

聚偏氟乙烯的分子运动

沈寿彭 吴林生 陈秉启 吴报铎

(中国科学院上海有机化学研究所)

摘 要

本文研究了聚偏氟乙烯 (PVDF) 的介电、动态力学, 热刺激电流和压电性能. 在 -150°C — 120°C 范围均观察到四个松弛转变过程, 并阐述了它们的机制.

在室温以上, 观察到二个松弛峰, 与大部分报道不同, 而与 Kakutani 的结果一致. 本文还观察到 d_{31} 与 ϵ_3' 成线性关系, 高温下的斜率大于低温的斜率, 可能是二种极化机构所致, 压电效应的起源与偶极子取向有关.

自 1969 年 Kawai^[1] 报道聚偏氟乙烯 (PVDF) 具有高的压电常数以来, 引起人们极大兴趣, 并进行大量研究^[2-5]. 我们研制的 PVDF 压电薄膜, 其压电“电压”常数 g_{31} 已经达到或超过 $170 \times 10^{-3} \text{Vm/N}$, 具有实用价值^[6]. 关于其压电效应的起因还了解不多^[4], 有人认为是电极注入的电荷产生极化引起压电效应^[7-11], 也有认为偶极子取向产生剩余极化引起压电效应^[12,13], 也有认为是二者的结合.

PVDF 的分子松弛机理用动态力学、介电、核磁共振等方法进行研究, 文献均有报道^[14-19]. 一般情况下, 在 -150 — 150°C 的温度范围内, PVDF 显示三个松弛转变峰: 即 50°C 附近的 α 峰, 由晶区分子运动引起; -35°C 附近的 β 峰, 由非晶区中链段的微布朗运动所引起; 以及 -80°C 附近的 γ 峰, 是由非晶区的局部分子运动所引起的^[16,17].

本文应用了介电、动态力学、热刺激电流和压电常数松弛谱等方法对悬浮聚合法合成的 PVDF 流涎薄膜进行了研究, 在 -150 — 150°C 范围内观察到 4 个松弛转变过程, 样品的分子量很高, 熔融指数为零.

实 验 部 分

将 PVDF 粉末溶于 DMA 中, 用流涎法制成薄膜, 在不同条件下处理, 制得各试样

表 1 PVDF 试样的制备

试 样	处 理 条 件
O-S	原始流涎薄膜, 厚度约 $100\mu\text{m}$.
S-S	O-S 薄膜在 120°C 单轴拉伸到原长 4 倍左右, 在 140°C 定形半小时.
P-S	S-S 薄膜在 90°C 恒温, 施加 700KV/cm 的电场, 极化半小时, 维持原电场冷却至室温, 然后除去电场.
Q-S	O-S 薄膜加热到 200°C , 迅速投入液氮中淬火.

(见表 1)。

用动态压电分析仪^[20]测定了 10Hz 下 -150—150℃ 范围内各样品的弹性模量 C' 、力学内耗 C'' 、介电常数 ϵ'_3 、介电损耗因子 ϵ''_3 、压电“应变”常数 d'_{31} 和压电“应变”常数复量的虚部 d''_{31} 的温度谱。采用热刺激电流测试仪和 TR-10C 型电桥测定消极化电流和介电损耗的温度谱。

结 果 和 讨 论

图 1 为试样在 10Hz 的条件下 ϵ'_3 和 ϵ''_3 随温度的变化。试样 O-S 和 S-S、P-S 分别在 -36.5℃ 和 -32℃ 时 ϵ'' 出现介电损耗峰, ϵ'_3 相应急剧上升, 这是 PVDF 的 β 松弛转变过程。S-S 和 P-S 样品介电损耗峰的温度位置比 O-S 试样稍高, 表明薄膜拉伸后分子链的相互作用增加^[17,19]。S-S 和 P-S 的 β 松弛峰高 $\epsilon''_{\max}$ 也比 O-S 试样有所增高, 这可能是拉伸使 PVDF 的非晶区分子链沿拉伸方向取向, 导致链段偶极间的摩擦增加。同时可以看出, S-S 和 P-S 试样在整个温度范围内 ϵ'_3 都有较高的数值。特别是在室温附近 S-S 和 P-S 的 ϵ'_3 比 O-S 试样增加了 40% 左右。我们从红外吸收光谱和 X-射线衍射图测量证明^[6], PVDF 薄膜经单轴拉伸 4 倍以上时, PVDF 晶体从 α 晶型转变为 β 晶型。

因此我们认为 S-S 和 P-S 样品表现出较高的 ϵ'_3 是由于拉伸的样品在晶区形成了 β 晶体, 在非晶区有部分取向分子形成平面锯齿构象的反式分子结构^[21], 它们具有较大的偶极取向极化, 因此增加了总的介电极化。

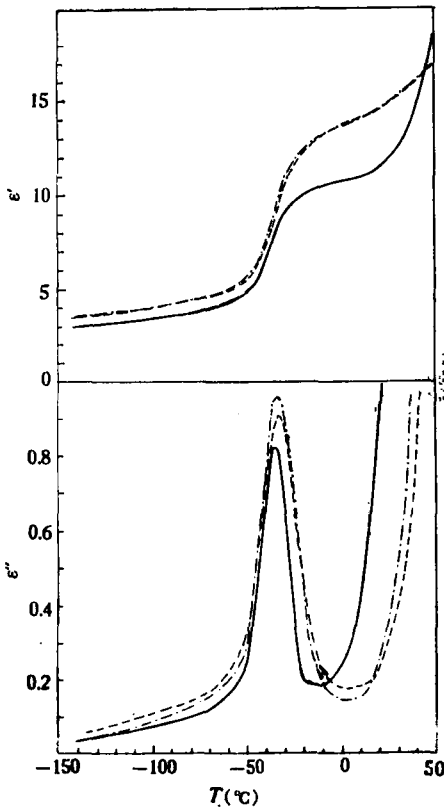


图 1 PVDF 原始膜、拉伸膜和极化膜介电常数 ϵ'_3 和 ϵ''_3 的温度谱
测试频率: 10Hz
—— 试样 O-S; ---- 试样 S-S - · - · 试样 P-S

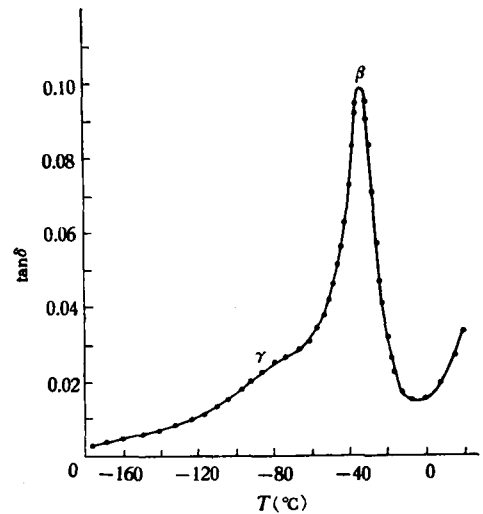


图 2 PVDF 的 O-S 薄膜的介电损耗 $\tan \delta$ 温度谱
测试频率: 30Hz

图 2 是用 TR-10C 音频电桥测得 O-S 薄膜在 30Hz 下的介电损耗角正切随温度的变化, 可以观察到在 -90°C 附近呈肩状曲线, 这是 PVDF 的 γ 松弛过程, 然而在动态压电分析仪的相应温区并未发现明显的转折 (见图 1), 这是该仪器测量 ϵ'_s 时受到灵敏度的限制。

溶液流涎的薄膜试样, 一般具有较大的离子电导^[22], 本文四个试样的 ϵ'_s 和 ϵ''_s 在室温以上时, 均因离子电导而迅速增加, 掩盖了高温区的介电偶极松弛过程。

图 3 为 O-S 和 S-S 样品的动态力学性能, C'' 在 $-150\sim 150^{\circ}\text{C}$ 范围内, 呈现 4 个内耗峰, 在 10Hz 条件下, 分别为 -90 、 -42.5 、 39 和 90°C 附近。在 -42.5°C 附近出现内耗峰时, 弹性模量 C' 迅速衰减, 表明是 β 松弛过程 (即 T_g 转变)。在 -90°C 附近, 力学内耗 C'' 出现肩状曲线 (与介电谱相似), 这是 γ 松弛过程。S-S 样品的 β 内耗峰温度位置移向较高温一侧 (约 -41°C 左右), 表明拉伸使分子的相互作用增加了。在整个温度范围内, S-S 试样的 C' 值比 O-S 试样高, 这是分子链沿拉伸方向取向, 因而贡献出较高的模量。然而温度高于 -40°C 时, O-S 和 S-S 样品的弹性模量 C' 渐趋接近, 说明温度超过 T_g 时, 高分子主链链段活动自由, 其运动已经很少受到整个分子链取向的影响。拉伸试样表现出较高的力学内耗, 表明分子取向增加了松弛子的摩擦。

在室温以上, 观察到 C'' 呈现两个交叠的松弛峰, 分别出现在 39°C 和 90°C 附近。图 4 表示 O-S 和 Q-S 样品的动态力学性能, 在 39°C 附近淬火试样 Q-S 的力学内耗峰比

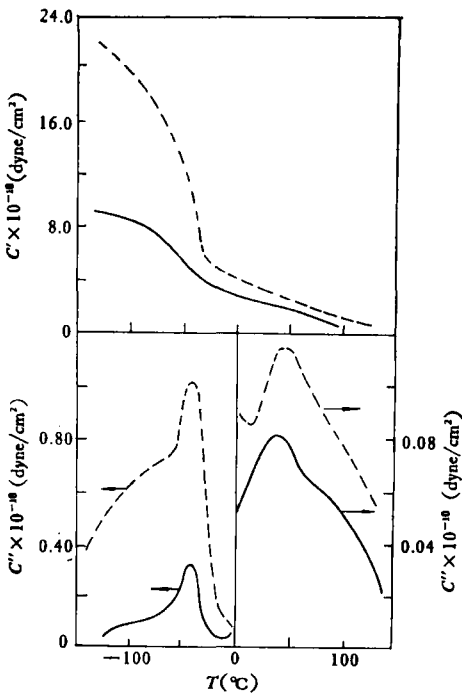


图 3 PVDF 薄膜 O-S 和 S-S 样品的
弹性常数 C' 和 C'' 的温度谱
测试频率: 10Hz
—— O-S 试样; ---- S-S 试样

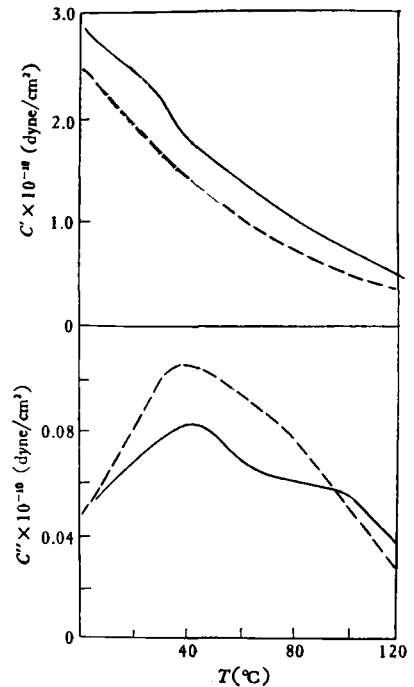


图 4 PVDF 薄膜的 O-S 和 Q-S 样品的
常数 C' 和 C'' 温度谱
测试频率: 10Hz
—— O-S 样品; ---- Q-S 样品

O-S 试样高, 而 90°C 附近的内耗峰却减小。表明 39°C 的松弛过程是由非晶区分子运动所贡献。 90°C 的松弛过程是由晶区分子所贡献, 这是 PVDF 的 α 松弛转变过程。

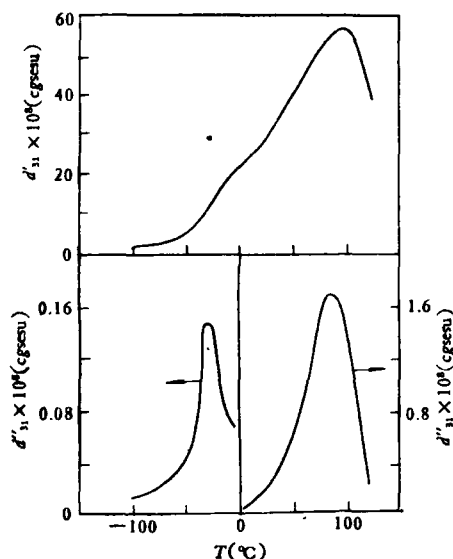


图5 PVDF 薄膜 P-S 样品的压电“应变”常数 d'_{31} 和 d''_{31} 的温度谱
测试频率: 10Hz

图5为 P-S 样品的压电“应变”常数 d'_{31} 在 10Hz 随温度的变化。 d'_{31} 随温度的升高而逐渐增加, 95°C 附近出现最高值, 超过 95°C 时 d'_{31} 迅速衰减, 样品开始退极化。压电“应变”常数复数的虚部 d''_{31} 在 -30°C 附近出现明显的峰, 同时 d'_{31} 相应变化也较快, 这对应于 PVDF 的 β 松弛过程。在 85°C 附近, d'_{31} 呈现明显的峰, d'_{31} 变化也较快, 这与 PVDF 的 α 松弛过程相对应。在 50°C 附近可以看到 d'_{31} 随温度的变化较缓慢, 在 $30-120^{\circ}\text{C}$ 之间 d'_{31} 峰形明显不对称, 低温端上升慢, 高温端下降快, 我们认为这是两个峰交叠的结果, 与动力学性能的结果相对应(参看图3)。

图6为 PVDF 的 S-S 薄膜的热刺激电流谱, 随温度的升高, 消极化电流 I 出现四个转变区, 相应于 -120 、 -35 、 60 、和 90°C , 与动力学和介电谱的结果是一致的。

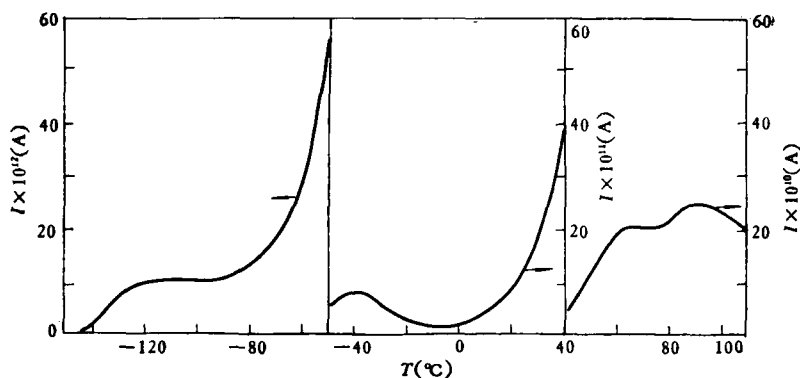


图6 PVDF 的 S-S 薄膜的热刺激电流谱极化电场 $E_p = 33\text{KV/cm}$; 极化温度 $T_p = 90^{\circ}\text{C}$; 极化时间 $t_p = 15\text{min}$; 升温速率 $\beta = 2.7^{\circ}\text{C/min}$

图7表示拉伸极化的 PVDF 压电膜在相同频率和温度下测得的 d'_{31} 和 ϵ'_3 值的作图, 可以见到在 $-100-33^{\circ}\text{C}$ 和 $0-44^{\circ}\text{C}$ 两区间内成线性依赖关系, 高温区的斜率比低温区约大 4.7 倍, 这可能是存在二个不同的极化机构。高于 44°C 时, 由于出现很大的离子电导, 影响 ϵ'_3 的精确测定。

高聚物的介电极化是电子极化、原子极化以及晶区和非晶区偶极取向极化的总和。高聚物的高介电常数主要是极性基团的偶极取向极化所贡献, PVDF 压电薄膜的压电常数

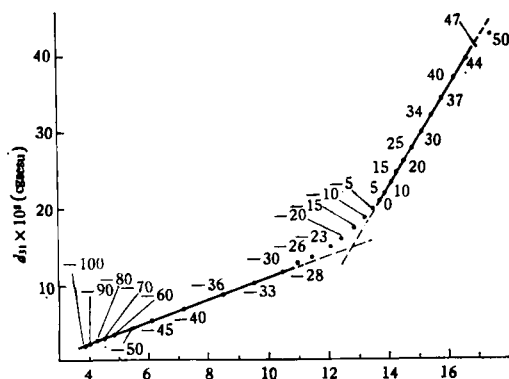


图7 PVDF 压电薄膜在不同温度下 d_{31} 与 ϵ' 的依赖关系。

测试频率: 10Hz

与介电常数的线性关系, 说明机械力产生的压电极化与电场力产生的介电极化具有对应的关系, 因此可以认为 PVDF 的压电效应和它的介电极化具有相同的机制, 即偶极取向极化的贡献。

致谢: PVDF 聚合物粉末原料由本所段友芦提供, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Kawai, H., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1969**, 8, 975.
- [2] Hayakawa, R., Wada, Y., *Adv. Polym. Sci.*, **1973**, 11, 1.
- [3] Murayama, N., Nakamura, K., Obara, H., Segawa, M., *Ultrasonics*, **1976**, 14, 15.
- [4] Лушечкин, Г. А., Джумабаев, Х. Д., *Пласт Массы*, **1977**, (10), 7.
- [5] 吴报铎、沈寿彭、吴林生、陈秉启, *物理*, **1981**, 10(6), 352.
- [6] 陈秉启、沈寿彭、吴林生、吴报铎, *有机化学*, **1983**, (3), 191.
- [7] Nakamura, K., Wada, Y., *J. Polym. Sci., A-2*, **1971**, 9, 161.
- [8] Ohigashi, H., *J. Appl. Phys.*, **1976**, 47, 949.
- [9] Pfister, G., Abkowitz, M., Crystal, G., *J. Appl. Phys.*, **1973**, 44, 2064.
- [10] Murayama, N., Oikawa, T., Nakamura, K., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1975**, 13, 1033.
- [11] Sussner, H., Dransfeld, K., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1978**, 16, 529.
- [12] Furukawa, T., Aiba, J., Fukada, E., *J. Appl. Phys.*, **1979**, 50, 3615.
- [13] Oshiki, M. and Fukada, E., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1976**, 15, 43.
- [14] Kalfoglou, N. K., Williams, H. L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1973**, 17, 3367.
- [15] Parry, E. J., Tabor, D., *Polymer*, **1973**, 14, 623.
- [16] Sasabe, H., Saito, S., Asahina, M., Kakutani, H., *J. Polym. Sci., A-2*, **1969**, 7, 1405.
- [17] Yano, S., *J. Polym. Sci., A-2*, **1970**, 8, 1057.
- [18] Kakutani, H., *J. Polym. Sci., A-2*, **1970**, 8, 1177.
- [19] McBrierty, V. J., Douglass, D. C., Weber, T. A., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1976**, 14, 1271.
- [20] Fukada, E., *Advan. Biophys.*, **1974**, 6, 121.
- [21] Кулешов, И. В., Ремезова, А. А., *ЖФХ*, **1979**, 53 (8), 1921.
- [22] Osaki, S., Ishida, Y., *Polymer J.*, **1980**, 12 (3), 171.

MOLECULAR MOTIONS IN PVDF

Shen Shoupeng, Wu Linsheng, Chen Bingqi and Wu Baozhu

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Molecular motions in PVDF were investigated by dielectric measurement, dynamic mechanical measurement, TSC and piezoelectricity. In the temperature range of -150 — 120°C , four relaxations were observed and their mechanisms were explained.

Our experimental results showed that there are 2 peaks above room temperature and are quite different from those reported in literatures but same as the results of Kakutani.

The relation between dielectric polarization and piezoelectric polarization was compared. The results indicated that d'_{31} increases linearly with ϵ'_3 .

The slop at high temperature is greater than that at low temperature. It indicates that the piezoelectricity may be originated from orientation of dipoles.