

研究简报

偏氟乙烯-四氟乙烯共聚物的热电性及热刺激电流的研究*

吴报铤 鲁玫丽 朱振豪

(中国科学院上海有机化学研究所)

偏氟乙烯-四氟乙烯共聚物 (F_{24}) 与偏氟乙烯 (PVDF) 都具有较高的热释电性^[1-4], 但 F_{24} 在一定组成范围内为 β 晶型, 不像 PVDF 那样需要经过拉伸, 所以制备热释电薄膜的工艺比较简单^[1-4]. 本文比较了在无机及有机引发剂体系中所合成的 F_{24} 的热释电性, 研究了不同极化方法对热循环曲线和热释电性的影响, 并测定了 F_{24} 的 TSC 谱, 由此观察了空间电荷的影响.

F_{24A} 是由体系 A (即以 $K_2S_2O_8$ 为引发剂) 得到的偏氟乙烯-四氟乙烯共聚物, $CF_2=CH_2$ 与 $CF_2=CF_2$ 的克分子百分比为 85:15. F_{24B} 是由体系 B (即以 IPP 为引发剂, 作比较用). 得到的偏氟乙烯-四氟乙烯共聚物, $CF_2=CH_2$ 与 $CF_2=CF_2$ 的克分子百分比为 86:14.

热释电系数的测量是用连续电荷积分法. 静电计与 X-Y 记录仪相接, 本文报道的热释电系数均为室温下测定的结果. TSC 测定范围为 25—170°C, 升温速度为 1.5°C/min.

1. 由体系 A 所得的 F_{24} 未经任何处理时, 其热循环曲线不闭合, 也几乎不显示热释电

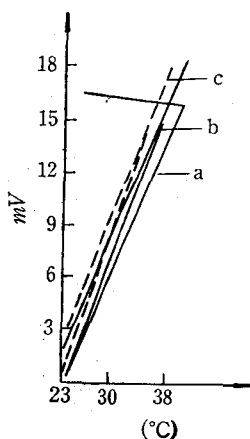


图1 热循环曲线的比较

- a. 体系 A 未经处理的 F_{24} 热循环曲线,
- b. 体系 A 经处理的 F_{24} 热循环曲线,
- c. 体系 B 未经处理的 F_{24} 热循环曲线.

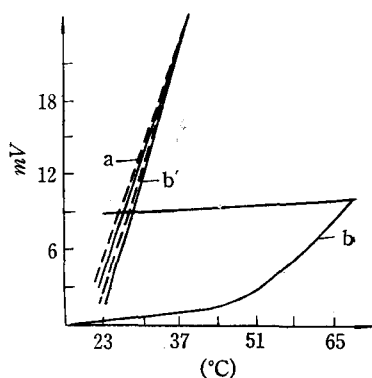


图2 热极化、电晕极化试样 F_{24A} 热循环曲线

- a. 热极化试样第一次热循环曲线,
- b. 电晕极化试样第一次热循环曲线,
- b'. 电晕极化试样第二次热循环曲线.

* 1983 年 9 月 26 日收到.

性,但经过一定处理后,其热循环曲线趋向闭合,热释电系数可达 $3.0-3.1 \text{ n.C/cm}^2 \cdot \text{K}$,与体系 B 所得到的 F_{24} 的热释电系数基本相同(图 1)。

将体系 A 经处理的 F_{24} 薄膜与体系 B 的 F_{24} 薄膜装配成热电检测器。结果表明,其信号及噪声电压比没有什么差异。热电探测率(D^*)也均在 $3-5 \times 10^7 \text{ cmHz}^{1/2} \text{ W}^{-1}$ (表 1)。

表 1 两种引发剂体系所得 F_{24} 共聚物的热电探测率 (D^*)

编号	体 系 A			编号	体 系 B		
	$D^*(10^7)$ $\text{cmHz}^{1/2} \text{ W}^{-1}$	信号电压 mV	噪声电压 mV		$D^*(10^7)$ $\text{cmHz}^{1/2} \text{ W}^{-1}$	信号电压 mV	噪声电压 mV
107	5.0	90	1.2	65	3.8	81	1.2
108	3.4	66	1.1	71	3.0	55	1.0
109	4.0	72	1.2	73	3.0	60	1.1
111	3.6	65	1.0	79	4.4	120	1.5
112	3.3	70	1.1	83	4.8	86	1.2

2. 观察了电晕极化 ($T_p = 60^\circ\text{C}$, $t_p = 30 \text{ min}$, $E_p = 1000 \text{ kv/cm}$) 和热极化 ($T_p = 60^\circ\text{C}$, $t_p = 30 \text{ min}$, $E_p = 1000 \text{ kv/cm}$) 对体系 A 的 F_{24A} 进行极化后的实验结果。如图 2b 所示,电晕极化的试样在第一次热循环中,热循环曲线不闭合,在 $40-70^\circ\text{C}$ 温度范围内,热电流急剧上升,在降温过程中电流不下降,而在第二次热循环中,可以观察到逆电流,此时热循环曲线闭合得很好。

热极化的试样则在第一次热循环中,就出现可逆热电流(图 2a)。两种不同极化方法的试样,在最佳极化条件 ($T_p = 60^\circ\text{C}$, $t_p = 30 \text{ min}$, $E_p = 1000 \text{ kv/cm}$) 下其热释电系数相同,均在 $3.0-3.1 \text{ n.c/cm} \cdot \text{K}$ 。

可以认为在电晕极化时,由于有空间电荷的注入,故在第一次热循环中有释放电荷的现象,当空间电荷释放后,第二次热循环曲线就是可逆的。热极化时,试样与空气隔绝,此时没有空间电荷注入,故第一次热循环曲线就是可逆而闭合的(图 2a)。再继续进行几次热循环,曲线仍闭合得很好。在热极化时,条件若选择得不合适,热循环曲线也可能不完全闭合,但这时再继续进行数次热循环,最后热循环曲线还是不能闭合(图 3)。可见两者的

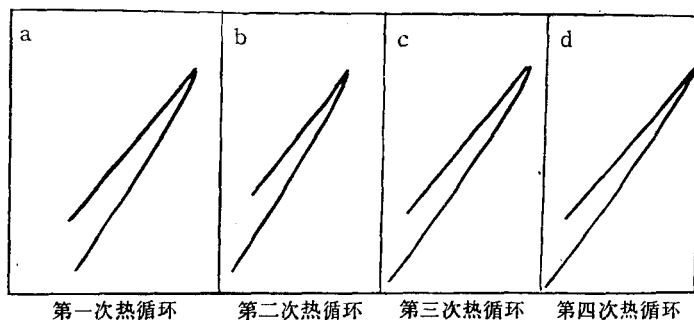


图 3 热极化不闭合试样的多次热循环图

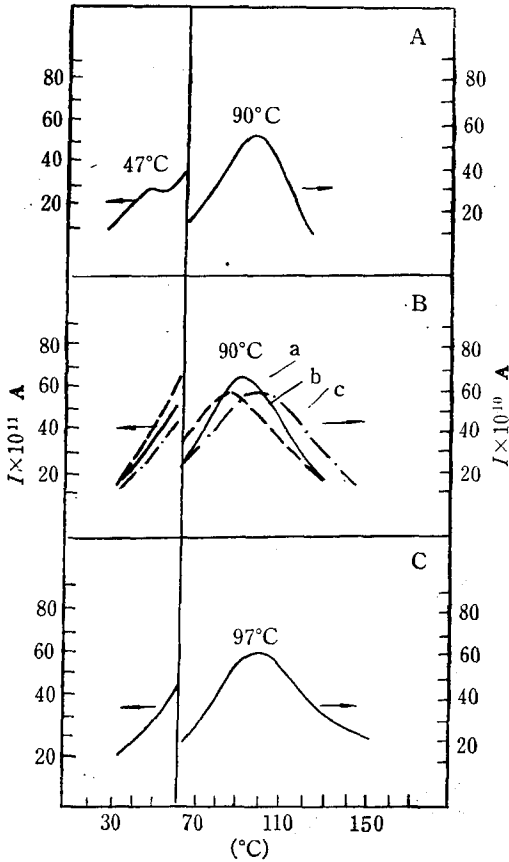


图4 电晕极化与热极化 F_{24A} 薄膜的 TSC 谱。

A. 电晕极化未经热处理的样品 B. 电晕极化后经热处理的样品 (a. 40°C, b. 50°C, c. 60°C, 均热处理 15 分钟) C. 热极化未经热处理的样品。

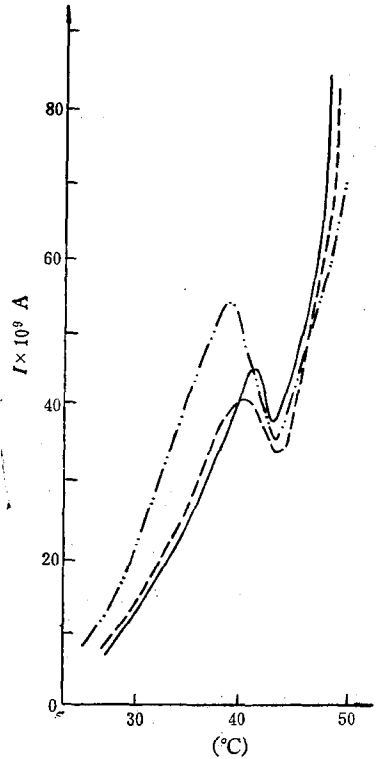


图5 不同金属电极的部分 TSC 谱

---金电极 —铜 -·-·-·铝

极化情况是不同的。

3. 为了进一步分析上述现象, 我们将电晕极化及热极化的试样 (F_{24A-1} 薄膜) 分别进行 TSC 的测定。由图 4 可见, 电晕极化的试样在 TSC 谱中室温以上出现 2 个峰, 第一个峰在 47°C, 第二个峰在 90°C 左右, 而热极化的试样只在 97°C 左右出现一个峰。

电晕极化试样经 40°C 热处理 15 分钟后, TSC 谱中的 47°C 峰即行消失, 在 50°C 或 60°C 处理 15 分钟后, 情况也相同。热处理后 90°C 的峰保持不变(图 4B)。此峰与动态力学, 介电松弛及压电松弛基本一致。热极化试样分别经 40°C, 50°C、60°C 处理后, 97°C 左右的峰均无变化(图 4C)。

通过 TSC 谱的进一步测定, 观察到电晕极化试样 F_{24A-2} 薄膜由空间电荷注入而引起的峰与金属电极材料有关, 随着不同金属材料功函数的增大, 峰的电流最大值 J_m 减小(图 5)这可能是由于功函数愈大, 空间电荷愈不易脱出所致, 此外, 还可看到 J_m 与极化电场成非线性关系。

以上两点可以认为是空间电荷峰的特征^[5]。所以 TSC 谱中处于较低温度的峰是由空

间电荷注入引起(图 4A)。

4. 当 F_{24A-1} 薄膜试样的热释电系数相同时, 热循环曲线闭合的程度有时不完全相同。

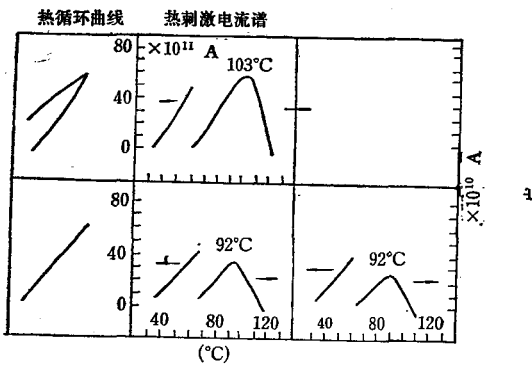


图 6 热极化热循环曲线开口与闭口样品的 TSC 谱
热释电系数 $1.6 \times 10^{-9} \text{C/cm}^2 \cdot \text{K}$

TSC 谱中的峰初步看来, 热循环曲线闭合较差者, 峰形较宽, 峰温略高(图 6)。

将 F_{24A-1} 进行热极化后, 在不同升温速率下, 测定了 TSC 谱。当升温速率稍快时, 峰温及峰值均稍高 ($1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, 峰温 91°C , 峰值 $58 \times 10^{-10} \text{A}$; $3.8^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, 峰温 101°C , 峰值 $80 \times 10^{-10} \text{A}$)。这可能是由于升温速率快时, 部分电荷来不及释放所致。

根据下式^[6], 我们计算了 E_m 及

$$\nu: E_m = T_m(1.92 \times 10^{-4} \log_{10}(\nu/B) + 3.2 \times 10^{-4}) - 0.15.$$

式中 E_m 为捕获深度 (trapdepth), ν 为频率因子, β 为升温速度。

$$E_m = 0.899 \text{eV}, \nu = 5.4 \times 10^{11}/\text{sec}.$$

致谢 本文中 F_{24B} 由周仁沫提供, 热电探测率由上海无线电六厂林木桐测定, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Baise, A. I., Lee, H., oh, B., Salomon, R. E., Labes, M. M., *Appl. Phys. Lett.*, 1975, 26, 428.
- [2] Stefanou, H., AD-A051743, AD-A083002.
- [3] Davis, G., Broadhurst, M., AD-A037606.
- [4] 吴报铤, 鲁致丽, 朱振豪, 周仁沫, 胡明慧, 《有机化学》, 1982, (6), 431.
- [5] Sussner, H., *Org. Coatings Plast. Chem.*, 1978, 38, 331.
- [6] Simons, J. G., Taylor, G. W., *Phys. Rev.* 1972, B5, 1620.

STUDY ON THERMAL STIMULATED CURRENT OF VINYLIDENEFLUORIDE-TETRAFLUOROETHYLENE COPOLYMERS

WU Baozhu, LU Meili and ZU Zhenhao

(Shanghai Institute of Organic Chemistry Academia Sinica, Shanghai)

ABSTRACT

The pyroelectric behaviour of VDF-TFE copolymers, obtained by using different initiators, were compared. The effects of corona polarization on the pyroelectricity were also investigated. Two current peaks were obtained in TSC curve from the corona discharged sample. The first peak in TSC curve is found to be mainly attributed to the depolarization current of the space charge.