

高温热处理对偏氟乙烯-四氟乙烯共聚物高次结构的影响*

闻建勋 吕伟慧** 胡玉华

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海)

关键词 偏氟乙烯-四氟乙烯共聚物、高次结构、力学松弛

聚偏氟乙烯 (PVDF) 及其一些共聚物, 例如偏氟乙烯-四氟乙烯共聚物 (PVDF/TFE) 经过处理后呈现较强的压电性^[1,2]. 许多研究表明它们是铁电聚合物, 而且压电活性与样品的高次结构有关^[3,5]. 松弛谱是研究结晶高聚物的高次结构的有力工具. 近来, Koizumi 等人报道了 PVDF/TFE 的热处理与松弛现象的关系^[6]. 本文作者也报道了单向拉伸的 PVDF/TFE 的铁电性及压电各向异性^[7]. Koizumi 等人报道了热处理对 PVDF/TFE 力学松弛的影响及铁电-顺电转变温度^[7]. 为了阐明分子链中头头结构对晶型转变的影响, 我们利用自己合成的 PVDF/TFE (CF_2CF_2 2.8mol%) 研究了 CF_2CF_2 对晶型转变的影响^[10].

本文报道的热处理方法与一般作法不同, 热处理温度远远高于结晶化温度, 仅在晶体熔点以下几度, 因而得到与一般热处理方法不同的结果.

1. 实验方法

样品 PVDF 是日本吴羽株式会社产品, PVDF/TFE (VDF 2.8mol%) 为本实验室合成, 用二甲基甲酰胺溶液流延成膜, 膜厚为 $10\mu\text{m}$ 左右^[10]. 样品的晶型与成膜温度有关, 可用红外光谱法确定. 高温处理是将样品夹在两片玻璃片中间, 在恒温烘箱中处理, 温度控制在 $\pm 1^\circ\text{C}$.

DSC 用国产 CDR-1, 升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$. 介电松弛及力学松弛用束洋精机的 Rheolo Graph-piezo, 测试频率为 10Hz , 升温速度 $3^\circ\text{C}/\text{min}$.

2. 结果与讨论

关于 PVDF 的分子运动速度谱中的几个峰, β 峰(归属于玻璃化转变), γ 峰(归属于非晶区短链段的运动)一般是无争议的, 而玻璃化温度之上的松弛现象的归属有争议. 从以下的讨论可知, 这些争议可从高次结构方面找到答案.

图 1 是不同晶型的 PVDF/TFE 力学松弛的温度谱. γ 晶型的样品有 4 种松弛过程, 以降温顺序分别记为 α_2 , α_1 , β 及 γ 峰. β , γ 峰都是非晶区的分子运动引起^[11]. β 松弛对应于玻璃化转变, 出现在 -40°C 左右, γ 峰出现在 -90°C 附近, 与非晶区的分子链局部模式的分子运动有关.

* 1989年2月4日收到;

** 现在上海有机氟研究所工作.

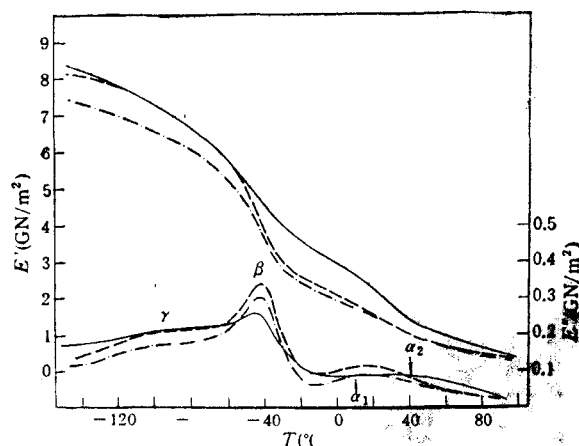
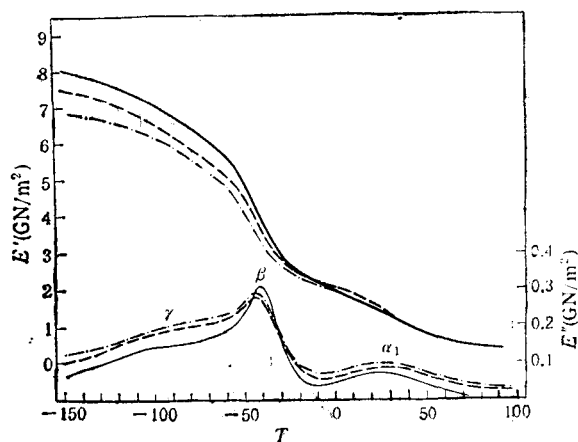


图1 三种 PVDF/TFE 样品的力学松弛谱

—PVDF/TFE γ 晶型原膜
 ---PVDF/TFE ($\alpha + \gamma$) 晶型原膜
 - · - - PVDF/TFE α 晶型原膜

几个样品的松弛过程的不同是 γ 晶型的样品出现了 α_1 及 α_2 两个松弛过程, 其温度位置分别为 10°C 及 40°C 。这个现象对 α 晶型^[11]及 β 晶型的样品^[7]均有报道, 但对于 γ 晶型尚属首次。图1中杨氏模量随温度变化是有一定规律的, γ 晶型的杨氏模量比 α 晶型的大, 混合晶体的恰好居于前两者之间。

图2 PVDF/TFE 各种 γ 晶型退火样品的力学松弛谱

— 162°C 下退火 24 小时
 --- 162°C 、 166°C 下各退火 24 小时
 - · - - 162°C 、 166°C 、 168°C 下各退火 24 小时

图2是不同热处理的 γ 晶型样品的力学松弛温度谱, 热处理温度仅低于相应的熔点约 3°C 。与图1不同, 这里仅出现3个松弛峰, 并不存在 α_1 与 α_2 之区别。用红外光谱证实热处理并未引起晶型变化。在玻璃化转变温度以下, 杨氏模量随温度的变化是有规律

的,随着退火处理条件加剧,杨氏模量变小。这个现象与一般退火方法得到的结果是不同的。用偏光显微镜及电子显微镜都没有观察到存在明显的球晶结构,从照片上也无法看出热处理的影响。在扫描电镜照片上仅观察到紧密堆砌的球状结构(图3)。DSC 的测定也说明 PVDF/TFE 在热处理后,晶型没有发生变化(图4)。图4中熔点随热处理稍有升高并且吸热峰变窄,说明一方面晶体变得更规则,另一方面有一部分熔点低的微晶被消除。由于后者数量较多,致使结晶度难以提高,而且 γ 晶型的 $T_3GT_3\bar{G}$ 分子构象变得更规则^[12]。

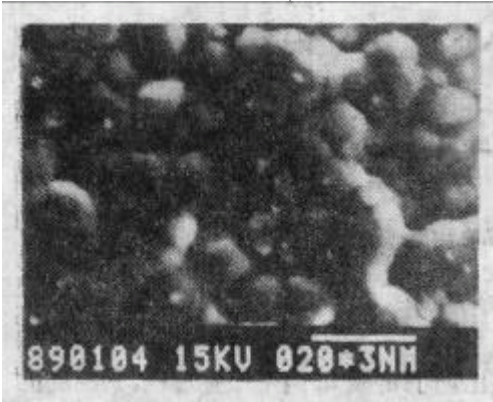


图3 PVDF/TFE (CF₂CF₂, 2.8mol%) 的薄膜表面的扫描电镜照片
 γ 晶型退火条件为 162℃、166℃ 及 168℃ 下各退火 24 小时

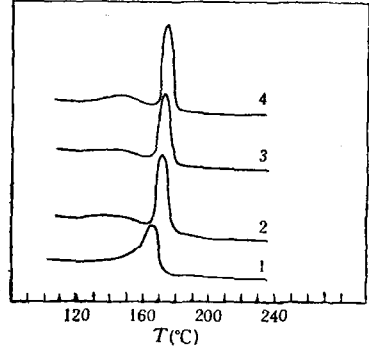


图4 γ 晶型 PVDF/TFE 膜退火后的 DSC 图谱

1. γ 原膜 2. 162℃退火 24 小时
3. 162℃、66℃ 各退火 24 小时
4. 162℃、166℃、168℃ 分别退火 24 小时。

γ 晶体在未退火的样品中有 2 个 α 松弛过程(图 1)而在退火的样品中只出现 1 个松弛峰(图 2),这种与热处理有关的现象, Koizumi 等人对 β 晶型的 PVDF/TFE 也观测到了^[7]。他们发现淬火的 PVDF/TFE 有 2 个 α 过程,而缓慢退火的样品只有一个 α

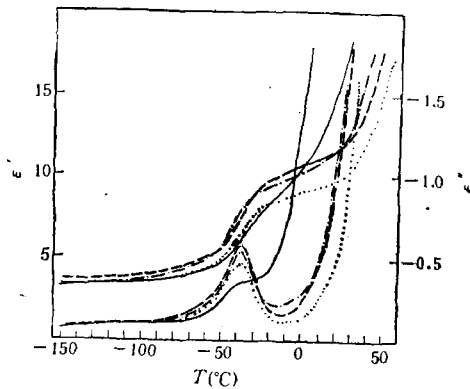


图5 PVDF/TFE γ 晶型退火样品的介电松弛

- γ 晶型原膜 ——162℃下退火 24 小时 -.-.-162℃、166℃ 下各退火 24 小时 162℃、166℃、168℃ 下各退火 24 小时

过程,并且认为高温侧的 α 过程与非晶区有关,而低温侧的与晶区有关。

图5是退火的 γ 晶型的样品的介电松弛温度谱,同样可以说明在高温处理后高次结构的变化。 -38°C 出现的介电损耗峰对应于玻璃化转变,此时介电常数迅速增加。未退火的样品的介电损耗峰最低,而且在玻璃化温度以上迅速增加,这说明由于流延成膜的温度低,形成大量结晶中心,形成大量很不规则的晶体,它们象交联点一样大量存在,不仅使杨氏模量大大增高(见图1及图2),同时由于晶体与非晶体的界面大大增加,从而陷获大量的空间电荷,空间电荷的极化现象使介电损耗在玻璃化温度以上增加很快。而在熔点以下仅几度的温度长时间热处理,使大量的不完整的晶体被消除掉,空间电荷陷获的区域大大减少,在高温区域,介电损耗也明显减少。

图6是 γ 晶型的PVDF力学松弛谱,未经高温热处理的 γ 晶型有4个松弛峰,以降温度顺序分别为 α_2 ($\sim 85^{\circ}\text{C}$), α_1 (40°C) β (-45°C)及 γ 峰(-90°C)。此结果十分类似于Lovinger关于 α 晶型的工作^[11]。

α_1 及 α_2 松弛过程在未退火的PVDF及PVDF/TFE中都出现了,区别是在PVDF中温度位置要高得多。另外,由于高温热处理,杨氏模量大大下降。杨氏模量因高温热处理大大下降似乎与一般的规律相矛盾,然而这可用特殊的高温热处理条件来解释。在 80°C 时生成大量的结晶中心,从而形成大量的小球晶及不完整的微晶。图7是PVDF γ 晶型的球晶照片。在 174°C ,经过25小时热处理,未发现球晶的形态有什么变化,说明这一热处理过程中主要发生的是不规则微晶的消除,致使杨氏模量明显下降。

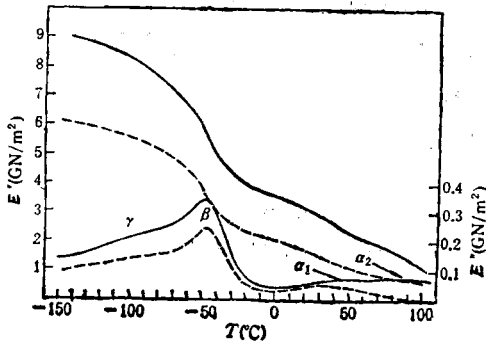


图6 γ 晶型PVDF的力学松弛谱

——PVDF γ 晶型原膜
-----在 178°C 下退火25小时

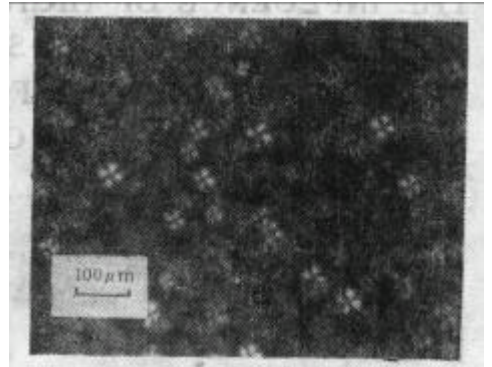


图7 聚偏氟乙烯 γ 晶型的偏光显微镜照片 DMF成膜温度 80°C

本文主要研究PVDF及PVDF/TFE的 γ 晶型的样品高次结构与高温热处理的关系,从中可以得到二个结论:

(1) PVDF的 α 松弛是一个还是二个过程,原因在于高次结构的状态,这个现象不仅可以出现在 α , β 晶型之中,也可出现在 γ 晶型的样品中。在接近熔点的高温热处理时,由于大量的不规则的微晶被消除, α 松弛过程由二个峰变为一个峰。这一争论的产生是由于很多研究者的样品高次结构的不同。

(2) 热处理与杨氏模量的关系。在接近熔点的温度长时间热处理时, γ 晶型的PVDF与PVDF/TFE的杨氏模量明显下降,这与一般的规律恰恰相反,其原因也在于

高次结构。在熔点附近长时间加热是一个十分特殊的条件,此时发生两个过程,一是晶体规则化,另一个是很不规则的微晶被消除,由于后者居主导,自然引起杨氏模量明显下降。

致谢 本工作受到国家自然科学基金会的支持,特表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Kawai, H., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1969, 8, 976
- [2] Kepler, R. P., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1979, 29.
- [3] Hicks, J. C., Jones, T. E. and Logan, J. C., *J. Appl. Phys.*, 1978, 49, 6093.
- [4] Stefanou, H., *J. Appl. Phys.*, 1979, 50, 1486.
- [5] Wen, J. X., *Polym. J.*, 1985, 17, 399.
- [6] Koizumi, N., Haikawa, H. and Habuka, H., *Ferroelectrics*, 1984, 57, 99.
- [7] Murata, Y. and Koizumi, N., *Polym. J.*, 1985, 17, 1071.
- [8] Hasegawa, R., Kobayashi, M. and Tadokoro, H., *Polym. J.*, 1972, 3, 591.
- [9] Chen, L. T. and Frank, C. W., *Ferroelectrics* 1984, 57, 51.
- [10] 闻建勋,吕伟慧,高分子科学材料与工程,1988年第4期.
- [11] Lovinger, A. T. and Wang, T. T., *Polymer*, 1979, 20, 725.
- [12] Takahashi, Y., Matsubara, Y. and Tadokoro, H., *Macromolecules*, 1982, 15, 334.

THE INFLUENCE OF HIGH TEMPERATURE ANNEALING ON THE HIGHER ORDER STRUCTURE IN A COPOLYMER OF VINYLIDENE FLUORIDE AND TETRAFLU- OROETHYLENE

WEN Jianxun, LÜ Weihui and HU Yuhua

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Shanghai)

ABSTRACT

The effect of high temperature annealing on the higher order structure of a copolymer of vinylidene fluoride and tetrafluoroethylene (TFE 2.8 mol%) has been studied by various method, primarily dynamic mechanical, by also dielectric and microscpic. The controversy on the origin of α relaxations is discussed from the point of view of higher order structure studies.

Key words copolymer of vinylidene fluoride and tetrafluoro ethylene, higher order structure, mechanical relaxation