

· 研究简报 ·

聚甲基丙烯酸甲酯的分子构型对淬火过程中 聚偏氟乙烯(PVF₂) β 相生成的影响*

陈 晔 杨 德才

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放实验室, 长春, 邮政编码: 130022)

关键词 聚甲基丙烯酸甲酯、聚偏氟乙烯、共混物、分子构型

聚偏氟乙烯(PVF₂)是一种半结晶聚合物, 它至少存在 α 、 β 、 γ 和 δ 四种晶相结构。其中 β 相由于其与 PVF₂ 的压电性和热电性直接相关而引起人们的广泛关注^[1,2]。在以前的工作中^[3], 我们研究了超速淬火对 PVF₂ 晶相结构的影响。本工作用傅里叶变换红外光谱(FTIR)技术研究了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)分子构型对淬火过程中 PVF₂ β 相生成温度的影响。

实验中所用 PVF₂ 和间同立构聚甲基丙烯酸甲酯(s-PMMA)为 Polysciences 公司提供, PVF₂ 分子量为 5×10^5 , s-PMMA 分子量为 1×10^5 。无规立构聚甲基丙烯酸甲酯(a-PMMA)为杜邦公司提供, $M_n = 2.2 \times 10^5$ 。

将 PVF₂/PMMA = 70/30 共混物溶解在共溶剂二甲基甲酰胺中, 浓度为 1.5%。将该溶液浇铸在加热的玻璃板上, 温度为 120℃。待溶剂挥发后得到均匀的 PVF₂/PMMA 共混物薄膜。将此薄膜载到薄云母片上在 220℃ 烘箱中充分熔融后, 迅速淬火到不同温度的介质中(水、甘油), 温度范围为 30—120℃。然后将其置于 120℃ 恒温箱中, 退火 24 小时。退火后的样品用于红外光谱分析。实验中所用的红外光谱仪为 Digilab FTS-20E 型。

淬火温度对 PVF₂ 的晶相结构有重要影响。PVF₂ 熔体在较低温度下淬火生成 β 相结晶^[1-3], 临界淬火温度约为 30℃。淬火温度提高时(70—150℃)则生成 α 相结晶。这表明 PVF₂ β 相结晶的成核温度明显低于 α 相。PMMA 的加入对 PVF₂ 的晶相结构有一定影响。图 1 是 PVF₂/a-PMMA = 70/30 共混物薄膜在不同温度下淬火并经 120℃ 退火的 FTIR 谱图。PVF₂ 振动带的强度强烈地依赖于淬火温度。当淬火温度低于 45℃ 时, PVF₂ 主要呈现 β 相结晶的特征, 位于 470、510、840 和 1280 cm⁻¹^[4,5] 的 β 相谱带(图中虚线箭头所示)较强, 而代表 α 相的 530、615、765、795、855、975、1214 和 1383 cm⁻¹ 振动带几乎完全消失。随着淬火温度的提高, β 相振动带的强度逐渐减弱, 而 α 相振动带的强度明显增强(图中实线箭头所示)。当淬火温度高于 70℃ 时, 则谱图主要反映了 α 相的特征。我们把生成 β 相 PVF₂ 的最高淬火温度称为该相的临界淬火温度。PVF₂/a-PMMA = 70/30 共混物薄膜 β 相的临界淬火温度约为 45℃。与纯 PVF₂ 相比^[3], 加入 a-PMMA 后,

* 1990 年 6 月 16 日收到; 国家自然科学基金资助课题

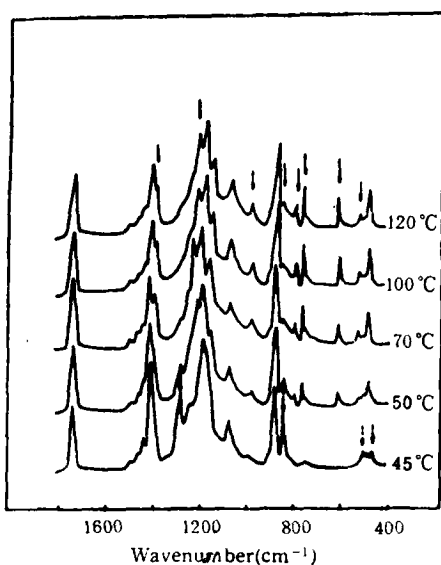


图1 PVF₂/s-PMMA = 70/30 共混物薄膜在不同温度淬火并经 120℃ 退火 (24h) 的 FTIR 谱图

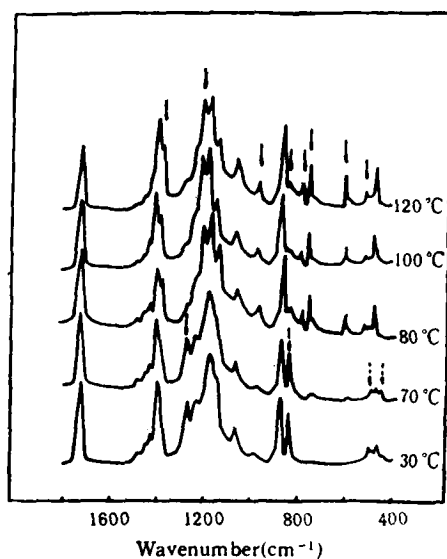


图2 PVF₂/s-PMMA = 70/30 共混物薄膜在不同温度淬火并经120℃退火 (24h) 的 FTIR 谱图

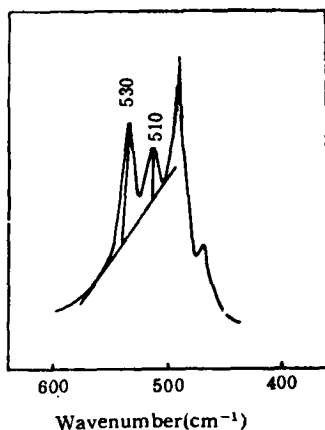


图3 PVF₂/s-PMMA=70/30 共混物薄膜在 80℃ 下淬火 并经 120℃ 退火 (24h) 的 FTIR 谱图(波数为 400—600cm⁻¹)

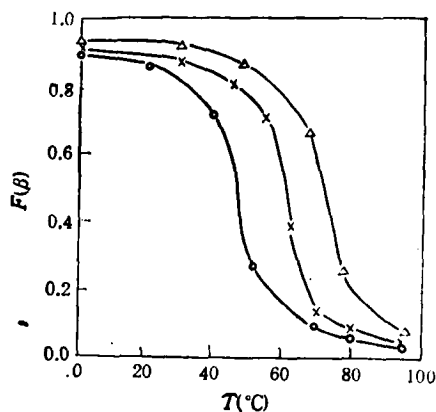


图4 PVF₂ 及 PVF₂/PMMA = 70/30 共混物薄膜 β 相相对含量与淬火温度的关系 (○) PVF₂, (×)PVF₂/s-PMMA, (Δ) PVF₂/s-PMMA

临界淬火温度约提高 15℃。

图2为 PVF₂/s-PMMA=70/30 共混物薄膜经不同温度淬火和 120℃ 退火的 FTIR 谱图。由图可见, s-PMMA 的存在,使 PVF₂ β 相生成的临界淬火温度显著升高(约为 70℃),较纯 PVF₂ 的临界淬火温度约提高 40℃。

图1和图2表明,共混物中 PVF₂ 的 β 相和 α 相结晶的含量强烈地依赖于淬火温度。 β 相结晶的相对量 $F(\beta)$,即 β 相结晶相对于结晶总量(α 相和 β 相结晶之和)之比,可通过方程 $F(\beta) = D_{510}/(D_{510} + 0.81D_{530})$ 进行计算^[2,6],方程中 D_{510} 和 D_{530} 分别为

β 相 510 振动带和 α 相 530 振动带的吸收强度(图 3)。计算所得的纯 PVF₂ 和 PVF₂/PMMA 共混物中 β 相结晶的相对量 $F(\beta)$ 对淬火温度的依赖关系示于图 4。结果清楚表明, PVF₂, PVF₂/PMMA 共混物在较低温度下淬火均能生成 β 相结晶, 其相对含量高达 90% 以上。PVF₂ 中加入 PMMA 后, 特别是 s-PMMA 的加入, 致使 β 相生成的临界淬火温度明显提高(较纯 PVF₂ 约提高 40℃)。这反映了 PMMA 分子构型对淬火过程中 PVF₂ β 相结晶有重要影响。

纯 PVF₂ 由熔体生成 β 相结晶的临界淬火温度较低($\leq 30^\circ\text{C}$), 说明 PVF₂ 分子稳定的 (TT)_n 构象只能在较低温度下形成。淬火温度较高, 即使能够形成反式的 (TT)_n 构象, 但也不能稳定下来构成 β 相的成核部位。加入一定量 PMMA 后, 由于 PMMA 分子的羰基与 PVF₂ 的 CH₂ 基形成较强的氢键^[7-9], 这种氢键作用不但能够促进淬火过程中 PVF₂ 分子 (TT)_n 构象的生成, 而且能使已生成的 (TT)_n 构象在较高温度下稳定下来, 构成 β 相的成核部位, 致使 PVF₂ 的临界淬火温度提高。特别是 s-PMMA 的加入, 由于 s-PMMA 主要采取全反式构象, 且规则的反式构象序列长度较长(16—20 个主碳链键), 使得这种氢键作用大大加强, 从而导致 PVF₂ 的临界淬火温度高达 70℃。a-PMMA 分子由于采取 TG 相间的构象, 与 PVF₂ 的 CH₂ 基形成的氢键数目较少, 作用较弱, 结果对 PVF₂ 临界淬火温度的影响相对较弱。

参 考 文 献

- [1] Hsu, C. C., Geil, H. P., *Polymer Communications.*, 1986, 27, 105—108
- [2] Oka, Y., Koizumi, N., *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 1985, 63, 192—206
- [3] Yang, D. C., Chen, Y., *J. Mater. Sci. Lett.*, 1987, 6, 599—603
- [4] Cortili, G., Zerbi, G., *Spectrochim. Acta.*, 1967, 23A, 2216—2218
- [5] Kobayashi, M., Tashiro, K., Tadokoro, H., *Macromolecules*, 1975, 8, 158—171
- [6] Osaki, S., Ishida, A., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn.*, 1975, 13, 1071—1083
- [7] Leonard, C., Halary, J. L., Monnerie, L., *Polymer.*, 1985, 26, 1507—1513
- [8] Leonard, C., Halary, J. L., Monnerie, L., *Macromolecules.*, 1988, 21, 2988—2994
- [9] Sundarajan, P. R., Flory, P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 5025—5031

EFFECT OF TACTICITY OF PMMA ON β PHASE FORMATION OF PVF₂ DURING QUENCHING PROCESS

CHEN Ye, YANG Decai

(Polymer Physics Laboratory Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, Post code: 130022)

ABSTRACT

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) has been used to study the effect of tacticity of PMMA on β -phase formation of poly (vinylidene fluoride) (PVF₂) during quenching process. For pure PVF₂, quenching at lower temperature results in formation of β -phase crystallites. The critical quenching temperature for β -phase formation is about 30°C. Adding a given amount of PMMA (30%), especially syndiotactic PMMA (s-PMMA), into PVF₂ results in increase of the critical quenching temperature upto 70°C. This is due to the interaction of hydrogen bonding between the molecules of PVF₂ and PMMA, which stabilizes the TTT conformation of PVF₂ and forms the nucleation sites of the β -phase at higher temperature.

Key words PMMA, PVF₂, Blends, Tacticity