

偏氟乙烯/三氟乙烯铁电共聚物的 非晶介电弛豫

张兴元

中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥 230026

古川猛夫

理化学研究所, 日本 351-01

1992年9月8日收到

用溶液成膜、液氮淬火、熔融慢冷和热处理4种方法制得不同结晶度的 VDF/TrFE 共聚物试样. 在已改进的介电弛豫谱仪(精度由原来的1%提高到2%)上测得复数介电常数. 从结晶度为20%的淬火试样室温以下的介电频率谱中发现了非晶介电弛豫, 并由此得到了玻璃化温度与共聚物组分含量的关系.

PACC: 7740; 6470P; 8120S

一、引 言

自70年代末聚偏氟乙烯(PVDF)和偏氟乙烯/三氟乙烯(VDF/TrFE)系列共聚物的铁电性质被发现以来, 围绕铁电相变进行了许多有关介电弛豫的研究, 但主要都集中在研究晶区的介电弛豫和详细阐述铁电相变时分子运动的动力学因素^[1-5]. 由于仪器精度和试样制备等条件的限制, 非晶区的介电弛豫低温下受到晶区弛豫的掩盖, 所以尽管对熔点 T_m 、居里点 T_c 都有明确的结论^[6], 但对涉及非晶区弛豫运动的玻璃化温度 T_g , 在介电弛豫研究中一直模糊不清. 本工作改进了介电弛豫的测试系统, 提高了低温低频下的测试精度, 并用液氮淬火的方法制得较低结晶度的试样, 从而发现了低温下介电弛豫频率谱中的非晶弛豫峰, 由此用介电弛豫方法得到了 VDF/TrFE 系列共聚物的 T_g .

二、实验部分

1. 试样制备

原始 VDF/TrFE 系列共聚物的粉末试样(摩尔百分含量分别为: 13/87, 37/63, 52/48, 65/35, 69/31, 73/27, 79/21)、聚三氟乙烯(PTFE)和聚偏氟乙烯膜试样分别由日本 Daikin 和 Kureha 公司提供. 对粉末试样分别用4种方法制成结晶度不同的膜试样: (1)溶液成膜 用甲乙酮制成浓度为5%的熔液, 室温下控制溶剂蒸发速度, 制得厚度约为30 μ m的透明膜试样; (2)热处理 将熔液成膜试样在140 $^{\circ}$ C真空热处理2h; (3)液氮淬火将溶液成膜试样在180 $^{\circ}$ C充分熔融后迅速于液氮中淬火; (4)熔融慢冷 从充分熔融状态以0.5 $^{\circ}$ C/min的速率慢慢冷却至室温. 用 Cauchy 函数对试样的 X 射线衍射图拟合, 得到结晶度 X_c ^[7]. 淬火试样的 X_c 为20%, 溶液成膜的 X_c 为30%, 而慢冷和热处理的 X_c 通常达

(70—80)%。

2. 测试系统

为满足低温低频下的测试需要,对原已商品化的粘弹、压电、介电联用谱仪^[8]的控温、样品池以及软件部分进行了改进,使仪器精度从1%提高到2%。测试系统的原理为:从石英振荡器得到的具有一定频率、一定相位的正弦波电压,经过分频、混频后加到样品上。电压和电荷响应由同样的时钟控制,经电荷放大器后同时被调制成脉冲信号,并通过多路混频器和 A/D 转换器储存于计算机中。依靠 Fourier 变换技术,并用同样的时钟控制波的合成和脉冲调制,得到复数性质的数值,通过打印机或绘图仪输出。

试样经双面真空镀金作电极(电极面积为 2.8cm^2),在上述测试系统测得不同温度下的复数介电常数 $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$, 测试频率为 $10^{-2} - 10^4\text{Hz}$ 。 $10^5 - 10^9\text{Hz}$ 范围的数据在美国贝尔实验室测得。

三、结果与讨论

图1为热处理 VDF(65)/TrFE(35)试样从接近熔点的 140°C 开始温度逐渐下降到 -100°C 时在 $10^{-3} - 10^9\text{Hz}$ 范围内的介电弛豫频率谱。在 $140 - 70^\circ\text{C}$ 的顺电相,随温度降低,弛豫强度连续增加,弛豫频率却不断减小;在 $70 - 50^\circ\text{C}$ 范围发生了顺电-铁电相转变。温度继续降低时,弛豫强度迅速减小。从图1的虚部可见,在顺电、铁电相始终只有一个 ϵ'' 弛豫峰。随温度降低,此峰一直向低频方向移动。室温以下此峰高度迅速减小,并变得越来越宽。在顺电相此峰属于结晶区域的分子运动。室温以下,结晶运动基本被冻结,但此峰却一直存在直至 -100°C 以下。

不同频率下的温度谱(图2)显示,介电损耗(ϵ'')温度谱的形状随着频率的增大发生了很大的变化。这种理象不符合时温等效原理,不能单纯用时间温度换算规律来重现这种温度谱的频率依赖性。因此虽然很多人用介电弛豫方法研究 VDF 系列共聚物,得到了不少温度谱,也观察到了这一较大的介电损耗峰,但由于不符合时温等效原理,所以也就没有充分理由认为此峰为对应非晶弛豫的玻璃化转变峰。

当我们测试淬火试样的频率弛豫谱时,发现了一个新的弛豫峰。图3示出淬火试样在 $-10 - -35^\circ\text{C}$ 的频率谱。从顺电相随温度降低向低频区域移来的弛豫峰在低温下逐渐变宽,并分为两个峰,在 -25°C 时最为明显。其中低频区的峰(β 峰)随温度降低迅速向低频移动,高频区的峰(γ 峰)则移动缓慢。

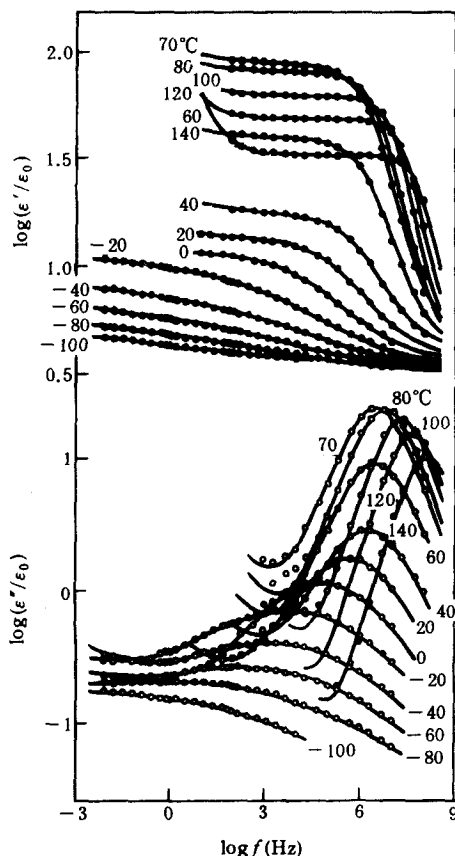


图1 热处理 VDF(65)/TrFE(35)试样降温过程的介电弛豫频率谱

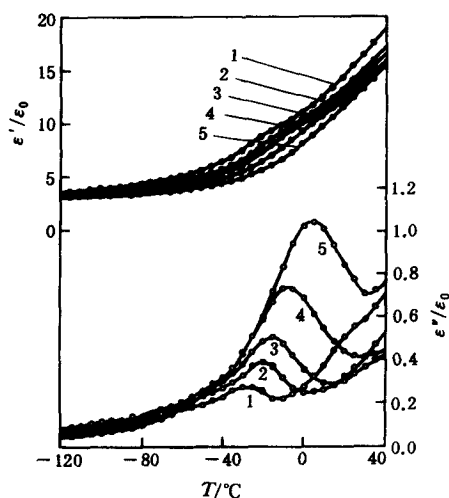


图2 热处理 VDF(65)/TrFE(35)不同频率下的介电温度谱

曲线1, $f=0.13\text{Hz}$; 曲线2, $f=13\text{Hz}$; 曲线3, $f=104\text{Hz}$; 曲线4, $f=1300\text{Hz}$; 曲线5, $f=10400\text{Hz}$

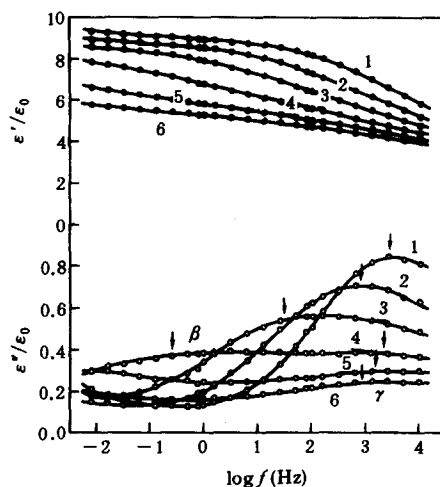


图3 VDF(65)/TrFE(35)淬火试样-10—
-35°C的介电弛豫频率谱

曲线1, -10°C; 曲线2, -15°C; 曲线3, -20°C;
曲线4, -25°C; 曲线5, -30°C; 曲线6, -35°C

为了将 β, γ 弛豫峰从介电频率谱中分离并去除直流电导的影响, 利用弛豫时间分布的经验公式^[9]

$$\epsilon^*(i\omega) = \epsilon(\infty) + \frac{\Delta\epsilon}{1 + (i\omega\tau)^b} + \frac{\sigma}{(i\omega)^c}, \quad (1)$$

用计算机产生模拟弛豫谱, 从而对实测的频率谱进行分峰拟合. 式中 $\epsilon(\infty)$ 为瞬时介电常数; $\Delta\epsilon$ 为弛豫强度; τ 为弛豫时间; ω 为角频率; b, c 分别表示弛豫时间和直流电导的参数.

改变参数 $\epsilon(\infty), \Delta\epsilon, \tau, \sigma, b, c$ 值, 使 β 和 γ 弛豫峰叠合的模拟曲线与观察到的 ϵ', ϵ'' 曲线重合, 由此得到 β, γ 弛豫的弛豫时间 τ (或弛豫频率 f_m) 和弛豫强度 $\Delta\epsilon$.

弛豫频率的温度特性如图4所示. 用 WLF 方程^[10]对 β 弛豫拟合计算, 发现都符合 WLF 规律, 说明 β 弛豫代表非晶区域分子链段的介电弛豫.

由图4可见, 随着 TrFE 含量的增加, 也即 VDF 含量的减少, VDF/TrFE 系列共聚物的非晶弛豫向高温移动, 玻璃化温度升高, 到均聚物 PTrFE 为其极限位置. 在 PTrFE 与 PVDF 曲线中间, 共聚物的非晶弛豫随组分含量改变呈规律性变化.

用 WLF 方程 ($c_1=8.86, c_2=101.6$) 拟合这些曲线, 得到 VDF/TrFE 系列共聚物的玻璃化温度如图5所示. 图中曲线 a 是从 104 Hz, 以 2°C/min 升温速率的温度谱所得, 曲线 b 是从频率谱中的非晶弛豫峰经 WLF 方程拟合后得到的结果, 相当于频率和升温速率都为零时的 T_g . 两条曲线的形状相同, $f=0\text{Hz}$ 的曲线相当于将 104 Hz 的曲线向下平行移动而得. 这也说明随频率升高, T_g 相应增大.

图5表明, VDF 含量在 50% 以下和 80% 以上时, 共聚物的 T_g 变化和 VDF 含量的关系不大, 分别接近于 PTrFE 和 PVDF 的 T_g . VDF 含量在 (50—80)% 之间时, 随 VDF 含量的增加, T_g 迅速变低. 我们知道, 当 VDF 含量小于 50% 和大于 80% 时, 共聚物的铁电性明

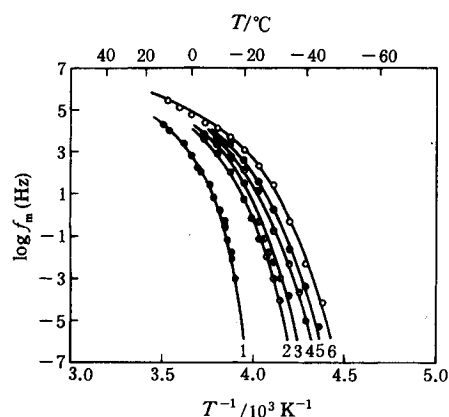


图4 VDF/TrFE 共聚物在玻璃化转变区的弛豫图

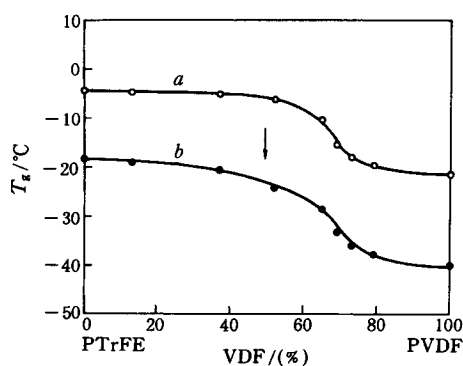


图5 玻璃化温度与共聚物组分含量的关系
a 为 $f=104\text{Hz}$; b 为 $f=0\text{Hz}$

显减弱. 当 VDF 含量小于 50% 时, 居里点 T_c 也与 VDF 含量关系不大. VDF 含量在 (50—80)% 之间时, T_c 与 VDF 含量有强烈的依赖关系. 这说明 VDF 的含量在 (50—80)% 之间变化时, 强烈地影响着晶区分子运动的铁电性质, 而铁电性质的变化又直接影响到反映非晶区弛豫的 T_g 的变化.

由图 5 可见, 用介电弛豫方法得到的 PTTrFE 的 T_g 为 -18°C 而不是文献中报道的 32°C [11].

玻璃化转变是一动力学过程, 与测试手段、测试条件关系很大, 用不同方法得到的值不尽相同. 但实际上不论用什么方法测得 T_g , 都有频率、升温或降温速率的依赖性问题. 这里用介电弛豫方法得到的相当于频率和升温速率都为零的 T_g , 消除了动力学过程的干扰因素, 因而更符合玻璃化转变温度的定义.

- [1] T. Furukawa and G. E. Johnson, *J. Appl. Phys.*, **52**(1981), 940.
- [2] M. Ohuchi, A. Chiba, M. Date and T. Furukawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**(1983), 1267.
- [3] T. Furukawa, M. Ohuchi, A. Chiba and M. Date, *Macromolecules*, **17**(1984), 1384.
- [4] N. Koizumi, N. Haikawa and H. Habuka, *Ferroelectrics*, **57**(1984), 99.
- [5] G. A. Samara, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **27**(1989), 39.
- [6] 古川猛夫, 高分子, **36**(1987), 868.
- [7] Y. Tajitsu, H. Ogura, A. Chiba and T. Furukawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**(1987), 554.
- [8] T. Furukawa, M. Date, K. Ishida and Y. Ikeda, *Rev. Sci. Instrum.*, **57**(1986), 285.
- [9] T. Furukawa, M. Date, K. Nakajima and I. Seo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(1988), 200.
- [10] M. L. Williams, R. F. Landel and J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**(1955), 3701.
- [11] W. K. Lee and C. L. Choy, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **13**(1975), 619.

DIELECTRIC RELAXATION OF NONCRYSTALLINE REGIONS IN THE FERROELECTRIC COPOLYMERS OF VINYLIDENE FLUORIDE/TRIFLUOROETHYLENE

ZHANG XING-YUAN

Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026

TAKEO FURUKAWA

The Institute of Physical and Chemical Research, 351-01, Japan

(Received 8 September 1992)

ABSTRACT

The films of copolymers of vinylidene fluoride with trifluoroethylene (VDF/TrFE) with different crystallinity were prepared by four methods, i. e., as-cast, quenching in liquid nitrogen, slow-cooling and annealing at 140°C. The complex dielectric constants were measured using an improved dielectric relaxation spectrometer whose precision increased to 2‰ from the original 1‰. The dielectric relaxation of noncrystalline regions was found in accordance with the dielectric frequency spectra of quenched sample that the crystallinity was 20% below room temperature. Thereby, the relationship between the glass transition temperature and the component of copolymers was got.

PACC: 7740; 6470P; 8120S