

# VDF/TrFE 共混物晶区相容性的热释电流研究\*

白宝龙<sup>a</sup>, 张兴元<sup>a\*\*</sup>, 彭智<sup>b</sup>, 陈王丽华<sup>c</sup>, 蔡忠龙<sup>c</sup>

( a. 中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥 230026 ;

b. 青岛大学理工学院化学系, 青岛 266071 ; c. 香港理工大学应用物理系及材料研究中心, 香港 )

**摘要:** 采用热释电流(TSDC)技术结合差热分析和 X 射线衍射方法, 对由共聚物 VDF(56)/TrFE(44)和 VDF(77)/TrFE(23)共混形成的不同摩尔比的 VDF/TrFE 共混物进行了研究. 发现共混物显示二个居里转变温度, 其结晶区域由二个共聚物组分的晶区构成, 体现出共混物中二共聚物组分的晶区是不相容的. 不同极化温度的热处理共混物的 TSDC 结果还证明, 空间电荷对剩余极化有一定的稳定作用.

**关键词:** 热释电流; VDF/TrFE 共混物; 相容性

中图分类号: O631 文献标识码: A

## Miscibility of Crystalline Phase in Ferroelectric Blend of Vinylidene Fluoride/trifluoroethylene Copolymer\*

Bai Baolong<sup>a</sup>, Zhang Xingyuan<sup>a\*\*</sup>, Peng Zhi<sup>b</sup>, Chan Helen Lai-wah<sup>c</sup>, Choy Chung-loong<sup>c</sup>

( a. Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026 ;

b. Department of Chemistry, Qingdao University, Qingdao 266071 ;

c. Department of Applied Physics and Materials Research Centre, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong )

**Abstract** Ferroelectric blends of vinylidene fluoride(VDF)/trifluoroethylene(TrFE) copolymer with different molar ratio of 56/44, 60/40, 63/37, 67/33, 70/30, 73/27 and 77/23 were fabricated by casting from methyl ethyl ketone solution. Wide angle X-ray diffraction shows two peaks (17.6° and 19.5°) for all blends and copolymers, associating with amorphous region and (110)(200) reflections, respectively. It indicates that blending does not introduce any new crystal lattice. Analysis of differential scanning calorimetry(DSC) presents that the blends display the phase transition characters of both copolymers of 77/23 and 56/44. The blend components are immiscible in the crystalline phase. Thermally stimulated depolarization current of the blends exhibits the characters of both components at different polarization temperatures. In accordance with DSC results, it also proves that the crystalline phases of 56/44 and 77/23 are just independent. In addition, it is also proved that the space charge can stabilize the remnant polarization to some extent.

**Keywords** Thermally stimulated depolarization current, VDF/TrFE blends, Miscibility

### 1 引言

有关偏氟乙烯/三氟乙烯(VDF/TrFE)系列共

聚物的铁电相转变已有很多报道<sup>[1-5]</sup>, 认为其晶区结构和相转变都与共聚物分子链中 VDF(或 TrFE)的相对含量有关. 一般认为 VDF/TrFE 共聚物分子

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20073041).

\*\* Corresponding author, E-mail: zxm@ustc.edu.cn Received 11 April 2003; in final form 29 May 2003.

链的构象与  $\beta$  型 PVDF 的相同,均为全反式的平面锯齿型构象<sup>[6]</sup>.与 PVDF 不同的是,共聚物在熔融之前会发生铁电-顺电相变<sup>[7,8]</sup>,与之相对应的相变温度(居里温度  $T_c$ )也随 VDF 含量呈规律性变化,并表现出明显的升、降温过程的热滞后效应.已有有关 PVDF 以及 VDF/TrFE 共聚物与一些高聚物如 PMMA、PVF、尼龙 11 等的共混物的研究<sup>[9-12]</sup>,这些共混物一般也具有铁电性. PMMA、PVF 和尼龙 11 与 PVDF 在共混物晶区中都有一定的相容性,特别是 PMMA, Kim 等人研究发现,当 PMMA 质量分数为 20% 时,晶区中  $\beta$  型晶体含量最高<sup>[13]</sup>.

为认识无规共聚的 VDF/TrFE 的共混物分子链在晶相结构中的相容性,我们将摩尔比分别为 56/44 和 77/23 的二种 VDF/TrFE 共聚物进行共混,通过测量不同 VDF 含量的共混物的热释电流,结合 DSC 和 X 射线衍射,研究发现共混物中二组分共聚物的晶区是不相容的.

## 2 试样制备与测试系统

### 2.1 试样制备

VDF(56)/TrFE(44)和 VDF(77)/TrFE(23) (以下简称共聚物 56/44 和 77/23)二种共聚物粒状试样由法国 Piezotech 公司提供(括号中数字为摩尔质量).将这二种共聚物按一定比例混合得到 VDF/TrFE 理论摩尔比分别为 60/40、63/37、67/33、70/30和 73/27 的共混物样品.不同摩尔比的共混物溶于甲乙酮形成溶液,室温下缓慢挥发溶剂制得厚度为 40  $\mu\text{m}$  的薄膜.薄膜于真空系统中室温下放置两天,使剩余溶剂挥发完全,得溶液成膜共混物试

样.将溶液成膜试样在 125 ~ 130 $^{\circ}\text{C}$  下等温结晶 2 h,获得热处理试样.薄膜试样二面真空镀直径为 10 mm 的 Al 作为电极供热释电流测试用.

### 2.2 测试仪器与测量条件

样品的热释电流由改进的热电分析仪测量<sup>[14]</sup>,极化场强  $E_p = 20 \text{ kV/cm}$ ,极化时间  $t_p = 20 \text{ min}$ ,升温速率  $\beta = 4^{\circ}\text{C/min}$ .

差热分析(DSC)数据由 Perkin-Elmer DSC7 热分析仪测得,升、降温速率均为  $10^{\circ}\text{C/min}$ .宽角 X 射线衍射(WAXD)由 Philips Dual X'Pert X 射线衍射仪测定.

## 3 结果与讨论

图 1 为不同摩尔比共混物试样的 DSC 升降、温谱图,其中 56/44 和 77/23 为共聚物.从图 1(a)可以看出,共聚物 56/44 显示二个吸热峰,峰温为 75 和 155 $^{\circ}\text{C}$ ,分别对应于共聚物的铁电-顺电相变温度和熔融相变温度<sup>[15]</sup>.同样,共聚物 77/23 的二个吸热峰也显示其铁电-顺电相变和熔融相变温度分别为 116 和 148 $^{\circ}\text{C}$ .对于共混物试样,其 DSC 谱图上则显示四个峰,峰的位置恰好与前面两个共聚物的相一致.随着 VDF 含量的增加,即 56/44 共聚物组分的含量降低,77/23 共聚物的含量增加,图 1(a)显示和 56/44 共聚物相关的两个吸热峰逐渐变弱,而和 77/23 共聚物相关的两个吸热峰则逐渐增强.在图 1(b)的降温 DSC 谱图中可观察到同样的规律,只不过由于铁电共聚物典型的热滞后效应,其降温过程的结晶温度和顺电-铁电相变温度较升温过程的熔融温度和铁电-顺电相变温度有一定程度的降

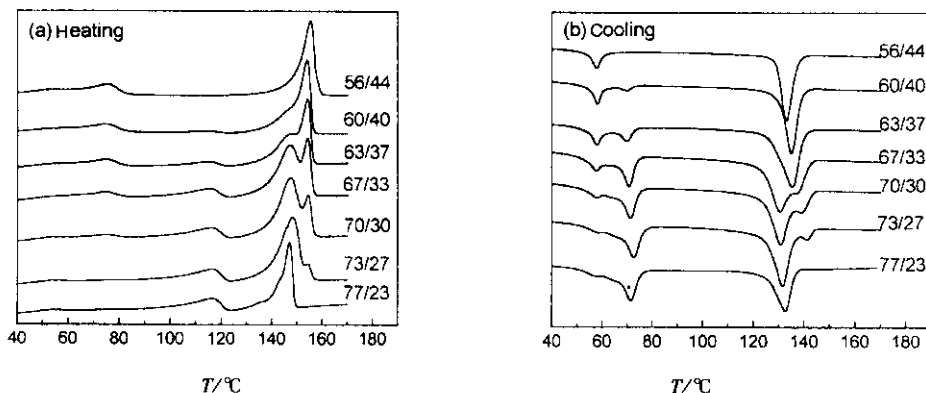


图 1 VDF/TrFE 共聚物及其共混物的 DSC 谱图(56/44 和 77/23 为共聚物,其它为共混物.下同)

Fig. 1 DSC spectra of VDF/TrFE copolymers and their blends (56/44 and 77/23 refer to copolymer and the others refer to blends, which are applied in the whole article)

低而已. 由于铁电-顺电相变和熔融相变都与试样中的晶区有关, 因此, 从 DSC 的分析结果可认为 56/44 和 77/23 二共聚物在共混物中的晶区是保持相对独立的, 也即分子链中 VDF 和 TrFE 链段的相容性并不能导致共混物中二共聚物晶区的相容性. Pinheiro 等对 PVDF 与 VDF/TrFE 形成的共混物的研究证明二者晶区也是不相容的<sup>[16]</sup>, 这和共聚物间的共混结果相一致.

图 2 为共聚物和共混物的 X 射线衍射图. 对应  $2\theta$  为  $17.6^\circ$  和  $19.5^\circ$  的二个峰分别为非晶区和 (110)、(200) 晶面的衍射峰<sup>[6]</sup>. 可以看出, 共聚物和共混物 X 射线衍射峰的位置基本一致, 只是随着共混物中 56/44、77/23 二共聚物组分的相对比例不同, 衍射峰的强度发生相应的变化. 其原因仍可归结为 VDF/TrFE 共聚物晶区中分子链均为全反式的平面锯齿型构象, 形成的晶格非常接近. 共混物 X 射线衍射谱图中并没有新的衍射峰出现, 只有衍射峰强度发生相对变化, 同样可说明二共聚物组分在共混物中晶区是保持相对独立的, 且没有产生新的晶格结构.

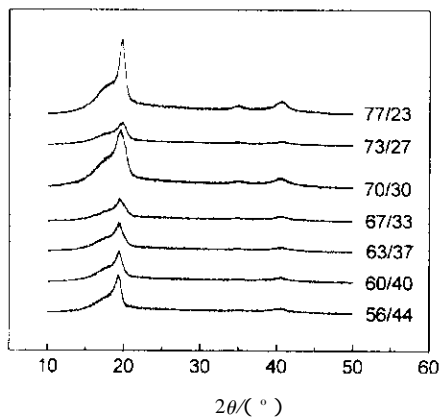


图 2 不同摩尔比的 VDF/TrFE 共聚物和共混物的 X 射线衍射图  
Fig. 2 X-ray spectra of different composites of VDF/TrFE copolymers and blends

图 3 (a) 为不同组分 VDF/TrFE 共聚物及其共混物热处理试样在  $60^\circ\text{C}$  时极化的 TSDC 谱图. 可以看出, 所有共混物试样都在  $63^\circ\text{C}$  附近出现一个电流峰, 与共聚物 56/44 的居里转变温度  $T_c$  接近, 可认为是来自二组分共聚物的贡献, 不过随着共聚物 77/23 在共混物中比例的增加(即共混物中 VDF 含量的增加), 由于二组分对应的  $T_c$  峰强度发生相对变化, 其加和作用导致共混物的峰向高温区移动. 图 3 (b) 为极化温度  $T_p$  升高到  $80^\circ\text{C}$  时的 TSDC 曲线, 可

以看出所有共混物都出现两个峰, 峰值约为  $63$  和  $95^\circ\text{C}$ , 分别对应于二共聚物组分的  $T_c$ . 分析以上结果的原因可知, 在较低温度  $60^\circ\text{C}$  极化时, 由于共聚物 77/23 组分的  $T_c$  较高, 被极化的部分较少, 因而 TSDC 值较低, 对共混物的贡献被共聚物 56/44 部分掩盖. 在图 3 (a) 中, 只有在 77/23 占较大比例的试样中, 才能渐渐看到它的贡献. 当极化温度升高到  $80^\circ\text{C}$  时, 共聚物 77/23 组分被极化的部分增加, 其 TSDC 值增加较大, 所以在图 3 (b) 所示的共混物 TSDC 曲线中都明显看到二者独立的贡献. 另外, 图 3 显示的共混物热释电流曲线中, 除了两组分共聚物 56/44 和 77/23 贡献的  $T_c$  峰之外, 并没有新峰出现, 同样说明二组分共聚物在其共混物中的晶区是独立且互不相容的.

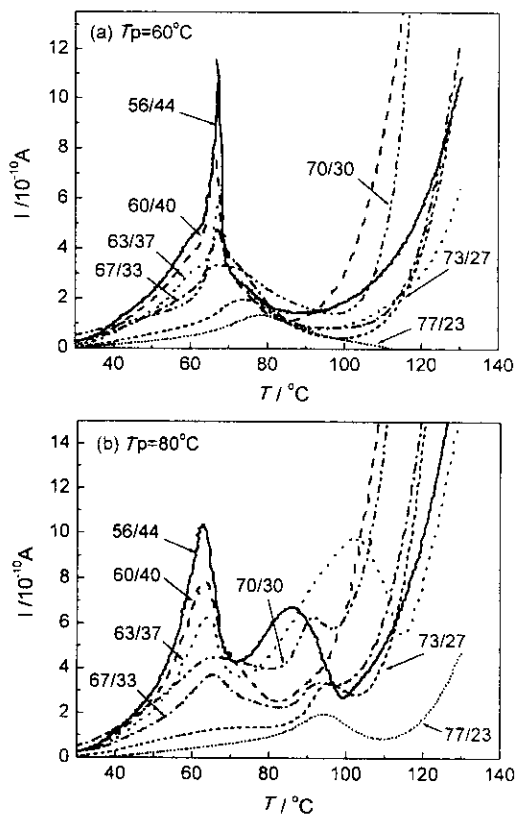


图 3 不同摩尔比 VDF/TrFE 共聚物及其共混物的 TSDC 谱图

Fig. 3 TSDC spectra of different composite of VDF/TrFE copolymers and blends

图 4 为 63/37 共混物热处理试样在不同极化温度下的 TSDC 谱图. 可以看出, 当极化温度较低 ( $60$  和  $70^\circ\text{C}$ ) 时, 空间电荷峰 (约  $110^\circ\text{C}$ ) 和相应的居里转变峰 ( $63^\circ\text{C}$ ) 都比较低; 当极化温度较高 ( $80 \sim$

120℃)时,空间电荷峰明显增强,相应的居里转变峰也增强.可说明空间电荷对剩余极化有一定的稳定作用,这与 Fedosov 和 Zhang 的实验结果<sup>[17,18]</sup>一致.从图4还可以清楚地看出,当 $T_p$ 为70℃时,曲线出现三个峰.前两个峰分别位于63和83℃附近,分别由二组分共聚物56/44和77/23的居里转变峰贡献,而第三个峰位于108℃,为空间电荷峰.对于其它极化温度较高(80~120℃)的曲线,由于空间电荷峰升高,共聚物77/23组分的居里转变峰被掩盖,因此,只能看到两个明显的峰.

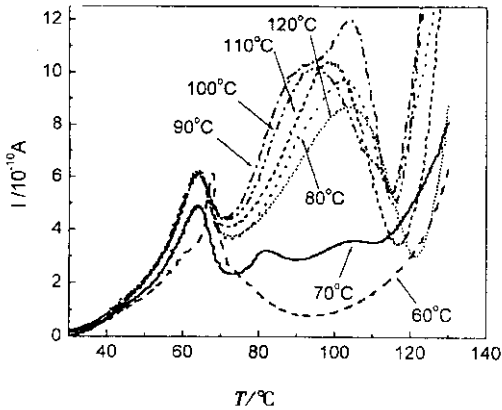


图4 63/37 共混物热处理试样在不同极化温度下的 TSDC 谱图

Fig. 4 TSDC spectra of annealed 63/37 blend sample at different poling temperatures

## 4 结 论

1. 由二组分 VDF(56)/TrFE(44)和 VDF(77)/TrFE(23)共聚物按不同比例共混形成的共混物试样,热处理后因分子链都保持相同的全反式构象,所以共混后并没有产生新的晶格结构,也没有对原晶格结构产生较大影响,共混物中二共聚物组分的晶区是相互独立且互不相容的.

2. 较高极化温度的 TSDC 说明,铁电共混物中空间电荷对剩余极化有一定的稳定作用.

## 参 考 文 献

- [1] Koga K, Nakano N, Hattori T, et al. *J. Appl. Phys.*, 1990, **67**: 965
- [2] Stocksweyer M, Meurer B, Weill G. *Polymer*, 1994, **35**: 2072
- [3] Neto J M G, Oliveira O N, Faria R M. *Appl. Phys. A-Mater*, 2000, **71**: 267
- [4] Zhang X Y, Peng Z, Chan H L W. *Ferroelectrics*, 2001, **264**: 1673
- [5] Barique M A, Ohigashi H. *Polymer*, 2001, **42**: 4981
- [6] Lovinger A J, Davis G T, Furukawa T, et al. *Macromolecules*, 1982, **15**: 323
- [7] Furukawa T, Johnson G E. *J. Appl. Phys.*, 1981, **52**: 940
- [8] Lovinger A J, Davis D D, Cais R E, et al. *Macromolecules*, 1988, **21**: 78
- [9] Liu Z H, Marechal P, Jerome R. *Polymer*, 1998, **39**: 1779
- [10] Gregorio R, Chaud M R, Dos Santos W N, et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002, **85**: 1362
- [11] Yoshida H, Zhang G Z, Kitamura T, et al. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2001, **64**: 577
- [12] Jo W H, Yoon J T, Lee S C. *Polym. J.*, 1991, **23**: 1243
- [13] Kim K J, Cho Y J, Kim Y H. *Vib. Spectrosc.*, 1995, **9**: 147
- [14] Peng Zhi (彭智), Liu Dong (刘冬), Hu Shaohong (胡少宏), et al. *Comp. Appl. Chem.* (计算机与应用化学), 1998, **15**: 248
- [15] Paulo N A, Ruiz R O, Job A E, et al. Proc. 10th Inter. Sympo. Electrets, Ed. by Konsta A A, Vassilikou-Dova A, Vartzeli-Nikaki K, Piscataway: IEEE Inc., 1999. 347
- [16] Pinheiro L M P, Chaud M R, Gregorio R, et al. *Mater. Sci. Forum.*, 2002, **403**: 83
- [17] Fedosov S. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1993, **230**: 553
- [18] Zhang H Y, Xia Z F, Cao Y, et al. *Ferroelectrics*, 1997, **196**: 511