

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

电子辐照及再结晶 P(VDF-TrFE)共聚薄膜红外光谱研究

姜丽敏 李伟平 诸跃进*

(宁波大学物理系, 浙江 宁波 315211)

摘要 利用傅立叶变换红外光谱(FT-IR)研究聚偏氟乙烯与聚三氟乙烯共聚薄膜[P(VDF_{0.80}-TrFE_{0.20})]的电子辐照和再结晶处理过程中分子链构型变化和化学变化,为深入探讨辐照的改性机理提供依据.研究发现,辐照后薄膜分子链全反构型百分含量随吸收剂量增大而迅速减少, TG 构型和 T₃G 构型百分含量显著增多.而当吸收达一定剂量时,三种构型相对含量基本不再变化,表明高剂量辐照时样品极性回升不依赖分子链构型中全反型的含量的增多,而是和高交联度的边界效应有关.再结晶过程中分子链构型变化恰好和辐照效应产生的变化相反,并且形成了更加稳定的 C=C 共轭结构.

关键词: P(VDF-TrFE), 傅立叶变换红外光谱, 电子辐照, 再结晶

中图分类号: O644.2, O631.1

Irradiation and Recrystallization Study of Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) Copolymer by Infrared Spectrometry

JIANG, Li-Min LI, Wei-Ping ZHU, Yue-Jin*

(Department of Physics, Ningbo University, Ningbo 315211, P. R. China)

Abstract The changes of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) [P(VDF-TrFE)] copolymer induced by irradiation and recrystallization have been studied using FT-IR spectrometry, which help to make clear the irradiation modification mechanism. It is found that the fraction of TTTT conformation drops rapidly with absorbed doses, while both TG and T₃G conformations increase. The content of every conformation is a fixed value above a proper absorbed dose implying that the reincrease of polarity in copolymer at high dose is independent of the content increase of all trans TTTT conformation. It might be related to boundary effect of highly cross-linking. On the other hand, the conformational changes in recrystallization treatment are just contrary to those in irradiation effect, and the copolymers are in a more stable state due to the conjugate C=C bonds.

Keywords: P(VDF-TrFE), FT-IR spectrum, Irradiation, Recrystallization

聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride, 简称PVDF)及其与聚三氟乙烯(Polytrifluoroethylene, 简称 TrFE)形成的共聚物 P(VDF-TrFE), 由于具有优越的压电性、铁电性、热稳定性、电致伸缩效应等宏观性能而成为新型的机电、热电转换材料, 且具有质轻、价廉及易于加工成大面积薄膜的特点, 能够满足某些特殊传感器和执行器件的设计要求, 是目前唯一获得

广泛应用的铁电聚合物^[1-4]. PVDF 分子链单体为 CH₂=CF₂, 单体聚合时形成两种典型构象: T(Trans)和 G (Gauche). 由于分子间立体和静电相互作用的限制, PVDF 分子链有三种不同构型: TTTT、TG⁺TG⁻、TTTG⁺TTTG⁻. PVDF 结晶时晶体单胞内的不同构型分子链可配置成四种晶相: α、β、γ、δ 相. 其中 β 相晶胞中两分子链平行排列, 且都为 TTTT 构型,

Received: January 16, 2006; Revised: April 10, 2006. *Correspondent, E-mail: zhuyuejin@nbu.edu.cn; Tel: 0574 - 87600727.

浙江省自然科学基金(M103015), 浙江省教育厅科研项目(20051771, 20051769), 宁波大学科研基金(200543, XK200558)资助项目

©Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

为宏观极性相; α 相和 δ 相晶胞中TG-TG构型的两分子链分别为反平行和平行配置,对应无极性相和弱极性相; γ 相分子链构型为TTTG-TTTG-,有弱极性.其中 α 相最稳定,PVDF单轴拉伸可使 α 相向 β 相转变,而共聚物P(VDF_x-TrFE_{1-x})中X值为0.5~0.8时则可直接结晶成 β 相^[9].

近年研究发现,电子辐照可使P(VDF_x-TrFE_{1-x})的电致伸缩性能大幅度提高^[6],纵向应变可达~5%,横向应变可达~3%, γ 射线辐照还可提高PVDF的热稳定性和压电性^[7].高能辐照成为提高PVDF及其共聚物P(VDF_x-TrFE_{1-x})宏观性能的有效改性手段,在驱动器、传感器的应用方面极具吸引力.因此人们利用各种实验手段测试和分析其辐照效应,然而辐照改性处理所引起的微观结构的变化及其与宏观性能之间的关系还需要更全面的实验依据和更合理的理论模型.本文用FT-IR研究电子辐照P(VDF_{0.80}-TrFE_{0.20})薄膜内部的分子链构型变化,推测辐照引起的分子链碳键的断裂和重组方式;并用红外光谱观测辐照薄膜在再结晶过程中的后续变化,为深入探讨辐照的改性机理提供依据,为其在换能器领域的进一步应用提供指导.

1 实验

将P(VDF-TrFE)(法国Piezotech公司生产,VDF和TrFE摩尔比为80:20)在二甲基甲酰胺中的充分溶解液在自制抽真空容器中挥发溶剂成膜,120℃保温24h,150℃退火12h,以去除剩余溶剂并提高结晶度,膜厚20~50 μ m.薄膜在70℃真空环境下接受BF-5电子加速器以剂量率为100 Gy \cdot s⁻¹的3 MeV

电子束照射,薄膜吸收剂量为0~1100 kGy.辐照薄膜的再结晶处理采用慢速再结晶方法,将辐照薄膜置于场恒温箱中以10℃ \cdot min⁻¹速率升温至150℃,保温30 min后自然冷却至室温.红外吸收光谱采用SHIMADZU公司生产的FTIR-8900红外光谱仪,波数范围4000~400 cm⁻¹.

2 结果与分析

2.1 辐照引起的分子链构型变化

图1为各个辐照剂量的P(VDF_{0.80}-TrFE_{0.20})薄膜在4000~400 cm⁻¹和1500~400 cm⁻¹的红外吸收光谱图.图1(a)中3022 cm⁻¹和2979 cm⁻¹两处为C-H非对称伸缩振动吸收^[8].C-H非对称伸缩振动吸收只与样品厚度有关而与样品状态无关^[9-10],故可作为内标校准,以消除厚度对透光率的影响.图1(a)、(b)中的相对透光率均为校准后的结果.

依据Reynolds等人^[11]以CF₂基团的振动区分不同分子链构型的红外吸收:1288 cm⁻¹处为TTTT构型,614 cm⁻¹处为TG构型,509 cm⁻¹处为T₃G构型.图1(b)中未辐照时有较明显的1288 cm⁻¹处吸收峰,随剂量增加此吸收峰越来越弱,614 cm⁻¹处在未辐照时非常微弱,剂量增加时逐渐增强,509 cm⁻¹处则在剂量范围0~900 kGy随剂量增加而减弱,900 kGy时基本消失,当剂量继续增加到1000 kGy时,此吸收峰再次出现.以上吸收强度的变化说明分子链中三种构型含量发生变化,其量的变化可由图2得到反映.图2(a)是依据基线密度法得出各个吸收剂量下不同构型吸收峰的相对吸光度(基线密度法是获取与被分析物质浓度成正比的吸光度的最常用技

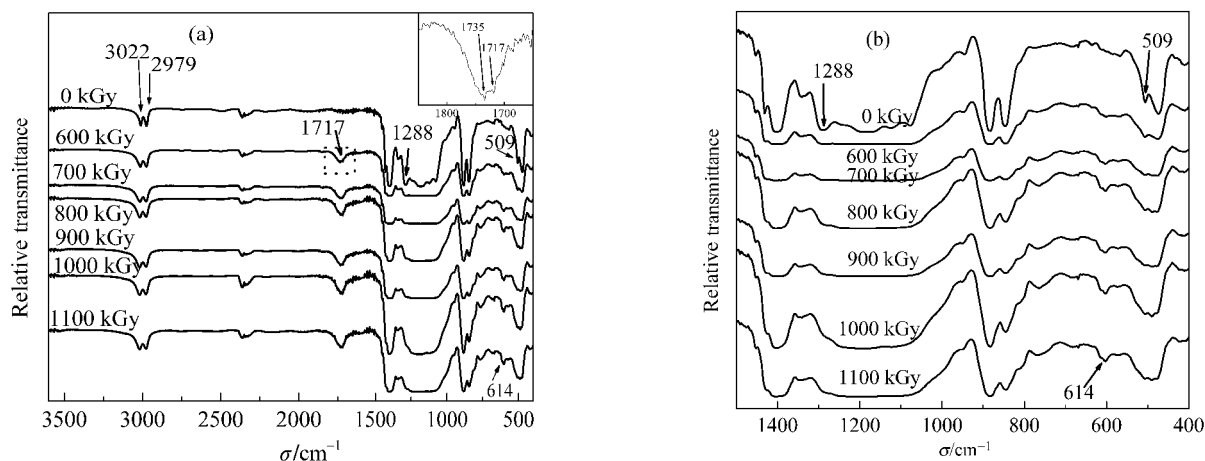


图1 P(VDF_{0.80}-TrFE_{0.20})薄膜不同剂量电子辐照的红外光谱

Fig.1 FT-IR spectra of the irradiated P(VDF_{0.80}-TrFE_{0.20}) films

absorbed doses: 0, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 kGy; (a) 4000~400 cm⁻¹; (b) 1500~400 cm⁻¹

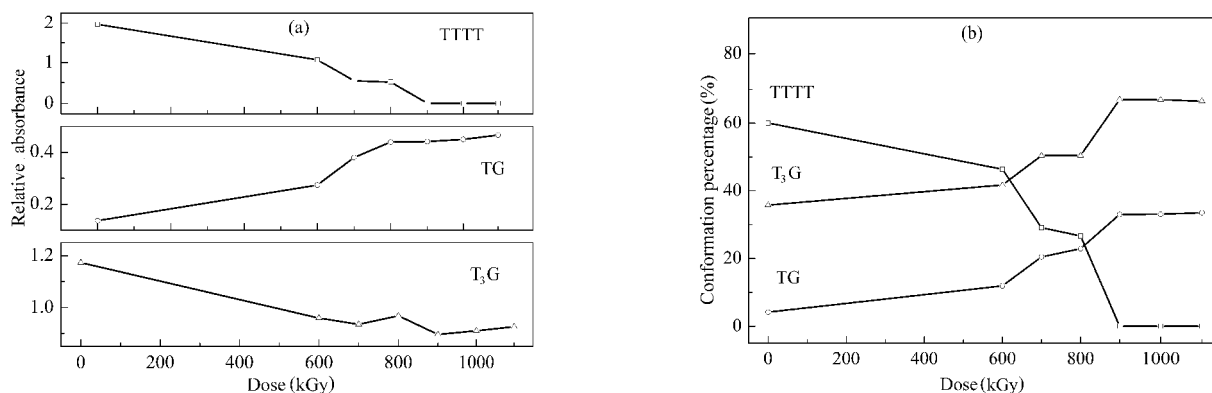


图2 (a)TTTT、TG、T₃G 构型相对吸光度随辐照剂量的变化;(b)TTTT、TG、T₃G 构型所占百分比随辐照剂量的变化

Fig.2 (a) Dose dependence of the relative absorbance of TTTT, TG, and T₃G chain conformations; (b) percentage of TTTT, TG, and T₃G conformations as a function of the dose for irradiation in P(VDF_{0.80}-TrTE_{0.20}) films

术,能够克服红外测试中的散射和反射损失以及其它成分的背景吸收^[10]。

由图 2(a)可以看出,随着辐照剂量的不断增加,分子链段 TTTT 构型逐渐减少,到 900 kGy 时几乎消失;TG 构型逐渐增多;T₃G 构型则是先减少后增多的非单调变化.依据 Osaki 等人^[12]用红外光谱数据计算分子链中不同构型占总构型百分比的办法,每个剂量下分别记三种构型 TTTT、TG、T₃G 的相对吸光度为 A_I 、 A_{II} 、 A_{III} ,该剂量下三种构型的相对百分比含量为

$$F_i = A_i / (A_I + A_{II} + A_{III}), \quad (i=I, II, III) \quad (1)$$

聚合物中各种构型占总构型百分比的变化如图 2(b)所示.未辐照时 TTTT 构型百分数占三种构型总量的 60%,600 kGy 时不到 50%,900 kGy 时几乎为零;T₃G 构型由未辐照时的 35%,到 900 kGy 时达 70%;TG 构型则由未辐照时不到 5%,增至 600 kGy 时的 10%左右,900 kGy 时达 30%;900 kGy 以上时三种构型比例则基本不变.以上分析表明样品在辐照作用下分子链段 TTTT 构型含量百分比迅速下降, T₃G 构型和 TG 构型则显著增加,当吸收剂量高于某一值时各种构型比例基本不再变化.

2002年Cheng等人^[13]发现某个高剂量辐照可使样品电滞回线再次粗壮,极性回升;另外我们在前期工作中发现, P(VDF_{0.80}-TrFE_{0.20})薄膜在高于 900 kGy 辐照后 X 射线衍射峰向高衍射角方向回移,非极性相有向极性相转变的趋势^[14],也表明高剂量辐照使样品极性稍有回升.而本实验发现,900 kGy 之后的更高剂量辐照下各种构型相对含量变化不大,因此宏观极性的增强并不依赖极性构型 TTTT 相对含量的增多,而可能是辐照引起高交联度的边界效应导致

非极性构型 TG 的链段有类似 δ 相晶体晶胞的配置引起.高剂量辐照使样品中交联度大大提高,原来的高分子长链被大量交联在一起的较短链段取代,较多 TG 构型的短链段与短链段之间排列成类似 δ 相晶体中晶胞的平行排列,总偶极子朝同一方向,致使宏观极性增强.随着辐照的进行,薄膜内部结构主要由交联在一起的弱极性链段和有类似 δ 相晶体晶胞配置的非极性链段形成致密的立体极性网络,虽然整体自发极性比辐照以前有很大降低,但可以设想,致密的立体极性网络对外电场刺激产生的应变可能存在协同效应,从而提高聚合物电致伸缩性能.

2.2 辐照引起的化学变化

图 3 给出了三种构型的吸光度总和随辐照剂量的变化.显然辐照使三种构型总量减少,说明电子辐照使样品中某些分子链不再是三种构型中的任何一种,而是发生了某些化学变化,使之成为其他的分子

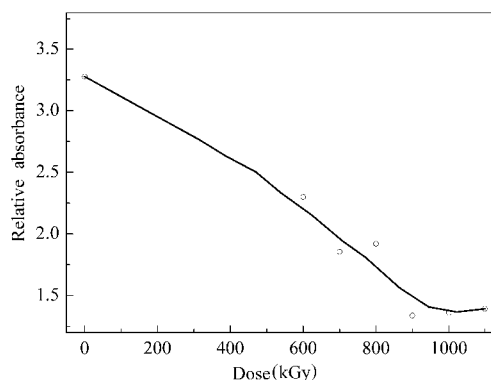
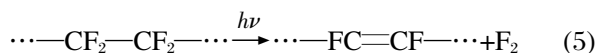
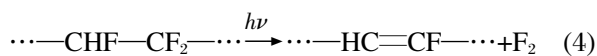
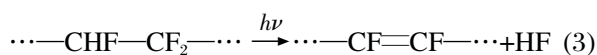
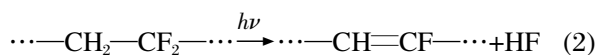


图3 TTTT、TG、T₃G 三种构型吸光度总和随辐照剂量的变化

Fig.3 Dose dependence of the total relative absorbance of TTTT, TG, T₃G chain conformations in P(VDF_{0.80}-TrTE_{0.20}) films

链组合. 由图 1(a)中可见辐照后最显著的变化是出现了 1717 cm^{-1} 和 1735 cm^{-1} 两处吸收峰. 1717 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{O}$ 的振动吸收^[2], 是由于辐照环境非完全真空, 导致样品发生氧化反应, 产生 $\text{C}=\text{O}$ 键; 1735 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{C}$ 振动吸收带^[5], 是由于辐照引起分子链碳键断裂. 重组产生 $\text{C}=\text{C}$ 双键. $\text{C}=\text{C}$ 双键的形成源于链内两个相邻自由基的复合, 可能是辐照引起了下列变化:



$\text{C}=\text{C}$ 双键可能是除了交联以外影响 $\text{P}(\text{VDF}_{0.80}\text{—TrFE}_{0.20})$ 宏观极性的主要缺陷, 它们无规地散布在分子链上, 破坏分子链网络的极性微畴, 从而使 $\text{P}(\text{VDF}_{0.80}\text{—TrFE}_{0.20})$ 宏观极性下降.

2.3 辐照薄膜的再结晶分析

2.3.1 再结晶对辐照薄膜的构型影响

图 4 是 0、700、1100 kGy 辐照剂量的 $\text{P}(\text{VDF}_{0.80}\text{—TrFE}_{0.20})$ 薄膜再结晶处理前后的红外吸收光谱. 可以看出 a、b 的三种构型特征峰的吸收强度几乎相同; 而 d 和 f 在 1288 cm^{-1} 和 509 cm^{-1} 两处的吸收强度

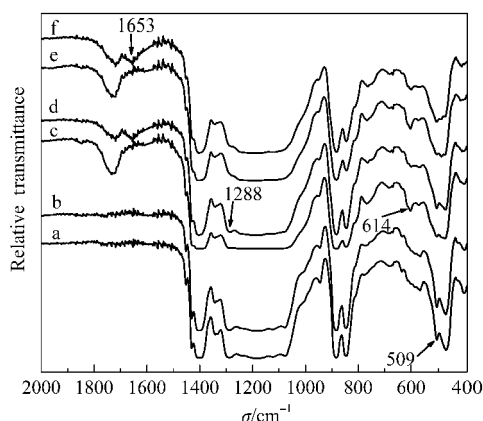


图 4 $\text{P}(\text{VDF}_{0.80}\text{—TrFE}_{0.20})$ 辐照薄膜再结晶前后红外光谱图
Fig.4 FT-IR spectra of $\text{P}(\text{VDF}_{0.80}\text{—TrFE}_{0.20})$ films before and after irradiation and recrystallization treatment

(a) unirradiated sample; (b) recrystallized sample of unirradiated film; (c) irradiated sample with the dose of 700 kGy; (d) recrystallized sample after irradiated with the dose of 700 kGy; (e) irradiated sample with the dose of 1100 kGy; (f) recrystallized sample after irradiated with the dose of 1100 kGy

明显强于 c 和 e, 614 cm^{-1} 的吸收则弱于 c 和 e. 表明再结晶对未辐照薄膜三种构型几乎不产生影响, 但对辐照过的薄膜却可以提高 TTTT 构型和 T_3G 构型含量而减少 TG 构型含量, 与先前辐照引起的构型变化相反. 说明再结晶破坏辐照样品的致密网络, 熔融使交联在一起的分子链逐渐散开舒展, 并在退火时再次聚合, 成为稍长的极性和弱极性分子链段, 使样品产生与先前辐照作用相反的变化.

2.3.2 再结晶引起辐照薄膜化学变化

特别要指出的是, 在图 4 中辐照以后的再结晶样品在 1653 cm^{-1} 出现了一个新的 $\text{C}=\text{C}$ 振动吸收峰. 根据共轭体系中双键的键能被减弱的性质, 共轭结构的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动吸收峰会向低波数位移^[6], 因此我们认为这个新的吸收峰为共轭 $\text{C}=\text{C}$ 振动吸收. 很明显这个新峰的位置比之前分析的 $\text{C}=\text{C}$ 振动 (1735 cm^{-1}) 波数要低. 可以看到, 辐照样品再结晶后均出现这一新吸收峰, 但未辐照样品却没有这一变化. 由此推断这是辐照引起了样品内部某些变化之后在再结晶过程中发生的后续的变化: 先是辐照产生了 $\text{C}=\text{C}$ 双键缺陷, 它们无规地散布在分子链上, 形成交联的立体网络; 之后在再结晶熔融时, 一些 $\text{C}=\text{C}$ 双键断开, 并在退火降温时重新结合, 形成了两个甚至多个 $\text{C}=\text{C}$ 共轭的稳定结构.

Stephanovich 等人^[7]用自洽场理论模拟也得出了电子辐照后的 $\text{P}(\text{VDF}\text{—TrFE})$ 存在 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 共轭体系结构, 但我们认为 $\text{C}=\text{C}$ 共轭结构更可能是辐照产生的 $\text{C}=\text{C}$ 双键缺陷继续在再结晶过程中发生变化产生的, 因为再结晶退火降温过程比高能电子辐照的环境更有利于 $\text{C}=\text{C}$ 双键向键能更低、更稳定的共轭结构转变.

3 结论

用红外光谱研究了聚合物薄膜 $\text{P}(\text{VDF}_{0.80}\text{—TrFE}_{0.20})$ 的电子辐照效应以及再结晶过程中分子链构型和化学变化. 发现 TTTT 构型百分含量随辐照剂量增大而迅速减少, TG 构型和 T_3G 构型百分含量则显著增多, 当辐照达一定剂量时三种构型相对百分含量基本不再变化. 高剂量时样品宏观极性回升不依赖于全反构型相对含量的增多, 而是由于辐照引起高交联度的边界效应导致 TG 构型的链段有类似 δ 相晶体晶胞的配置, 该配置的 TG 构型链与弱极性链段一起形成致密的立体极性网络, 聚合物电致伸缩性能的提高可能与这一立体极性网络在外场

刺激的协同效应有关. 电子辐照还使分子链上产生了 C=O 和 C=C 双键缺陷, C=C 双键是除了交联以外降低 P(VDF_{0.80}-TrFE_{0.20})宏观极性的主要缺陷. 辐照产生的 C=C 双键在再结晶过程中形成了更加稳定的 C=C 共轭结构, 再结晶产生的构型变化与辐照产生的构型变化恰好相反.

References

- Sajkiewicz, P.; Wasiak, A.; Goelowski, Z. *European Polym. J.*, **1999**, **35**: 423
- Lefebvre, H.; Bauer, F. *Ferroelectrics*, **1995**, **171**: 259
- Li, J. C.; Wang, C. L.; Zhong, W. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2003**, **19**(11): 1010 [李吉超, 王春雷, 钟维烈. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2003**, **19**(11): 1010]
- Zhang, Y.; Wang, Q. H.; Cui, J.; Jiang, W. W. *Application of plastic in engineering*, **2003**, **31**(8): 62 [张雨, 王清海, 崔剑, 姜维维. 工程塑料应用(*Gongcheng Shuliao Yingyong*), **2003**, **31**(8): 62]
- Ohigashi, H.; Akama, S.; Koga, K. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1988**, **27**: 2144
- Zhang, Q. M.; Bharti, V.; Zhao, X. Z. *Science*, **1998**, **280**: 2101
- Wang, T. T. *Ferroelectrics*, **1982**, **41**: 213
- Lovinger, A. J.; Davis, D. D.; Cais, R. E.; Komarani, J. M. *Polymer*, **1987**, **28**: 619
- Kobaysshi, K.; Tashiro, K.; Tadokoro, H. *Macromolecules*, **1975**, **8**: 158
- Miler, R. G. J.; Sterth, B. C. Experimentation in infrared spectroscopy. Trans. Yu, Q. L. Beijing: Machine and Industry Press, 1983: 66-72 [红外光谱学的实验方法. 于铨林译. 北京: 机械工业出版社, 1983: 66-72]
- Reynolds, N. M.; Kim, K. J.; Chang, C.; Hsu, S. L. *Macromolecules*, **1989**, **22**: 1092
- Xu, H. S.; Shanthi, G.; Bharti, V.; Zhang, Q. M. *Macromolecules*, **2000**, **33**: 4125
- Cheng, Z. Y.; Dana, O.; Xu, H. S.; Xia, F.; Hundal, J. S.; Zhang, Q. M. *Macromolecules*, **2002**, **35**: 666
- Li, W. P.; Guo, S. H.; Tang, Y. W.; Zhao, X. Z. *Journal of Applied Polymer Science*, **2004**, **91**: 2903
- Odajima, A.; Takase, Y.; Ishibashi, T.; Yusa, K. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1985**, **24**: 881
- Cai, X. M.; He, W. P. Laconic technique of infrared spectrum analysis. Guilin: Guangxi Normal University Press, 1992 [蔡先明, 何伟平. 简明红外光谱识谱法. 桂林: 广西师范大学出版社, 1992]
- Stephanovich, V. A.; Glinchuk, M. D.; Kirichenko, E. V.; Hilczler, B. *Journal of Applied Physics*, **2003**, **94**: 91