

70/30mol%P (VDF-TrFE) 等温结晶动力学的超快扫描量热研究

冯晓雯^{1,2}

1.伊犁师范大学 物理科学与技术学院 新疆凝聚态相变与微结构实验室, 新疆 伊宁 835000

2.伊犁师范大学 物理科学与技术学院 伊犁绿色硅基材料工程研究中心, 新疆 伊宁 835000

[摘要]聚偏氟乙烯 (Poly(vinylidene fluoride), PVDF) 及其共聚物是目前铁电聚合物中的研究热点, 是高能电容器最常用的介电材料之一, 通常具有较大的铁电特性、压电特性。超快扫描量热仪 (Fast Scanning Calorimetry, FSC) 可控的温度和速率对研究聚合物的成核和结晶动力学有很大的优势, 本文对配比为 70/30 mol% 的聚偏氟乙烯-三氟乙烯进行了 FSC 检测。

[关键词]超快扫描量热; 等温结晶; 聚 (偏氟乙烯-三氟乙烯)

DOI: 10.33142/nsr.v2i3.17724

中图分类号: O469

文献标识码: A

Study on Isothermal Crystallization and Kinetics of 70/30mol%P(VDF-TrFE) by Fast Scanning Calorimetry

FENG Xiaowen^{1,2}

1. Xinjiang Laboratory of Phase Transitions and Microstructures in Condensed Matters, College of Physical Science and Technology, Yili Normal University, Yining, Xinjiang, 835000, China

2. Yili Research Center of Green Silicon-based Materials Engineering, College of Physical Science and Technology; Yili Normal University, Yining, Xinjiang, 835000, China

Abstract: Polyvinylidene fluoride (PVDF) and its copolymers are currently a research hotspot in ferroelectric polymers, and are one of the most commonly used dielectric materials for high-energy capacitors. They usually have significant ferroelectric and piezoelectric properties. The controllable temperature and rate of Fast Scanning Calorimetry (FSC) have great advantages in studying the nucleation and crystallization kinetics of polymers. This article conducted FSC detection on polyvinylidene fluoride trifluoroethylene with a ratio of 70/30 mol%.

Keywords: ultrafast scanning calorimetry; isothermal crystallization; P(VDF-TrFE)

引言

铁电材料至今已有几十年的历史, 铁电材料主要包括无机的单晶、陶瓷和有机的聚合物。1920 年法国科学家第一个发现了酒石酸钾钠特异的介电性能, 首次提出了铁电性的概念, 铁电材料的研究序幕也由此揭开^[1,2]。由于铁电性材料综合了电学、磁学甚至机械性能, 而受到越来越多的关注。在铁电聚合物中, 聚偏氟乙烯与其聚合物具有较大的铁电特性和压电特性, 使用与探究尤为广泛。经研究发现, 添加一些的其他物质更容易得到铁电性能强的 β 相晶体, 一般添加的是和聚偏氟乙烯结构类似的三氟乙烷 (Trifluorothylene, TrFE)。聚 (偏氟乙烯-三氟乙烷) (P(VDF-TrFE)) 有三种结晶结构, 高温相 (HT)、冷却相 (CL) 和低温相 (LT)^[4-6]。

铁电序列低温结晶行为若是使用传统的差示扫描量热法 (DSC) 测量那一定是困难的, 因为它们的结晶速度通常很快。差示扫描量热法 (DSC) 在聚合物结晶和重组分析方面有许多限制, 可以通过使用超快扫描量热仪 (Fast Scanning Calorimetry, FSC) 来克服。超快扫描量热仪可控的温度和速率对研究聚合物的成核和结晶动力学

有很大的优势, 尤其在研究过程动力学与基于聚合物材料和金属中出现的小型、纳米到微米尺寸系统热力学的预期之间的关系时, 对于动力学研究来说, 重要的是从传统 DSC 到 FSC 的时间尺度分别从秒下降到毫秒。通过匹配 FSC 的升温速率, 使其能够捕捉到重组、熔化、化学反应、蒸发、变性、分解等一系列反应的变化^[7]。Schick^[8,9]等人, 借助商业应用的热传导性真空规 (Xen-TCG3880), 发展出一种功率补偿型超快扫描量热仪, 该仪器的可控扫描速率高达 10^6K/s 。本文对配比为 70/30mol% 的聚偏氟乙烯-三氟乙烷的等温结晶动力学进行了 FSC 检测。

1 实验部分

1.1 实验样品

本文所用的样品是北京爱普思隆科技有限公司生产的 70/30 mol% P (VDF-TrFE)。

1.2 实验主要仪器及设备

本文使用的超快扫描量热仪是在 Schick 所改进的超快扫描芯片量热仪的基础上自行搭建的非绝热功率补偿型 FSC, 此仪器的可控升降温速率达 10^5K/s ; 使用的芯片是 Xensor Integration 公司生产的 Xen-39470b 薄膜芯片传

感器；体视显微镜准备样品时辅助使用。

1.3 实验方案

在显微镜下将 P(VDF-TrFE) 70/30mol% 的样品切成纳米级颗粒，并预融在芯片传感器样品侧的中心加热区。实验装备装入炉体后抽真空通氮气，使用 FSC_NI 程序控制整个系统的升降温速率和等温时间。本实验都将使用 5000K/s 的扫描速率对配比为 70/30mol% 的聚偏氟乙烯-三氟乙烯样品进行研究。

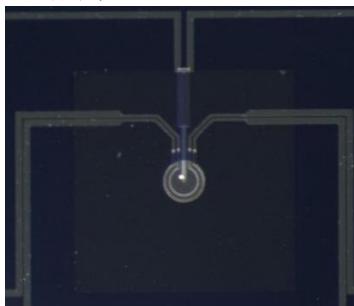


图 1 显微镜下的预融后的 P(VDF-TrFE) 70/30 mol% 样品

2 分析与讨论

图 2 是使用 5000K/s 的扫描速率对配比为 70/30mol% 的聚偏氟乙烯-三氟乙烯样品进行扫描。利用超快扫描量热仪 FSC 使样品在相同的等温时间下升到不同的等温结晶温度，先升温至 480K 再降至 160K 以消除热历史；然后升至不同的温度（200~470K）等温 20s 后降回 160K；最后再进行一次升降温，升温至 480K 再降回 160K，以获取熔融曲线，结果如图 2 所示。研究再升温得到的熔融曲线。

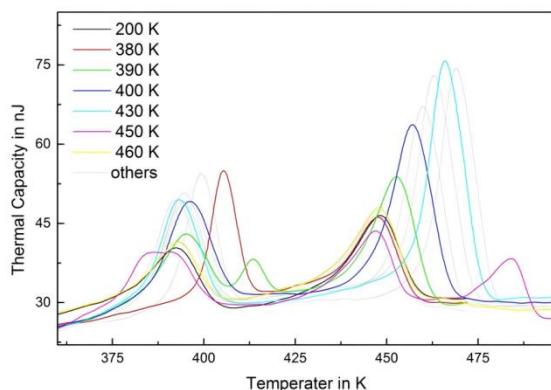
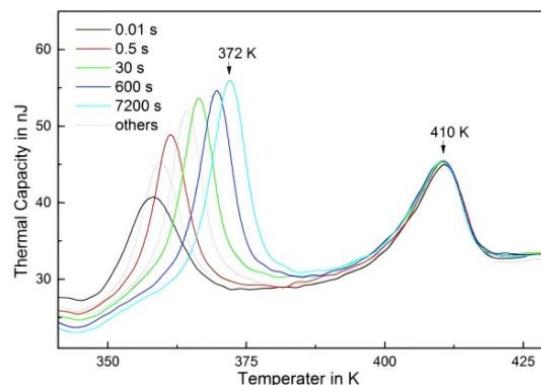


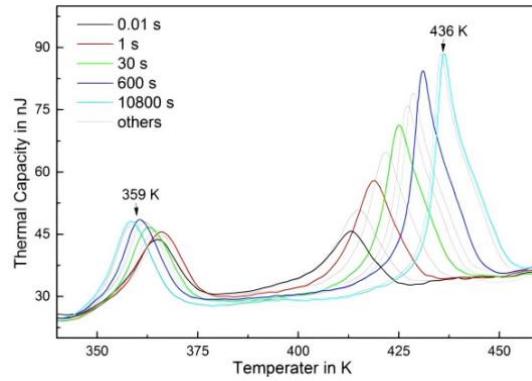
图 2 P(VDF-TrFE) 70/30mol% 样品在 200~470K 分别等温 20s 的熔融曲线图

从图中可以看出 P(VDF-TrFE) 70/30mol% 样品从等温温度在 380K 附近低温峰开始向着高温区移动。在 390K 等温结晶时，出现了三个峰，发生了顺电-铁电转变。等温温度在 390K 之前样品的熔点没有发生变化，一直稳定在 447K 左右，低温峰向高温移动并且面积增大，信号变强，峰形越来越尖锐。等温温度超过 390K 后，配比为 70/30mol% 的聚偏氟乙烯-三氟乙烯的熔融峰慢慢向温度高的区域靠近，面积也一直增大，峰形也变得越来越尖锐，

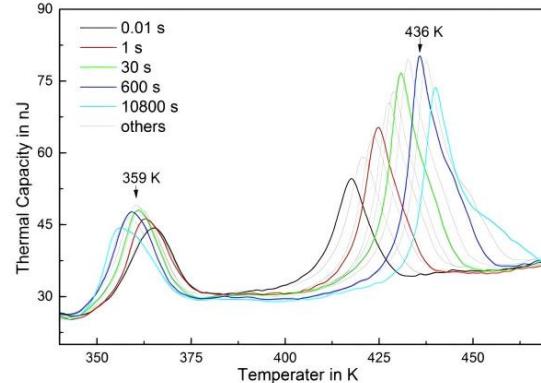
低温居里峰则向低温移动，两个峰分布在两边没有融合。等温温度在 430K 时熔融峰达到最大值，此时的熔点大概在 465K。等温温度在 450K 时，再次出现三个峰，超过 450K 后低温居里峰与高温熔融峰都减弱，回到了 380K 之前没有发生顺电-铁电转变的时候。说明配比为 70/30mol% 的聚偏氟乙烯-三氟乙烯样品在低温下等温结晶生成顺电相，过高与过低的温度都不利于 P(VDF-TrFE) 70/30 样品铁电相的结晶。



(a) P(VDF-TrFE) 70/30mol% 的样品在 340K 等温结晶 0.01~10800s 的熔融曲线图



(b) P(VDF-TrFE) 70/30mol% 的样品在 380K 等温结晶 0.01~10800s 的熔融曲线图



(c) P(VDF-TrFE) 70/30mol% 的样品在 400K 等温结晶 0.01~10800s 的熔融曲线图

图 3 聚偏氟乙烯-三氟乙烯样品熔融曲线图

图3 (a) 是配比为 70/30mol%的聚偏氟乙烯-三氟乙烯样品在 340K 处等温结晶 0.01~10800s 的熔融曲线图。P (VDF-TrFE) 70/30 在 340K 处等温结晶生成顺电相，没有转变为铁电相，顺电相随着等温时间的增加变得越来越稳定。随着等温时间的增加，低温峰慢慢向着高温区移动，熔点由 360K 附近慢慢增大并稳定在 370K 左右，熔融峰的面积则逐渐增大，峰值越来越高，峰形也变得愈来愈尖锐。高温峰则一直稳定在 410K 左右，几乎没有变化，熔融峰的面积也没有发生改变。

图3 (b) 是配比为 70/30mol%的聚偏氟乙烯-三氟乙烯样品在 380K 下等温结晶 0.01~10800s 的熔融曲线图。由图可以看出，P (VDF-TrFE) 70/30 样品起始出现两个小的熔融峰，随着等温时间的增加，低温峰没有发生太大的变化稳定在 359K 左右，高温峰逐渐向着高温区移动并稳定在 436K 左右，熔融峰的面积越来越大，峰形越来越尖锐。随着等温时间逐渐增大，聚偏氟乙烯-三氟乙烯等温结晶产生的晶体稳定性更高。在 380K 下等温结晶的高温峰在等温了 600s 后开始发生偏移，峰形不再对称，说明此时晶体内存在两种晶体。低温峰几乎没有发生改变。

图3 (c) 是配比为 70/30mol%的聚偏氟乙烯-三氟乙烯样品在 400K 下等温结晶 0.01~10800s 的熔融曲线图。低温峰没有发生移动，一直在 359K 附近，高温峰则以更快的速率向高温区移动，等温结晶的时间越久，高温峰的峰值越大，直至 600s 后达到最大值，接着慢慢开始减小。同样地，在等温时间为 600s 时峰值达到最大值，此时熔融峰熔点达到了 436K。等温时间超过 600s 后，熔融峰的峰值开始有了下降的趋势，仍然向着高温区移动。说明等温结晶温度超过 390K 后不利于 P(VDF-TrFE) 70/30mol% 样品的铁电相的生长。

3 结束语

通过对配比为 70/30mol% 的 P (VDF-TrFE) 进行 FSC 检测得出以下结论：

利用 FSC 对样品使用 5000K/s 的扫描速率，在 200~470K 分别等温 20s，熔融峰峰值随着等温温度的升高表现出先增强后减弱的走向，这表明过高和过低的温度都会限制配比为 70/30mol% 的聚偏氟乙烯-三氟乙烯样品结晶，

它在等温结晶温度为 390K 之前生成顺电相，等温结晶温度在 390~430K 之间生成铁电相。

样品在同样的等温温度下，等温结晶时间越大样品的结晶度越高。样品的熔融峰随着等温时间的增大而变得愈发平稳，产生的晶体稳定性更高。等温结晶温度过高时，样品结晶能力下降。

[参考文献]

- [1] Valasek, J. Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt[J]. Physical Review, 1920, 17(4):475-481.
- [2] 吴强, 宋玉洁, 李俊. P(VDF-TrFE) 的铁电性能影响因素及研究现状[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(8):7.
- [3] 张小娅, 王金斌, 钟向丽, 等. 二维铁电材料的研究进展[J]. 湘潭大学学报(自然科学版), 2019, 41(4):92-106.
- [4] Tanaka R, Tashiro K, Kobayashi M. Annealing effect on the ferroelectric phase transition behavior and domain structure of vinylidene fluoride (VDF)-trifluoroethylene copolymers: a comparison between uniaxially oriented VDF 73 and 65% copolymers[J]. Polymer, 1999, 40(13):3855-3865.
- [5] Prabu A A, Lee J S, Kim K J, et al. Infrared spectroscopic studies on crystallization and Curie transition behavior of ultrathin films of P(VDF/TrFE) (72/28)[J]. Vibrational Spectroscopy, 2006, 41(1):1-13.
- [6] 张小芳, 夏卫民, 邢俊红, 等. 聚偏氟乙烯及其共聚物基压电复合材料的研究进展[J]. 复合材料学报, 2021, 38(4):23.
- [7] Poel G V, Istrate D, Magon A, et al. Performance and calibration of the Flash DSC 1, a new, MEMS-based fast scanning calorimeter[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2012, 110(3):1533-1546.
- [8] ZHURAVLEV E, SCHICK C. Fast scanning power compensated differential scanning nano-calorimeter: 1. The device[J]. Thermochimica Acta, 2010, 505(1):1-13.
- [9] MINAKOV A, SCHICK C. Ultrafast thermal processing and nanocalorimetry at heating and cooling rates up to 1 MK/s[J]. The Review of scientific instruments, 2007, 78(7):073902.

作者简介：冯晓雯（1996—），女，汉族，新疆塔城人，伊犁师范大学，研究方向：凝聚态相变与微结构。