



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **226 437 A1**

4(51) H 01 L 41/22

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

 (21) WP H 01 L / 235 779 3 (22) 15.12.81 (44) 21.08.85

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Institut für Polymerchemie, 1530 Teltow-Seehof, Kantstraße 55, DD

(72) Danz, Rudi, Dr.; Stark, Wolfgang, Dr., DD

 (54) Verfahren zur Erzeugung hochorientierter Strukturen in halogenierten Vinylpolymeren

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung hochorientierter Strukturen in halogenierten Vinylpolymerformkörpern. Die erzeugten stabilen hochorientierten Strukturen spielen bei der Anwendung der halogenierten Vinylpolymere als nichtlineare optische Elemente, in elektromechanischen und -akustischen Wandlern sowie als pyroelektrische Wandlerelemente eine bedeutende Rolle. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist es, in halogenierten Vinylpolymerformkörpern durch elementare Orientierungs- und Umordnungsvorgänge nach einem technisch einfachen und ökonomisch vorteilhaften Verfahren solche stabilen hochorientierten Strukturen zu erzeugen, die sich durch eine permanente und nicht relaxierende Orientierungslage auszeichnen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch charakterisiert, daß der Polymerformkörper in einem elektrischen Feld intermittierend temperiert wird, wobei das elektrische Feld andauernd oder intermittierend auf den Polymerformkörper einwirkt.

X

1

Dr. Rudi Danz
Dr. Wolfgang Stark

Teltow-Seehof, den 07.12.1981

Titel der Erfindung

Verfahren zur Erzeugung hochorientierter Strukturen in halogenierten Vinylpolymeren

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren, deren Anwendung eine wirksame Orientierung der polaren Molekülgruppen in halogenierten Vinylpolymeren gestattet. Das Verfahren ist auf fluorierte und chlorierte Vinylpolymere anwendbar. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelten Polymerformkörper zeichnen sich durch nichtlineare optische, piezo- und pyroelektrische Eigenschaften aus. Sie sind als nichtlineare optische Elemente, in elektromechanischen sowie -akustischen Wandlern und als pyroelektrische Meßelemente zu verwenden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Der Orientierung von Polymerformkörpern, insbesondere solchen aus halogenierten Vinylpolymeren, die in ihrer Primärstruktur polare Molekülgruppen enthalten, wurde bisher besondere Aufmerksamkeit geschenkt, da an ihnen aus Symmetrie-

15.DEZ.1981*977974

gründen eine Reihe interessanter optische und elektrischer Effekte zu erwarten waren, die hinsichtlich Piezo- und Pyroelektrizität auch bereits gefunden wurden.

Bei Polymerformkörpern ist es üblich, die Kettenorientierung durch mechanische Prozesse, insbesondere Reckprozesse zu bewirken. Reckprozesse führen zwar zu relativ guten Orientierungen der Kettenmoleküle in Reckrichtung, was aber nicht für eine effektive Wirkung der physikalischen Effekte ausreicht. Die physikalischen Effekte treten nur dann in ihrer Gesamtheit und für eine Nutzung genügend stark auf, wenn darüber hinaus auch die Molekülgruppen, die senkrecht zu den Kettenachsen angeordnet sind, eine Vorzugsorientierung besitzen, d.h., es ist eine Orientierung notwendig, wie sie von den Einkristallen bekannt ist.

An halogenierten Vinylpolymeren (z.B. Polyvinylidenfluorid und Polyvinylfluorid) ist die Möglichkeit gegeben, die senkrecht zu den Kettenachsen angeordneten polaren Gruppen durch Wechselwirkung mit elektrischen Feldern in einem Polungsprozeß zu orientieren. Dieser Polungsprozeß ist in Verbindung mit der Gewinnung piezo- und pyroelektrischer Eigenschaften an den genannten Polymerformkörpern bekannt. (Micheron, F.; Lemonon, C., Molded piezoelectric transducer using polar polymers. J. Acoust. Soc. Am. 64 (1978) 6, S. 1720).

Die entsprechenden Polungsverfahren haben aber alle entscheidende Nachteile. Bei einigen ist die feldinduzierte Orientierung der Molekülgruppen nicht groß genug, weil die verwendeten Polungsfeldstärken zu niedrig sind (z.B. DE-OS 26 11 047, DE-OS 27 42 977, US-PS 3 985 914 und FR-PS 7-829 678). Mit anderen Verfahren gelingt es, wesentlich stärkere Felder impulsförmig, d.h. kurzzeitig, bei den erforderlichen hohen Polungstemperaturen anzulegen (DE-OS 27 19 880, DE-OS 27 19 881, DD-Pat. 141 881, DD-Pat. 143 123). Dabei wird zwar im elektrischen Feld eine wirksame Dipolausrichtung erreicht, wenn aber nach dem Abküh-

len der Probe unter Beibehaltung des elektrischen Feldes die Spannung weggenommen wird, relaxiert ein großer Teil der ausgerichteten Dipole wieder. Die angewendeten Polungsregime führen nur in bestimmten Bereichen der Probe zu stabilen orientierten Strukturen, die ohne elektrisches Feld keiner Relaxation unterliegen. Das drückt sich insbesondere darin aus, daß der Orientierungsgrad der ausgerichteten Dipole kleiner als 50 % ist (Cohen, J.; Edelman, S., Pyroelectric effect in polyvinylfluoride. Nature Phys. Sci. 233 (1971) 6, S. 12; Gallantree, H.R.; Quilliam, R.M., Polarized poly(vinylidene fluoride) - its application to pyroelectric and piezoelectric devices. The Marconi Review 4 (1976) S. 189-200).

Ziel der Erfindung

Die Erfindung stellt sich zum Ziel, ein Verfahren zu schaffen, das die Erzeugung stabiler hochorientierter Strukturen in halogenierten Vinylpolymeren gestattet. Das Verfahren soll geeignet sein, mit hoher Reproduzierbarkeit und niedriger Ausschußrate die Produktion qualitativ hochwertiger Polymermaterialien zu verwirklichen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

- Aufgabenstellung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem man stabile hochorientierte Strukturen in halogenierten Vinylpolymeren durch Polung in starken elektrischen Feldern erzeugen kann. Die dazu notwendigen Orientierungs- und Umordnungsvorgänge in den Polymerformkörpern sollen bewirkt werden, indem ein spezielles Temperatur-Spannungs-Zeit-Regime angewendet wird.

4

4

- Merkmale der Erfindung

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Polung eines halogenierten Vinylpolymeren, vorzugsweise eines fluorierten Vinylpolymerformkörpers, insbesondere einer fluorierten Polyvinylfluorid(PVF)-Folie bzw. Polyvinyliden(PVDF)-Folie unter einer intermittierenden Wärme- und andauernden Spannungsbehandlung oder unter sowohl einer intermittierenden Wärme- als auch einer intermittierenden Spannungsbehandlung durchgeführt wird, wobei man die Polungstemperatur T_p , beginnend oberhalb T_g (T_g - Glasstemperatur des Polymers) mit der Anzahl der Behandlungszyklen ansteigen läßt, bis sie Werte knapp unterhalb T_m (T_m - Schmelztemperatur des Polymers) annimmt.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß es nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gelingt, die Polung des Polymerformkörpers trotz der erforderlichen extremen Temperatur- und Polungsspannungsbedingungen genügend lange ohne elektrische Durchschläge vornehmen zu können, wie sie zur Erzeugung der erforderlichen elementaren Orientierungs- und Umordnungsvorgänge erforderlich sind, die sich dann auf Grund der Besonderheiten des erfindungsgemäßen Verfahrens zu einem solchen Gesamtprozeß addieren, der die gewünschten stabilen hochorientierten Strukturen im Polymerformkörper zur Folge hat.

In einer ersten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine konstante, andauernde Polungsspannung U_p an den auf einer Halterung angeordneten Polymerformkörper gelegt und dieser einem Wärmestrom, der z.B. durch Wärmeleitung, Wärmestrahlung oder durch ein gasförmiges Wärmedium übertragen wird, ausgesetzt. Die Temperatur T_H des Wärmestromes und die Dauer seiner Einwirkung werden dabei so gewählt, daß während des ersten Behandlungszyklus der Polymerformkörper zunächst auf eine Polungstemperatur T_p^1 erwärmt wird, die oberhalb T_g und ca. 100 K

unterhalb T_m liegt. Danach wird die Einwirkung des Wärmestromes jedoch solange unterbrochen, bis sich der Polymerformkörper durch Wärmeabgabe an die Halterung oder die Umgebung wieder um mindestens 50 K unterhalb T_p^1 abgekühlt hat. Die beschriebene Behandlung wird genügend oft, vorzugsweise jedoch während 5 oder mehr Zyklen, unter sukzessiver Erhöhung von T_H und/oder Erhöhung der Einwirkungsdauer des Wärmestromes fortgesetzt, bis an dem Polymerformkörper eine Polungstemperatur T_p^n (n - Anzahl der Zyklen) von wenigen K, vorzugsweise 5 bis 10 K, erreicht ist. Während eines jeden Behandlungszyklus muß der Wärmestrom nach dem Erreichen der jeweiligen Polungstemperatur T_p^n des Polymerformkörpers unterbrochen werden, damit sich dieser wieder um mindestens 50 K abkühlen kann.

In einer zweiten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine konstante Polungsspannung intermittierend und in Kombination mit der intermittierenden Wärmebehandlung an den Polymerformkörper gelegt. Das in der ersten Variante aufgezeigte Temperaturregime wird so mit der Spannungsbehandlung gekoppelt, daß die Polungsspannung U_p nicht während der Einwirkungsdauer des Wärmestromes, sondern nur während der Unterbrechungsphase des Wärmestromes am Polymerformkörper anliegt. Das bedeutet, daß U_p während eines jeden Behandlungszyklus unmittelbar nach Unterbrechung des Wärmestromes eingeschaltet wird und nur solange aufrechterhalten bleibt, bis die Unterbrechung der Wärmezufuhr wieder aufgehoben wird.

Die Anwendung der zweiten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ist insbesondere bei der Behandlung von durchschlagsempfindlichen Polymerformkörpern von Vorteil.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Eine 0,015 mm dicke, beidseitig metallisierte PVF-Folie wird auf einer Halterung angeordnet und eine konstante, andauern-

de Polungsspannung U_p von 4 kV an die Folie gelegt. Mittels eines Heißluftgenerators wird ein Wärmestrom mit einer Temperatur T_H von 140°C erzeugt und damit die PVF-Folie intermittierend temperiert, indem man den Wärmestrom durch eine rotierende Steuerscheibe, die im Tastverhältnis von 1:1 unterbrochen ist, in gleichmäßigen Intervallen ungehindert auf den Polymerformkörper einwirken läßt und wieder von ihm fernhält. Die Rotationsfrequenz beträgt 0,1 Hz, so daß ein Behandlungszyklus 10 s andauert.

Während des ersten Behandlungszyklus wird die PVF-Folie auf $T_p^1 = 100^\circ\text{C}$ erwärmt, um sich in der anschließenden Abkühlphase wieder auf 40°C abzukühlen. Diese zyklische Behandlung wird durch Rotation der Steuerscheibe 10 mal angewendet, wobei die Temperatur T_H sukzessive auf 170°C erhöht wird, so daß nach dem letzten Zyklus eine T_p^{10} von 160°C an der Folie erreicht ist.

Durch Anwendung dieser Verfahrensvariante werden im Polymerformkörper 85 % der vorhandenen CF-Dipole senkrecht zur Folienebene orientiert, die in dieser Orientierungslage permanent verbleiben und nicht wieder relaxieren.

Beispiel 2

Eine 0,012 mm dicke PVDF-Folie wird analog Beispiel 1 periodisch erwärmt und abgekühlt. Die Polungsspannung U_p von 4 kV wird dagegen in Abhängigkeit vom Temperaturverlauf an den Polymerformkörper geschaltet. Beim ersten Behandlungszyklus wird U_p erst nach der Erwärmung der Folie auf T_p^1 geschaltet, d.h. nachdem der Polymerkörper durch Rotation der Steuerscheibe vom Heißluftstrom getrennt wurde. Sobald die sich drehende Steuerscheibe den Heißluftstrom zum Polymerformkörper erneut freigibt, wird U_p wieder abgeschaltet. Nach Anwendung von 15 derartigen Behandlungszyklen wird eine T_p^{15} von 170°C an der PVDF-Folie erreicht.

Die Anwendung der beschriebenen Verfahrensvariante führt zu einer effektiven Orientierung der CF_2 -Gruppen, wobei der Orientierungsgrad 90 % beträgt und die Dipole in ihrer Orientierungslage permanent verbleiben.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Erzeugung hochorientierter Strukturen in halogenierten Vinylpolymerformkörpern, gekennzeichnet dadurch, daß der Polymerformkörper in einem elektrischen Feld intermittierend während mehrerer Behandlungszyklen, vorzugsweise ≥ 5 Behandlungszyklen, temperiert wird, wobei das Feld andauernd oder intermittierend auf den Polymerformkörper einwirkt.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß durch die intermittierende Temperaturbehandlung während eines jeden Behandlungszyklus eine Temperaturdifferenz von mindestens 50 K am Polymerformkörper eingestellt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß mit zunehmender Zahl der Behandlungszyklen eine sukzessive Temperaturerhöhung am Polymerformkörper bis wenige K, vorzugsweise 5 bis 10 K, unterhalb der Schmelztemperatur des Polymers eingestellt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß bei intermittierendem elektrischen Feld die Polungsspannung nur während der Abkühlphase eines jeden Behandlungszyklus am Polymerformkörper anliegt.