

聚丙烯压电驻极体膜的压电和声学性能研究*

张欣梧 张晓青†

(同济大学物理科学与工程学院, 上海市特殊人工微结构材料及技术重点实验室, 上海 200092)

(2013年4月8日收到; 2013年5月16日收到修改稿)

以多孔聚丙烯 (PP) 膜为原材料, 通过压缩气体膨化工艺和电晕极化方法成功制备出 PP 压电驻极体膜, 并研究了该功能膜的压电和声学性能. 结果表明 PP 压电驻极体膜厚度方向和横向的杨氏模量分别为 1.4 和 480 MPa, 因此压电系数 d_{33} 比 d_{31} 和 d_{32} 高 2 个量级以上, d_{33} 是该类压电膜压电效应的主要性能指标, 而 d_{31} 和 d_{32} 可以忽略不计. PP 压电驻极体膜的准静态压电系数 d_{33} 在 15—35 kPa 的压强范围内具有良好的线性度. 在 2—300 Hz 的测试频率范围内, 300 Hz 下的 d_{33} 是 2 Hz 下的 81%, 这主要是由 PP 膜的杨氏模量随频率增大而增强引起的. 在 100 Hz—100 kHz 的音频和超声波频率范围内, PP 压电驻极体膜具有平坦的频响曲线; 在 1 kHz 下其开路电压灵敏度与压电系数 d_{33} 分别为 0.85 mV/Pa 和 164 pC/N.

关键词: 聚丙烯压电驻极体, 压电效应, 声学性能

PACS: 77.84.-s, 77.55.H-, 43.35.Ns

DOI: 10.7498/aps.62.167702

1 引言

微孔结构聚丙烯 (PP) 膜 (即 PP 泡沫膜) 具有价廉、质轻、柔韧、机械性能好等优点, 被广泛应用于包装、绝缘、保温等领域^[1]. 1996 年芬兰的科学家发现, 经过特殊电极化处理的微孔结构 PP 膜呈现强压电效应^[2]. 从本质上讲这类材料的基体为空间电荷驻极体, 同时表现出类似于铁电材料的电滞回线, 因此被命名为铁电驻极体 (ferroelectrets) 或压电驻极体 (piezoelectrets)^[3,4], 是一类新型的人工微结构压电功能材料^[5-8]. 压电驻极体不仅拥有强的压电效应, 而且具有聚合物薄膜特有的高柔韧性、低声阻抗、低成本、大面积成膜等优点, 可以广泛地应用于制备柔性薄膜力传感器、能量采集器、柔性场效应管、声电传感器、水听器、非接触 (non-contact) 超声波相控阵检测和成像系统等等^[3,9-13].

本文报道 PP 压电驻极体膜的力学性能、准静态和动态压电性能, 以及音频和超声波响应特性.

2 实验工作

2.1 样品制备

本研究以 50 μm 厚的市售 PP 泡沫膜为原材料. 首先将 PP 泡沫膜裁剪成 10 cm \times 15 cm 的长方形样品, 然后采用压缩气体膨化工艺对样品膜进行微结构改性^[5,13], 最后利用针 - 板结构电晕装置对改性后的 PP 样品膜在室温下进行极化处理. 电晕电压为 -20 kV, 针 - 平板间距为 7 cm, 充电时间为 60 s. 极化后的样品在室温下储存一段时间后在其两面蒸镀直径为 20 mm 的圆形铝电极. 经测量, 样品膜的厚度约为 70 μm .

2.2 PP 压电驻极体膜的力学性能

由于 PP 压电驻极体膜的厚度只有几十微米, 所以其厚度方向的杨氏模量很难用传统的聚合物力学性能测试设备准确获得. 因此, 为了确定 PP 压电驻极体膜厚度方向的杨氏模量, 本研究中利用高精度阻抗分析仪 (novocontrol alpha-a high perfor-

* 国家自然科学基金 (批准号: 51173137) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: 同济大学 2012) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: x.zhang@tongji.edu.cn

mance frequency analyzer) 测量样品膜在双面自由振动模式下的复电容随频率变化的曲线, 利用下式确定膜厚度方向的杨氏模量 Y_3 ^[14]:

$$f_a = \frac{1}{2s} \sqrt{\frac{Y_3}{\rho}}, \quad (1)$$

其中 f_a 为厚度振动模式下的反谐振频率, ρ 为膜的体密度, s 为膜的厚度.

对于 PP 压电驻极体膜横向 (即沿薄膜表面方向) 杨氏模量的测量, 本研究利用动态机械性能分析仪 (DMA8000) 记录样品膜的应力 - 应变曲线, 由此获得样品膜横向弹性模量的信息. 拉伸力的速率为 0.2 N/min, 测试频率为 1.0 Hz. 弹性形变状态下杨氏模量 Y_1 (或 Y_2) 与应力 σ 和应变 ε 之间的关系为

$$Y_1 = \sigma / \varepsilon, \quad (2)$$

通过 (2) 式确定横向的杨氏模量 Y_1 和 Y_2 .

2.3 PP 压电驻极体膜的准静态压电系数 d_{33} 的测量

压电效应反映压电功能材料的电学量和力学量之间的转换关系. 在恒定电场和熵的条件下, 沿直角坐标系方向的纵向正压电应变系数 d_{33} 可以表示为

$$d_{33} = \left(\frac{\partial D}{\partial X} \right) E, T, \quad (3)$$

其中 D, X, E, T 分别表示电位移矢量、应力分量、电场强度和温度.

本文中采用准静态法, 利用正压电效应测量 PP 压电驻极体膜的准静态压电系数 d_{33} . 首先将样品置于样品架, 然后将质量为 m 的砝码加在样品上, 利用静电计 (Keithley 6514) 测量样品膜上下两电极的感应电荷的变化量 Q , 利用公式 $d_{33} = Q/mg$ 来确定样品的准静态压电系数 d_{33} , 其中 g 为重力加速度. 保持样品膜的面积不变, 通过改变砝码的质量可以得到压电系数 d_{33} 的压强特性. 为了消除加载过程对测量数据的影响, 文中的数据均是在释放压力 10 s 时记录的数据.

2.4 低频段 PP 压电驻极体膜动态压电系数 d_{33} 测试

为了测量样品在 2—300 Hz 低频段下的压电系数 d_{33} , 本文利用振动台向样品施加不同频率的正

弦力, 测量不同激励频率下样品电极上感应电荷量的变化^[15]. 将样品安置在一个振动台上, 并在上面施加 1.0 N 的静压力, 然后通过振动台向样品施加峰值为 0.5 N 的正弦力. 连接在振动台上的力传感器用于记录正弦力信号. 样品电极上的感应电荷经过一个电荷放大器放大后输入到示波器进行记录. 采用公式 $d_{33} = Q_m/F_m$ 计算出压电系数 d_{33} , 其中 Q_m 和 F_m 分别为峰值感应电量和正弦力峰值. 图 1 是该实验装置的示意图.

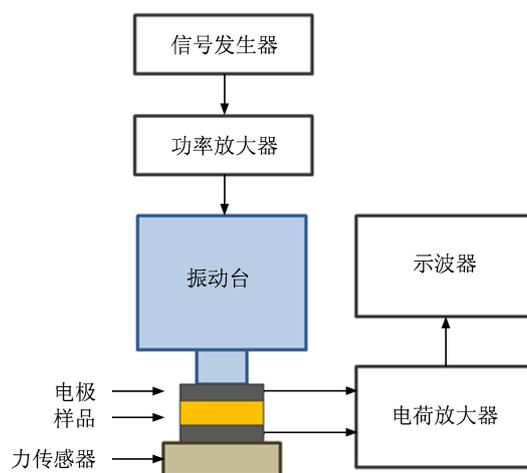


图 1 低频段动态压电系数 d_{33} 测试系统示意图

2.5 PP 压电驻极体膜的音频和超声频响曲线的测量

为了研究 PP 压电驻极体膜在音频和超声波频段的频率特性, 首先将双面镀有铝电极的直径为 20 mm 圆形样品膜用导电胶粘贴在一个样品架上制备成如图 2(a) 所示的声电传感器, 然后利用图 2(b) 所示的实验装置来测定声电传感器在 100 Hz—100 kHz 声波激励下的开路输出电压. 扬声器与声电传感器之间的距离为 15 cm. 为了避免标准传声器 (B&K 4135) 和待测声电传感器同时放入所引起的相互影响, 研究中采用替代法测量传声器的轴向自由场灵敏度, 即将标准传声器和待测声电传感器交替地放在声场中的同一测量位置上分别测量其开路输出电压. 利用下列公式获得 PP 压电驻极体声电传感器开路电压灵敏度 M_v 随频率的变化情况:

$$M_v = V/p, \quad (4)$$

其中, V 是开路输出电压, p 是声压.

声电传感器电压灵敏度级 s 为

$$s = 20 \lg \frac{M_v}{M_0}, \quad (5)$$

其中 M_0 为基准灵敏度, 本研究中取 1 V/Pa .

利用 (6) 式可计算出 PP 压电驻极体膜的压电系数 d_{33} ^[16]:

$$d_{33} = M_v \cdot C_F / A_F, \quad (6)$$

其中 C_F 是样品的电容, A_F 是样品的面积.

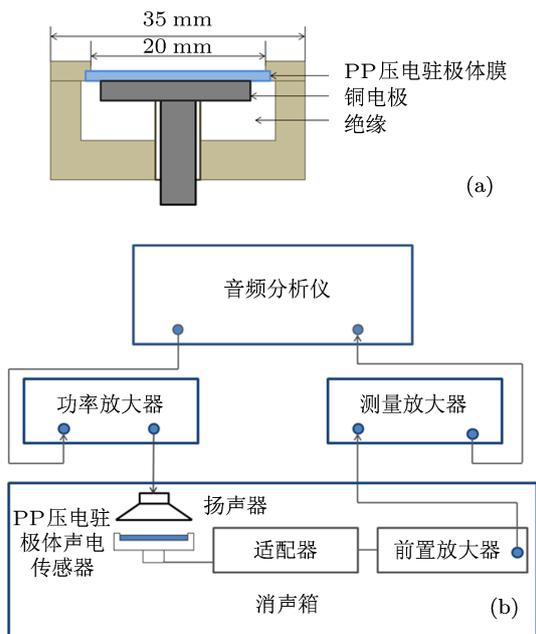


图2 PP 压电驻极体声电传感器结构示意图 (a) 和声学测试系统示意图 (b)

3 结果与讨论

3.1 PP 压电驻极体膜的杨氏模量

图 3 是直径为 20 mm 的圆形 PP 压电驻极体样品膜在自由夹持下的复电容谱图. 由图 3 可以看出, 在 $1 \text{ Hz}—1 \text{ MHz}$ 的频率范围内, 样品膜的复电容谱有 3 个反谐振峰, 其中较小的两个反谐振峰出现在 $30—70 \text{ kHz}$ 区域内, 而最大的反谐振峰位于 420 kHz 附近. $30—70 \text{ kHz}$ 频率范围内的谐振峰与样品膜的横向振动相关, 而 420 kHz 附近的是样品膜厚度方向振动的反谐振频率, 这与文献中报道的实验数据符合. 样品膜的厚度为 $70 \mu\text{m}$, 面密度为 0.029 kg/m^2 , 由此可以得到样品膜的体密度约为 414 kg/m^3 . 将膜的厚度 ($70 \mu\text{m}$)、谐振频率 (取 420 kHz), 以及样品的体密度 (414 kg/m^3) 代入 (1) 式, 得到 PP 压电驻极体膜厚度方向的杨氏模量 Y_3 为 1.4 MPa , 这一数值与文献 [14] 中数据基本一致.

为了考察沿 PP 压电驻极体膜表面方向的拉伸杨氏模量 Y_1 和 Y_2 , 利用 DMA8000 测量了样品膜在不同实验温度下的应力 - 应变曲线. 图 4 是 PP 压电驻极体膜样品在 $30, 50$ 和 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 下的应力 - 应变曲线的测量结果, 其中预应力为 1.0 MPa . 由图 4 可以看出, 在应变小于 0.6% 的实验范围内所有样品的应力 - 应变曲线都表现出良好的线性关系, 说明样品处于弹性形变范围. 图 4 还表明, 随着实验温度的提高, 应力 - 应变曲线的斜率逐渐下降, 说明 PP 压电驻极体膜的 Y_1 和 Y_2 随着温度的升高而降低, 这符合热塑性聚合物的一般规律. 根据 (2) 式所示的应力应变的函数关系, 在 $30, 50$ 和 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 的实验温度下, PP 压电驻极体膜的拉伸模量分别约为 $480, 160$ 和 120 MPa . 与厚度方向的杨氏模量 Y_3 (1.4 MPa) 相比, PP 压电驻极体膜横向拉伸模量高出 2 个量级以上. PP 压电驻极体膜内部孔洞的扁平状透镜结构是导致材料厚度方向和横向力学性能巨大差异的主要因素^[3,17]. 根据压电驻极体的层状理论模型^[16]可知, 压电系数 d_{33} 相应地要比 d_{31} 和 d_{32} 高出 2 个量级以上. 因此, PP 压电驻极体膜的压电系数 d_{33} 非常强, 而 d_{31} 和 d_{32} 可以忽略不计.

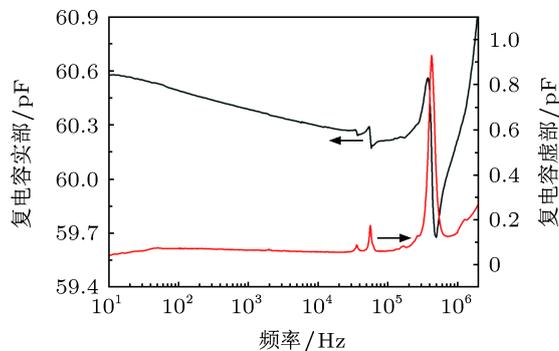


图3 PP 压电驻极体膜在自由夹持下的复电容谱图

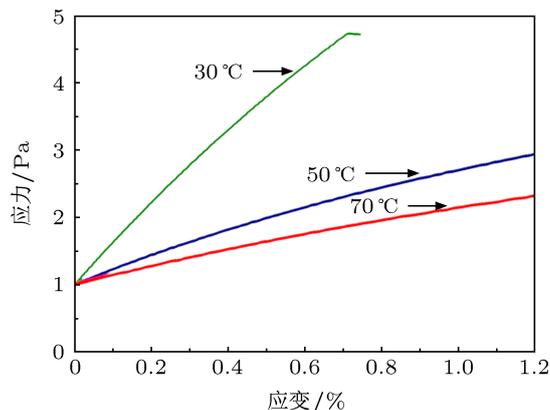


图4 PP 压电驻极体膜在不同温度下的应力 - 应变曲线

3.2 PP 压电驻极体膜的压强特性

压电功能膜的产业化应用要求材料的压电系数在一定压强范围内必须满足良好的线性关系,它也是评价材料压电性能及其应用可能性的重要指标之一.因此,本研究考察了PP压电驻极体膜压电系数 d_{33} 的压强特性.图5为三个PP压电驻极体膜的准静态压电系数 d_{33} 与加载压强的关系曲线,其中每一个数据点是三次测量结果的平均值.图5中的结果表明,3个样品膜的准静态压电系数 d_{33} 在200—250 pC/N 范围内.在1—15 kPa 的压强范围内,样品膜的压电系数 d_{33} 随着压强的增大略有增加,这可能与膜表面平整度有关,相关研究也观察到了类似的现象.在15—35 kPa 的压强范围内,压电系数 d_{33} 基本保持不变,说明PP压电驻极体膜在这一压强范围内的力学变形属于弹性形变,材料的压电效应应具有有良好的线性度.

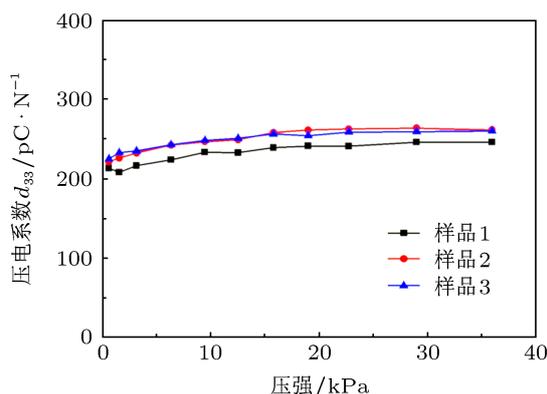


图5 PP 压电驻极体膜压电系数 d_{33} 的压强特性

3.3 PP 压电驻极体膜的低频段动态特性

利用正压电效应,PP压电驻极体膜可以用做振动传感器和加速度传感器中的换能器件,而在这些应用中压电膜的压电系数 d_{33} 的频率特性尤为重要.因此,本研究中测量了PP压电驻极体膜在2—300 Hz 正弦力驱动下的压电系数 d_{33} .图6是三个PP压电驻极体样品的压电系数 d_{33} 随频率变化的曲线.图中的每一个数据点是五次测量结果的平均值.由图6中可以看出,所有样品压电系数 d_{33} 的频率特性完全一致,即样品的 d_{33} 随着驱动力频率的增大而略有下降.在2 Hz 力的驱动下,样品的压电系数 d_{33} 约为320 pC/N;而在300 Hz 下,压电系数 d_{33} 约为260 pC/N,是2 Hz 频率下的81%.

根据压电驻极体的层结构理论模型^[16],压电系数 d_{33} 与材料内部孔洞壁上的电荷密度 σ 及厚

度方向杨氏模量 Y 的关系可以表示为

$$d_{33} = \frac{\epsilon\sigma}{Y} \frac{1 + s_2/s_1}{(1 + \epsilon(s_2/s_1))^2}, \quad (7)$$

其中, s_1 和 s_2 分别为PP膜中聚合物层和由孔洞形成的空气层的总厚度, ϵ 是PP的相对介电常数.由于实验是在室温下进行的,所以PP压电驻极体膜的机械结构和电荷密度没有发生变化.因此,图6中观察到的压电系数 d_{33} 随频率增加而降低的现象应该是由PP膜杨氏模量的变化引起的.聚合物材料的杨氏模量随着频率的增大而增强^[18],这一现象在多孔聚合物材料中表现的尤为显著^[19].

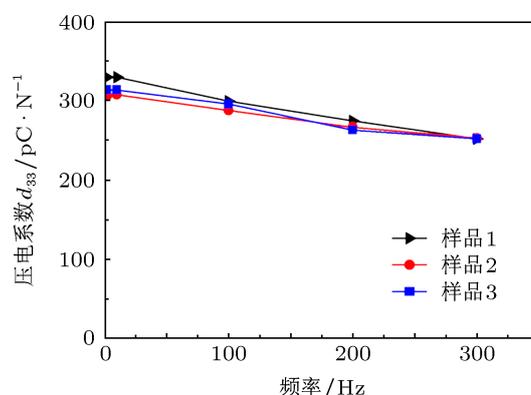


图6 PP 压电驻极体膜压电系数 d_{33} 的频率特性

3.4 PP 压电驻极体膜的声学性能

将PP压电驻极体膜制备成传声器后,可以通过声学方法测量传声器的灵敏度来确定样品膜的压电系数 d_{33} ^[20].与准静态和低频段(2—300 Hz)测量方法相比,声学测量的优点是无论样品膜表面是否平整,在相对低的频率下(即声波波长远大于样品尺寸时)声压可以均匀地施加到样品膜的表面.图7是PP压电驻极体传声器的频响曲线,参考基准灵敏度为1 V/Pa.由图7可以看出,PP压电驻极体传声器在1000 Hz 的开路电压灵敏度级 s 为-61 dB(即 $M_v = 0.85$ mV/Pa);在100—1000 Hz 范围内 s 非常平坦,其变化在1 dB 以内;而从1000 Hz 开始, s 随频率的增大急剧增强,并在10 kHz 附近达到峰值(约为-54 dB)后开始下降,在100 kHz 附近回落到-60 dB.100—1000 Hz 范围内 s 随频率增大而略微下降是由PP压电驻极体膜杨氏模量随频率增大而增强引起的^[5,13,19].而10 kHz 附近的频响峰值与声衍射效应相关:如图2(a)所示,本研究中的传声器的外径为35 mm,PP压电驻极体膜的直径为20 mm,因此,较强的衍射效应出现在10—

20 kHz 附近. 去除衍射效应的影响可知, PP 压电驻极体膜在 100 Hz—100 kHz 频率范围内表现出非常平坦的声压响应曲线.

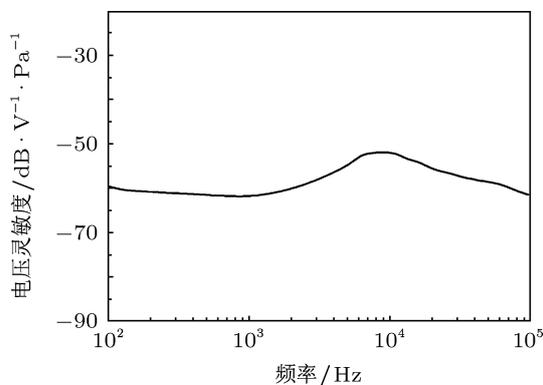


图7 PP 压电驻极体声电传感器的频响曲线

利用 (6) 式所示压电系数 d_{33} 与电压灵敏度 M_v 的函数关系可以由 M_v 的测量数据计算出 PP 压电驻极体膜的压电系数 d_{33} . 图 7 中样品在 1 kHz 下的电容为 60.5 pF, 面积为 3.14 cm², 电压灵敏度为 0.85 mV/Pa, 将这些数据代入 (6) 式中得到 PP 压电驻极体膜在 1 kHz 下的压电系数 d_{33} 为 164 pC/N.

4 结论

PP 压电驻极体膜厚度方向和横向的杨氏模量分别为 1.4 MPa 和 480 MPa, 因此压电系数 d_{33} 比 d_{31} 和 d_{32} 高 2 个量级以上, d_{33} 是该类压电膜压电效应的主要性能指标, 而 d_{31} 和 d_{32} 可以忽略不计. PP 压电驻极体膜的准静态压电系数 d_{33} 在 15—35 kPa 的压强范围内具有良好的线性度. 在 2—300 Hz 的测试频率范围内, d_{33} 随频率的增大而略有下降, 300 Hz 下的 d_{33} 是 2 Hz 下的 81%, 这主要是由 PP 膜的杨氏模量随频率增大而增强引起的. 在 100 Hz—100 kHz 的音频和超声波频率范围内, PP 压电驻极体膜具有平坦的频响曲线; 在 1 kHz 下其开路电压灵敏度和压电系数 d_{33} 分别为 0.85 mV/Pa 和 164 pC/N.

本研究中的部分实验工作在德国达姆斯塔特工业大学和波茨坦大学完成. 作者感谢德国达姆斯塔特工业大学的 Gerhard M. Sessler 教授和波茨坦大学的 Reimund Gerhard 教授的有益讨论和提供部分实验设备.

- [1] Klempner D, Frisch K C 1991 *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology* (Muchen: Hanser Publisher)
- [2] Leikkala J, Poramo R, Nyholm K, Kaikkonen T 1996 *Med. Biol. Eng. Comput.* **34** 67
- [3] Bauer S, Gerhard-Multhaupt R, Sessler G M 2004 *Phys. Today* **57** 37
- [4] Lindner M, Hoislbauer H, Schödauier R, Bauer-Gogonea S, Bauer S 2004 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **11** 255
- [5] Zhang X, Hillenbrand J, Sessler G M 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 1226
- [6] Zhang X Q, Huang J F, Wang F P, Xia Z F, 2008 *Acta Phys. Sin.* **52** 1902 (in Chinese) [张晓青, 黄金峰, 王飞鹏, 夏钟福 2008 物理学报 **52** 1902]
- [7] Zhang P F, Xia Z F, Qiu X L, Wang F P, Wu X Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 904 (in Chinese) [张鹏锋, 夏钟福, 邱勋林, 王飞鹏, 吴贤勇 2006 物理学报 **55** 904]
- [8] Zhang X, Hillenbrand J, Sessler G M, Haberzettl S, Lou K 2012 *Appl. Phys. A* **107** 621
- [9] You Q, Lou K, Zhang X, Zhang Y 2011 *Proceedings of the 2011 Symposium on Piezoelectricity, Acoustic Waves, and Device Applications* (USA NJ: IEEE Operations Center) p395
- [10] Graz I, Kaltenbrunner M, Keplinger C, Schwödauier R, Bauer S, Lacour S P, Wagner S 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 073501
- [11] Hillenbrand J, Sessler G M 2004 *J. Acoust. Soc. Am.* **116** 3267
- [12] Kressmann R 2004 *J. Acoust. Soc. Am.* **109** 1412
- [13] Zhang X, Hillenbrand J, Sessler G M 2004 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** 2146
- [14] Mellinger A 2003 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **10** 842
- [15] Kressmann R 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 3489
- [16] Sessler G M, Hillenbrand J 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3405
- [17] Wan Y, Xie L, Lou K, Zhang X, Zhong Z 2012 *J. Mech. Phys. Sol.* **60** 1310
- [18] Lagakos N, Jarzynski J, Cole J H, Bucaro J A 1986 *J. Appl. Phys.* **59** 4017
- [19] Gibson L J, Ashby M F 1997 *Cellular Solids* (London: Cambridge University Press)
- [20] Zhang X, Hillenbrand J, Sessler G M 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 054114

Piezoelectric and acoustic behavior of polypropylene piezoelectret films*

Zhang Xin-Wu Zhang Xiao-Qing[†]

(Shanghai Key Laboratory of Special Artificial Microstructure Materials and Technology, School of Physics Science and Engineering Tongji University, Shanghai 200092, China)

(Received 8 April 2013; revised manuscript received 16 May 2013)

Abstract

Piezoelectrets are made from cellular polypropylene(pp)foam sheets by using a pressed-gas expansion followed by corona charging process. The elastic modulus, piezoelectricity and the acoustic response of such fabricated films are investigated. The results show that the Young's modulus in the thickness direction is more than two orders of magnitude higher than those in the transverse directions. The d_{33} coefficient remains linear in an applied pressure range from 15 to 35 kPa. As measuring frequency increases from 2 to 300 Hz, d_{33} coefficient decreases to 81%, which is probably associated with the enhancement of elastic modulus of the film with pressure increasing. In a range from 100 Hz to 100 kHz, the PP piezoelectric films exhibit flat frequency response curves. The open circuit voltage sensitivity and d_{33} coefficient at 1 kHz are 0.84 mV/Pa and 164 pC/N, respectively.

Keywords: polypropylene piezoelectrets, piezoelectricity, acoustic response

PACS: 77.84.-s, 77.55.H-, 43.35.Ns

DOI: 10.7498/aps.62.167702

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51173137) and the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant No. Tongji University 2012).

[†] Corresponding author. E-mail: x.zhang@tongji.edu.cn