

聚丙烯蜂窝膜驻极体压电系数的测量 及压电性的改善*

张鹏锋[†] 夏钟福 邱勋林 吴贤勇

(同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092)

(2004 年 7 月 21 日收到, 2004 年 9 月 2 日收到修改稿)

利用介电谐振谱分析了聚丙烯蜂窝状原生膜(PP Cellular, PQ50 型)的力学及介电参数, 测得其压电系数 d_{33} 约为 18pC/N . 经合理的压力膨化工艺处理后, 其 d_{33} 可增加至 367pC/N , 比久负盛名的铁电聚合物聚偏氟乙烯(PVDF)的 d_{33} 高 20 倍以上, 也高于压电陶瓷锆钛酸铅(PZT)的相应值. 结合扫描电镜照片及根据 PP 蜂窝膜压电理论模型分析了这类空间电荷型非极性孔洞薄膜驻极体呈现高压电系数的结构和物理根源.

关键词: 聚丙烯蜂窝膜, 压电性, 介电谐振, 压力膨化处理

PACC: 7760, 7360, 7220J

1. 引 言

自从 1919 年 Nicolson 在研究罗息盐晶体的电容、电流和电导与频率的关系中报道了介电谐振频率曲线的三年后, Cady 以压电谐振理论描述了条状石英的纵向振荡. 这一理论后来被 Vol Laue 扩展, 并率先从压电材料的介电谐振曲线导出压电系数^[1]. 1976 年, Ohigashi 成功地观测到了聚偏氟乙烯(PVDF)的压电谐振^[2], 此后介电谐振分析被广泛地用于研究各种压电聚合物的相关力学和介电性质.

和陶瓷材料相比, 铁电聚合物如 PVDF 具有柔顺性、薄膜型、低介电常数及与水 and 人体良好的声阻抗匹配等诸多优点已经得到广泛的应用^[3]. 但由于其较低的压电活性(例如 $d_{33} \approx 15\text{pC/N}$)而限制了它的应用领域. 近年来, 人们发现具有封闭孔洞的聚丙烯(Polypropylene, PP)蜂窝膜, 和聚四氟乙烯(Polytetrafluoroethylene, PTFE)多孔膜既呈现出高压电活性, 其量值可与压电陶瓷相媲美^[4,5], 又具有突出的空间电荷储存能力^[6,7], 使其在声讯工程, 医疗诊断及无损检测所涉及的传感器和驱动器等方面都呈现出诱人的应用前景^[8,9].

众所周知, 聚合物材料的压电性和其力学及介

电性质紧密相关^[10]. PP 蜂窝膜的力学性质由其自身的密度, 材料的结构如孔度、孔洞的形状与尺寸等决定, 其介电行为则与封闭型孔洞的气体/聚合物界面处介质区的形貌特征、陷阱能级及其几何分布密切相关^[11]. 压力膨化工艺由于实施伴随着热处理的机械拉伸, 不仅可以改变 PP 蜂窝膜的力学参量, 还能调控其介电性质. 因此, 在严格受控的条件下, 调节压力膨化处理工艺的相关参数, 可能实现使材料的微结构及其形貌特征向着有利于压电活性增强的方向转换, 利用介电谐振谱的监测能有效地洞察和分析这些参量的变化规律, 从而可能从结构和理论模型上揭示其压电活性增强的材料结构和驻极体根源.

2. 样品及实验

样品为南亚塑胶工业股份有限公司生产的 PP 合成纸(PQ50 型, 厚度 $50\mu\text{m}$, 密度 550kg/m^3). 压力膨化处理^[12]是在高压釜和温控炉中实现的, 即将样品放入高压腔后通入一定量的高压高纯氮气, 在室温下存放一定时间后打开高压腔放气, 使腔内压力迅速下降至常压并将样品放入温控炉内老化一定时间后取出. 样品在常温常压下进行恒压电晕充电

* 国家自然科学基金(批准号: 50073016)和德国大众汽车基金会(批准号: 1/77365)资助的课题.

[†]E-mail: Zhangpengfeng@physics.tongji.edu.cn, 电话: 02165982763.

(PNCs0000-3ump, Heinzinger, Germany), 经室温下储存一段时间后将其中面蒸镀圆形铝电极. 而在由不同制备和极化工艺条件下形成的 PP 蜂窝膜驻极体的介电谐振谱则由阻抗分析仪 (4294A, Agilent, Japan) 测得.

3. 结果与讨论

3.1. 以介电谐振谱测量压电系数的理论描述

若只考虑样品以纵向伸缩 (Thickness Extension, TE) 模式的谐振, 在压电谐振频率附近, 压电薄膜的介电谐振谱可表示为^[1, 13]

$$\alpha(\omega) = \frac{C_0}{1 - k_t^2 \frac{\tan(\omega/4f_a)}{(\omega/4f_a)}} - iC_{\text{loss}}, \quad (1)$$

这里的 $\alpha(\omega)$ 为随频率变化的压电薄膜的电容的实部, $C_0 = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{a}$ 为压电薄膜的静态电容 (ϵ_0 为真空介电常数, ϵ_r 为薄膜的相对介电常数, A 为电极的有效面积), 而 k_t , f_a 和 C_{loss} 分别表示压电薄膜的机电耦合系数, TE 模式下反谐振频率和恒定的介电损耗.

如果测量时样品处于不同的力学状态, 可能得到不同的谐振频率. 例如在自由振动时, 即振动部分不受外力箝制, 则 f_a 和弹性模量 c_{33} 、材料密度 ρ 及厚度 a 的关系为

$$f_a = \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{c_{33}}{\rho}}. \quad (2)$$

然而倘若样品的振动部分被单面固定, 上述关系变成

$$f_a = \frac{1}{4a} \sqrt{\frac{c_{33}}{\rho}}. \quad (3)$$

(1) 式中的 k_t 和压电系数 d_{33} , c_{33} 及 ϵ_r 间的关系可由^[14]

$$k_t = d_{33} \sqrt{\frac{c_{33}}{\epsilon_0 \epsilon_r}} \quad (4)$$

决定.

利用所测定的介电谐振谱, 根据(1)式进行最小二乘拟合, 可求得 f_a , k_t , C_0 和 C_{loss} 各量值, 再通过(2)–(4)式即可确定 ϵ_r , c_{33} 和 d_{33} . 因此, 利用介电谐振法可同时确定压电材料的几个重要物理参数 c_{33} , ϵ_r , k_t 和 d_{33} .

3.2. PP 蜂窝膜驻极体的压电性

表 1 用介电谐振法测得的几种聚合物薄膜驻极体与压电效应相关的基本参数

	β -PVDF	HS01	PQ50 (原生膜)	PQ50 (压力膨化处理后)
k_t	0.205	0.06	0.014	0.11
ϵ_t	7.7	1.23	1.53	1.28
c_{33} (10^6 N/m ²)	9470	2.2	8.7	1.0
d_{33} (pC/N)	17.4	140	18	367

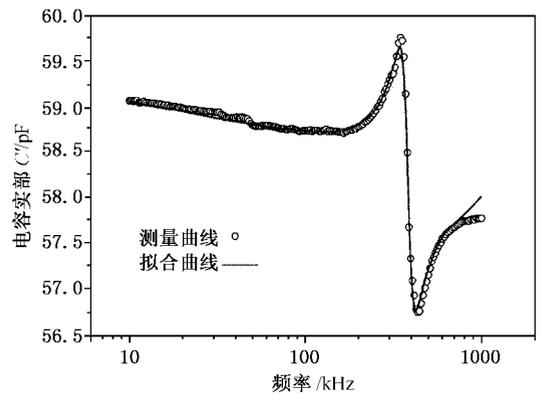


图 1 经压力膨化处理后的 PQ50 介电谐振谱的电容实部及其拟合曲线

图 1 为实验测得的介电谐振谱及其拟合曲线 (已考虑电路中各种元件和导线的电容及电感的影响) 除了高频端以外, 二者几乎完全重合, 拟合及计算结果如表 1 所示. 表中的 HS01 是一种具有高压电性的 PP 蜂窝膜, 由芬兰 VTT 公司生产. 其中, PVDF 和 HS01 的数据分别取自文献 [2] 和 [15]. 利用介电谐振法我们测得的 PVDF 的压电系数为 17.4 pC/N, 这和用其他方法测出的数值非常接近^[14], 从而确认借助这种方法测得的表 1 中空间电荷型孔洞薄膜驻极体材料的压电系数是可靠的. 通过表 1 中相关数据的比较可见: 虽然 PQ50 原生膜的压电性和 PVDF 接近, 但其弹性模量却比 PVDF 低了 3 个数量级以上, 显然, 和 PVDF 相比, PQ50 具有高得多的力学顺度. 进而, 经过压力膨化处理后, PQ50 的压电系数 d_{33} 大大上升, 和经介电谐振谱分析得到通过压力膨化处理后样品的 k_t 也提高为原膜的约 8 倍, c_{33} 下降到原膜的 1/9, 而 ϵ_r 仅发生有限的变化. 这些结果也被 (4) 式中经压力膨化后的 PP 蜂窝膜压电系数 d_{33} 和 c_{33} , ϵ_r , k_t 的变化规律的理论描述所证实. 表中还

说明 压力膨化处理后的 PQ50 的压电系数是 PVDF 的 20 倍,且约为芬兰 VTT 公司生产著名的 PP 孔洞商品膜 HS01 的 2.5 倍,加之 PQ50 膜的价格比 HS01 膜价格低得多,因此具有重要的应用前景。

3.3. PP 蜂窝膜压电性的结构与理论根源

图 2 为 PQ50 蜂窝膜经压力膨化工艺处理前后的电镜照片。膨化前的 PQ50 多孔膜(图 2(a))的封闭式孔洞接近透镜状,其横向尺寸约为几十微米,而纵向尺寸仅有几微米。经膨化后,横向尺寸基本不变,但孔洞的纵向尺寸明显上升(图 2(b))。由于采用无栅恒压电晕充电(电晕电压高达 20kV),使得在充电过程中的强场作用导致孔洞内的气体发生 Paschen 击穿^[16],孔洞内气体的电离化形成的异号电荷在驻极体孔洞局域区电场的作用下分别向孔洞上下表面迁移,并最终被俘获在相应孔洞的上下介质表面层的陷阱中。显然,极化后荷电的孔洞可视为沿电场方向排列的宏观电偶极子(图 3)。当含有这类孔洞的 PP 蜂窝膜在外力作用下形变时,必然引起宏观偶极子对位于薄膜上下表面处电极的相对位移,诱导电极上的感应电荷密度的变化,形成压电效应。

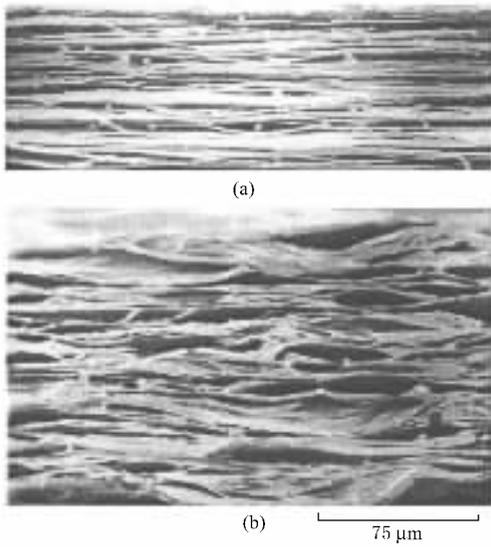


图 2 PQ50 蜂窝膜的截面电镜照片 (a)压力膨化前;(b)压力膨化后

根据图 2 的电镜照片及图 3 的电荷分布图,PP 蜂窝膜的压电模型可以用由 n 个聚合物层和 $(n-1)$ 个空气层交叠形成的多层夹心系统(各聚合物层的介电常数和厚度分别为 ϵ_p 和 a_{1i} ,空气层的厚度为 a_{2i})来描述,其相应层的气体/聚合物界面的等效

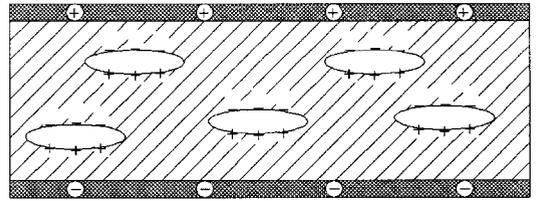


图 3 PP 蜂窝膜中电荷分布示意图

面电荷密度为 $\pm \sigma_i$,则系统的压电系数可表示为^[17]

$$d_{33} = -\frac{\epsilon_p a}{c_{33}} \frac{a_1 \sum a_{2i} \sigma_i}{a_2 (a_1 + \epsilon_p a_2)^2}, \quad (5)$$

式中 a, a_1, a_2 分别为样品、样品中的聚合物层和空气层的总厚度。如果将极化后的孔洞看作沿电场方向排列的宏观电偶极子,则可认为

$$\sum a_{2i} \sigma_i = \frac{\sum P_i}{S} = \frac{P_r V}{S} = P_r a, \quad (6)$$

其中 P_r 是孔洞薄膜的剩余极化强度,将(6)式代入(5)式得

$$d_{33} = -\frac{\epsilon_p a^2}{c_{33}} \frac{a_1 P_r}{a_2 (a_1 + \epsilon_p a_2)^2}. \quad (7)$$

对于 PQ50 聚丙烯蜂窝膜(7)式中的 ϵ_p, a_1 为定值。如果将 d_{33} 对 a_2 求偏导,可得当 $a_2 = 0$ 时的 d_{33} 取得最大值。因此经过压力膨化处理后,随着厚度 a 的增加, d_{33} 应不断减小,但上述分析结果是基于在厚度变化过程中(即压力膨化处理前后)始终保持 c_{33} 和 P_r 不变的前提下得出的。实际上,在较高气压下的热处理可能使得更多的气体进入气泡,导致孔洞的膨胀,因此,在蜂窝膜厚度增加的同时,也引起薄膜的弹性模量的迅速下降(表 1),即力学顺度大大上升。与此同时,由于孔洞的膨胀引起它们内表面面积增加,进而,相应的介质表面形貌结构因热处理而变化,从而可能因形成更多和更复杂的陷阱而改善了其俘获电荷的能力^[6,18],实现了在相同的充电条件下沉积更高浓度的电荷密度,导致 P_r 增加。另一方面,由于压电聚合物薄膜的 k_t 随 P_r 增加而增加^[19],因此压力膨化处理也提高了薄膜的机电耦合系数,这一结果已被表 1 所测得的 k_t 值所证实。上述两个有利因素的叠加作用不仅抵消了因单纯厚度增加对 d_{33} 的消极影响,还使得 d_{33} 较压力膨化处理前明显提高。因此选择合理的参数进行压力膨化处理能有效地改善 PQ50 蜂窝膜的压电性。

4. 结 论

利用经合理调控工艺参数的压力膨化处理既极大地降低了 PQ50 蜂窝膜驻极体的弹性模量,又提

高了材料的电荷俘获能力,从而使其经压力膨化处理后压电系数 d_{33} 极大上升(从原生膜的 18pC/N 提高到 367pC/N),明显地改善了这种 PP 蜂窝膜的压电性.这一结果为其用作各种压电传感器和驱动器的芯片材料奠定了实验和理论基础.

-
- [1] Mellinger A 2003 *IEEE Trans. D-EI* **10** 842
- [2] Ohigashi H 1976 *J. Appl. Phys.* **47** 949
- [3] Fukada E 2000 *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelect. Freq. Contr.* **47** 1277
- [4] Gerhard-Multhaupt R, Kuenstler W, Goerne T, Pucher A, Weinhold T, Seiss M, Xia Z F, Wedel A and Danz R 2000 *IEEE Trans. D - EI* **7** 480
- [5] Hillenbrand J *et al* 2003 *IEEE Report* 03CH37471 Ann. Rep. Conf. Electr. Insul. Diel. Phenom. (Albuquerque) 40
- [6] Xia Z F, Gerhard - Multhaupt R, Kuenstler W, Wedel A and Danz R 1999 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **32** 83
- [7] Xia Z F, Wedel A and Danz R 2003 *IEEE Trans. D - EI* **10** 102
- [8] Backman J 1990 *J. Audio. Eng. Soc.* **38** 364
- [9] Lakala J and Paajamen M 1999 Proc. ISE10, *IEEE Report* 99CH36256 261
- [10] Wang F P, Xia Z F, Wu Y H and Qiu X L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1534 (in Chinese) [王飞鹏、夏钟福、吴越华、邱勋林 2004 物理学报 **53** 1534]
- [11] Paajanen M, Minkinen H and Raukola J 2002 Proc. ISE11, *IEEE Report* 02CH37383 191
- [12] Wegener M, Wirges W and Gerhard - Multhaupt R 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 392
- [13] IEEE standard on piezoelectricity, ANSI/IEEE Std. 176 - 1987 1987
- [14] Xia Z F 2001 *Electrets* (Beijing : Science Press) p355, 380 (in Chinese) 夏钟福 2001 驻极体(北京 科学出版社)第 355,380 页]
- [15] Neugschwandtner G S, Schwoediauer R, Bauer-Gogonea S, Bauer S, Paajanen M and Leikkala J 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 4503
- [16] Wegener M, Paajanen M, Wirges W and Gerhard - Multhaupt R 2002 Proc. ISE11, *IEEE Report* 02CH37383 54
- [17] Paajanen M, 2001 *The cellular polypropylene electret material - Electromechanical properties* (D. Tech. Dissertation, Department of Electrical Engineering, Tampere University of Technology, VTT Publication, Vol. 436, Technical Research Center of Finland, Espoo)
- [18] Hillenbrand J and Sessler G M 2000 *IEEE Trans. D - EI* **7** 537
- [19] Koga K and Ohigashi H 1986 *J. Appl. Phys.* **59** 2142

The measurement of piezoelectric coefficient for PP cellular electret and the improvement of its piezoelectricity *

Zhang Peng-Feng Xia Zhong-Fu Qiu Xun-Lin Wu Xian-Yong
(*Pohl Institute of Solid State Physics ,Tongji University ,Shanghai 200092 ,China*)
(Received 21 July 2004 ; revised manuscript received 2 September 2004)

Abstract

In this paper , mechanical and dielectric parameters of virgin PP cellular film(type PQ50) were analyzed by dielectric resonance spectroscopy , and piezoelectric d_{33} coefficient of 18pC/N was measured. Up to 367pC/N of piezoelectric d_{33} coefficient for PP cellular electret was performed by means of pressure-expansion techniques under the reasonable treatment conditions , which is about 20 times higher than that of famous ferroelectric polymer β -PVDF and which is higher than that of piezoelectric ceramic PZT. Based on scanning electron micrograph and according to the piezoelectric theory model for PP cellular film the structural and physical sources for high piezoelectric coefficient of these kinds of nonpolar porous film electret with space charge were discussed.

Keywords : polypropylene cellular film , piezoelectricity , dielectric resonance , pressure – expansion treatment

PACC : 7760 , 7360 , 7220J

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 50073016) and the Volkswagen Foundation of Germany(Grant No. 1/77365).