

多孔聚四氟乙烯/氟代乙烯丙烯共聚物 复合驻极体材料的压电效应研究^{*}

陈钢进¹⁾ 夏钟福²⁾

¹⁾ 浙江科技学院功能材料研究所, 杭州 310012)

²⁾ 同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092)

(2003 年 8 月 20 日收到, 2004 年 4 月 19 日收到修改稿)

采用高温熔融和电晕充电方法制备了由聚四氟乙烯/氟代乙烯丙烯共聚物复合而成的空间电荷驻极体压电膜. 借助准静态压电系数测量, 研究了制备工艺对复合膜压电活性的影响. 根据 Kacprzyk 等提出的复合驻极体膜的压电模型, 结合等温表面电位衰减和压电系数衰减测量结果, 讨论了驻极体复合膜系统中的压电性产生机制. 结果表明, 压电效应的大小不仅取决于俘获在材料中的电荷密度的大小, 还与被俘获电荷在材料中的存在形式和分布有关.

关键词: 空间电荷驻极体, 压电效应, 聚合物复合膜

PACC: 7220J, 7360H

1. 引言

已被广泛研究的 PVDK (polyvinylidene fluoride) 等传统压电聚合物材料中的压电性源于材料中取向的固有偶极电荷, 然而在 20 世纪 70 年代初期, Hayakawa 和 Wada^[1]在理论上证明了具有非均匀机械特性的空间电荷聚合物驻极体也具有压电性和热电性. 这一推断被 Crosnier 等^[2]在非极性聚丙烯薄膜材料中所证实. 1978 年, 受驻极体电容式麦克风工作机理的启发, Hennion 和 Lewiner^[3]提出由两层或多层软硬聚合物构成的三明治型结构的驻极体系统具有压电性. 这种复合膜系统由机械性能为“硬”和“软”(表示杨氏模量的相对高低)的聚合物组成, 空间电荷俘获在两种材料的界面上. 由于两种材料的黏弹性差别很大, 空间电荷在机械应力的作用下非对称性地向电极移动, 产生压电响应. 这一原理后来被 Kacprzyk 等^[4]在电晕充电的聚丙烯膜加一层弹性聚氨酯和聚四氟乙烯 (polytetrafluoroethylene, PTFE) 加聚丙烯膜的体系中所证实. 但聚丙烯膜泡沫材料的驻极体热稳定性太差, 温度高于 50℃ 就不能使用, 限制了这类材料的开发和应用. 1999 年以来, 多孔

微纤维 PTFE 优良的驻极体特性的发现^[5], 使得人们对不同复合膜系统的压电性研究有了新的兴趣. Neugschwandtner 等^[6]报道了 PTFE/PFCB (perfluorinated cyclobutene) 复合膜系统的压电性研究结果. Gerhard-Multhaupt 等^[7]将电晕充电的多孔 PTFE 和致密 PTFE 复合, 发现系统的压电性强烈地依赖于界面电荷的性质. 本文报道采用高温熔融和电晕充电方法制备的 PTFE/氟代乙烯丙烯共聚物 (Tetrafluoroethylene hexafluoropropylene copolymer, FEP) 的复合驻极体压电膜, 根据 Kacprzyk 等^[8]提出的复合驻极体膜的压电模型, 借助准静态压电系数测量, 研究了制备工艺对复合膜系统压电性的影响; 结合等温表面电位衰减和压电系数衰减测量结果, 研究了驻极体复合膜系统中压电性产生的机制.

2. 双层空间电荷驻极体复合膜系统的压电模型

双层驻极体复合膜的结构模型如图 1 所示. 各组成膜的厚度分别为 χ_1 和 χ_2 , 介电常数和弹性模量分别为 ϵ_1, E_1 和 ϵ_2, E_2 . 界面上的电荷密度为 q_s , 在上电极表面的感应电荷为 q_{se} .

^{*} 浙江省自然科学基金(批准号: M503126)资助的课题.

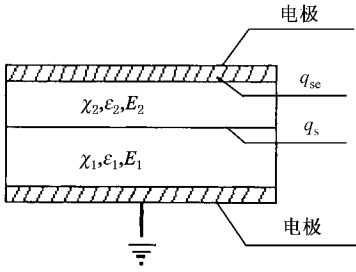


图1 双层空间电荷驻极体复合压电膜的结构模型



根据电磁感应原理,在短路的情况下 q_{se} 可表示为

$$q_{se} = \frac{-q_s}{1 + \frac{\epsilon_1 \chi_2}{\epsilon_2 \chi_1}}, \quad (1)$$

式中的负号只是表示 q_s 与 q_{se} 符号相反.

当在垂直于电极的表面向样品施加一作用力 F 时,PTFE 和 FEP 复合膜层将发生形变.这时厚度 χ_1 和 χ_2 的变化量分别为 $\Delta\chi_1$ 和 $\Delta\chi_2$,由此引起的感应电荷 q_{se} 的变化可表示为

$$\Delta q_{se} = -q_s \frac{\epsilon_1 \epsilon_2 \chi_1 \chi_2}{(\epsilon_2 \chi_1 + \epsilon_1 \chi_2)^2} \left(\frac{\Delta\chi_2}{\chi_2} - \frac{\Delta\chi_1}{\chi_1} \right). \quad (2)$$

假定 $\Delta\chi_1$ 和 $\Delta\chi_2$ 很小,且正比于作用力 F ,由 Hooke 定律可得

$$\left(\frac{\Delta\chi_2}{\chi_2} - \frac{\Delta\chi_1}{\chi_1} \right) = p \left(\frac{1}{E_2} - \frac{1}{E_1} \right), \quad (3)$$

式中 $p = F/S$ 是 F 作用在表面积为 S 的电极上所产生的压力.而压电系数 d_{33} 可定义为样品表面电荷的变化量与所施加的力之比,即 $d_{33} = \Delta q_{se}/p$. 因此有

$$d_{33} = -q_s \frac{\epsilon_1 \epsilon_2 \chi_1 \chi_2}{(\epsilon_2 \chi_1 + \epsilon_1 \chi_2)^2} \left(\frac{1}{E_2} - \frac{1}{E_1} \right). \quad (4)$$

(4) 式即为 Kacprzyk 根据弹性力学理论得出的压电系数计算公式.由(4)式可看到,只要两种膜的弹性模量 E_1 和 E_2 不同,在不同膜的界面上有电荷积累,就可观测到压电效应.

界面上的电荷密度 q_s 与表面电位间 U_e 的关系

$$q_s = \epsilon_0 \epsilon_1 \frac{U_e}{\chi_1}. \quad (5)$$

由此可得

$$d_{33} = -U_e \frac{\epsilon_0 \epsilon_1^2 \epsilon_2 \chi_2}{(\epsilon_2 \chi_1 + \epsilon_1 \chi_2)^2} \left(\frac{1}{E_2} - \frac{1}{E_1} \right). \quad (6)$$

3. 材料制备和实验方法

3.1. 复合膜的制备

本文所用的 PTFE 多孔膜来自于上海塑料研究所,膜厚约 $160 \mu\text{m}$ 、孔隙率约为 70%、孔径为 $5\text{--}10 \mu\text{m}$. FEP 是 Du Pont 公司的商品膜,厚度为 $50 \mu\text{m}$. 样品在使用前用异丙醇清洗后吹干备用. 复合膜的制备过程如下:先将多孔 PTFE 和 FEP 膜分别绷拉在一金属环上,然后将它们紧贴在一起,放入 300°C 的恒温炉中,加热 20 min 后取出,冷却至室温并剪成直径为 3 cm 的圆形小片备用.

3.2. 样品的注极

实验中对所有样品均采用针对面恒压电晕放电方法注极.注极前先在样品的一个面上蒸镀一直径为 1.5 cm、厚度为 100 nm 的圆形 Al 电极.注极时将镀有电极的一面接地.注极条件为:针电极与样品表面的距离为 4 cm,针电压为 $\pm 12 \text{ kV}$. 环境条件为:温度 300 K、气压 10^5 Pa 、相对湿度 45%. 注极后样品被储存在干燥器中,以减少空气中异性离子的补偿效应所引起的电荷衰减.

3.3. 压电系数及等温和热刺激表面电位衰减测量

纵向压电常数 d_{33} 采用准静态方法测量,其原理如图 2 所示.

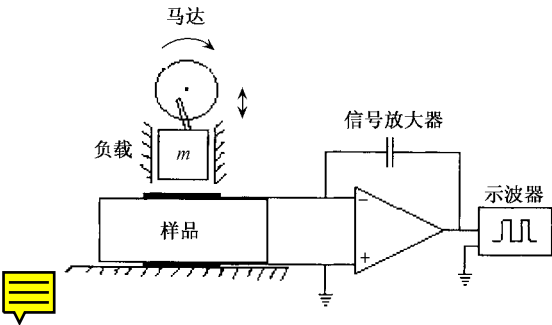


图2 测定压电系数的实验装置示意图

表面电位采用场效应非接触补偿法^[7]测定.等温表面电位衰减测量在一程序控温炉内完成,温度测定范围从室温至 260°C ,线性升温速度 $6^\circ\text{C}/\text{min}$,表面电位值每隔 10°C 记录一次.根据(5)式,电荷密度由所测得的表面电位值换算得到.



4. 结果与讨论

4.1. 注极条件对复合膜压电效应的影响

由(4)式给出的压电系数表达式可知,对一定的复合膜结构系统而言,其压电系数取决于系统界面层中电荷密度的大小.而电荷密度的大小与样品制备密切相关,如注极温度和时间、注极后的老化过程等.因此实验中采用了以下两种注极条件:(1)室温下注极1 min,然后在100℃老化2 h;(2)100℃下注极3 h.另外,由于组成膜在物理性质上的差异,不同注极方式将影响驻极体内电荷的分布.为了获得不同膜的物理性质对复合膜界面层中电荷密度及系统压电效应的影响规律,分别对样品从PTFE面和FEP面两种方式进行注极.注极时,将镀有Al电极的另一面接地.注极后在注极面上蒸镀Al电极,再测定压电常数,所得结果见表1.

表1 压电系数测定值及电荷密度的理论对应值

| 注极条件 | 注极方式 | $q_s/\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ | $d_{33}/\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$ | |
|-----------------------|-------|------------------------------------|--------------------------------------|-----|
| | | | 计算值 | 测定值 |
| 注极1 min, 100℃老化2 h | FEP面 | 40.3 | 64 | 20 |
| | PTFE面 | 212.4 | 335 | 27 |
| 100℃注极3 h | FEP面 | 45.7 | 72 | 34 |
| | PTFE面 | 148.7 | 235 | 26 |

由表1可见,当采用不同的注极方式时,由(5),(6)式计算所得复合膜的电荷密度和压电系数理论值差别很大.从PTFE面注极的值显著大于从FEP面注极的值.两种注极方式的实验测定值差别很小,但与理论值差得较多.这一结果与文献所报道的多孔PTFE/致密PTFE复合体系的结果相类似^[7].

4.2. 高温老化对复合膜压电效应的影响

对单面蒸镀Al电极的复合膜,在100℃下注极1 h后撤去电场,并在100℃下继续恒温老化5 h,观察压电系数的变化.压电系数的测量每小时1次.结果示于图3和图4.由图3、图4可见,随着老化时间的延长压电系数变小,但不同注极方式的衰减规律不同.从FEP面注极的复合膜,其压电系数衰减呈现逐渐变化的过程,正电晕注极优于负电晕注极.从PTFE面注极的复合膜,在注极后2 h内衰减很快,然后达到一恒定值,而且负电晕注极优于正电晕注极.

由(4)式可知,对一定组成和结构的复合膜而言,压电系数正比于电荷密度.显然,上述结果是由于多孔PTFE和FEP材料对电荷的俘获能力及电荷在材料中的稳定性不同所致.这也说明,复合膜系统压电效应的大小不仅仅取决于被俘获在系统界面层中的电荷密度的大小,还受驻极体电荷的存在形式和分布的影响.

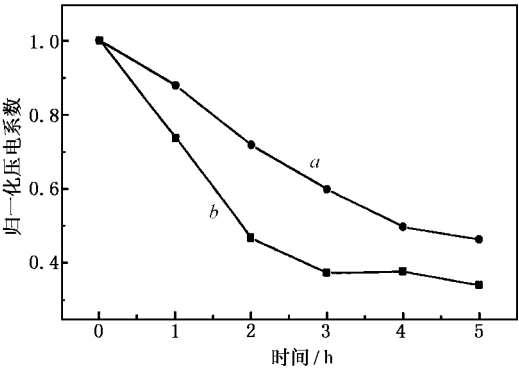


图3 从FEP面注极的复合膜在100℃下老化时的压电系数衰减曲线.曲线a为正电晕注极,曲线b为负电晕注极

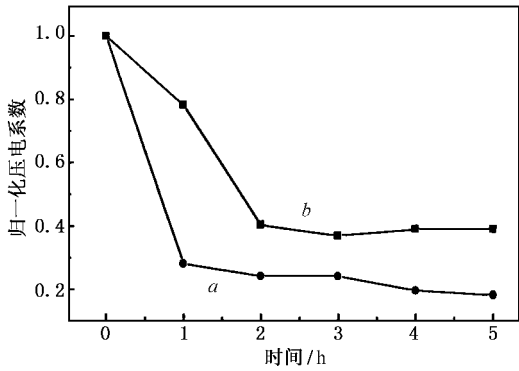


图4 从PTFE面注极的复合膜在100℃下老化时的压电系数衰减曲线.曲线a为正电晕注极,曲线b为负电晕注极

4.3. 高温老化对复合膜电荷密度的影响

在室温及栅控条件下(栅压为±1000 V)注极后,100℃下老化时复合膜的电荷密度衰减结果示于图5(从FEP面注极)和图6(从PTFE面注极).当复合膜从PTFE面注极时,负电晕注极时的电荷密度稳定性明显好于正电晕注极.负电晕注极时老化3 h后,电荷密度恒定在初始值的75%左右,而正电晕注极的样品老化2 h后电荷密度仅剩初始值的20%.当复合膜从FEP面注极时,正、负电晕注极后的电荷密度表现出相近的稳定性.老化3 h后,稳定

在初始值的 65% 左右.对注极后复合膜的热刺激表面电位衰减测量结果也表明:从 PTFE 面注极时,负电晕注极的电荷稳定性大大优于正电晕注极,而从 FEP 面注极的复合膜则呈现相近的电荷稳定性^[9].上述结果可从以下所述的 FEP 和多孔 PTFE 材料之间的结构差异中得到解释.

比较图 3、图 5 及图 4、图 6 的结果可看到,压电系数和电荷密度的衰减规律并不完全相同,其原因可能是与复合膜体内电荷的不均匀分布有关.这也表明 Kacprzyk 等提出的复合驻极体膜的压电模型只是一个理想化的模型.

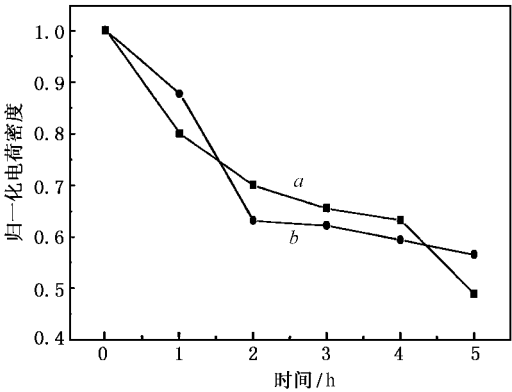


图 5 从 FEP 面注极的复合膜在 100℃ 下老化时的电荷密度衰减曲线.曲线 a 为正电晕注极,曲线 b 为负电晕注极

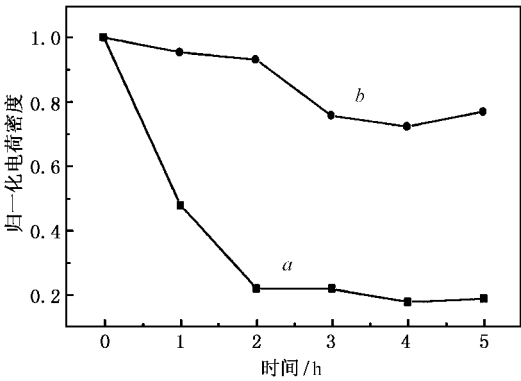


图 6 从 PTFE 面注极的复合膜在 100℃ 下老化时的电荷密度衰减曲线.曲线 a 为正电晕注极,曲线 b 为负电晕注极

4.4. 复合膜的界面结构及分析

FEP 是 PTFE 中的部分氟原子被 CF_3 基团取代后所形成的聚合物.已被确定具有像 PTFE 那样相同的基本螺旋构象, CF_3 侧基是作为缺陷结合在 PTFE 的晶格中.致密 FEP 和多孔 PTFE 膜的主要差

别在于它们结晶度的不同.在致密 FEP 膜中,非晶相是主要的,而在多孔 PTFE 膜中,可看到大量的空隙和材料的纤维状结构,这意味着有更多的界面和由于分子更好的取向性所产生更高的结晶度.显然,致密 FEP 和多孔 PTFE 膜之间电荷储存能力上的差别就在于此.

本实验制备的多孔 PTFE 和致密 FEP 复合膜的界面结构的扫描电子显微镜 (SEM) 图像示于图 7.由图 7 可见,多孔 PTFE 和致密 FEP 膜经高温复合,在界面处已形成了致密的结构,但在各组成膜的体内仍保留其原有的结构.

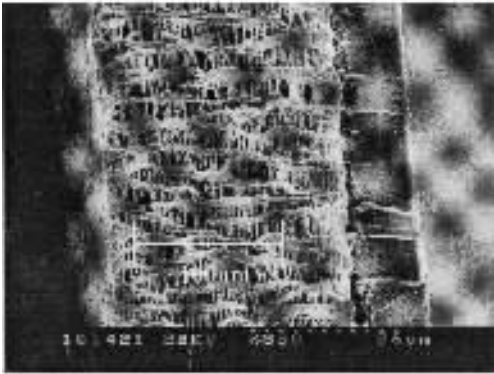


图 7 复合膜剖面 SEM 图

由(4)式可知,对于由不同材料构成的双层复合膜系统,各组成膜的厚度、介电常数和弹性模量都为常量,因此其压电系数的大小取决于界面上沉积的电荷密度.电荷密度越大,压电系数也越大.但实际上,由于构成材料的物理性质和结构不同,复合膜体内电荷的性质和分布十分复杂^[10].既有被各类陷阱所俘获的同号空间电荷,又有因极化或感应产生的异号电荷.而且当从不同材料面对复合膜注极时,在复合膜体内及界面将产生不同性质的驻极体电荷.当从多孔 PTFE 面进行电晕注极时,电晕所产生的离子可穿过孔隙.一方面,离子在 PTFE 孔隙中与材料分子发生碰撞并把电荷转移给材料分子,在孔隙中形成均匀分布的电荷层.另一方面,电晕放电所产生的离子可穿过 PTFE 层中的孔隙,直接沉积在复合膜的界面上,被 FEP 和 PTFE 界面陷阱所俘获.而当从致密 FEP 面充电时,由于缺乏电晕离子迁移的通道,电荷主要被俘获在 FEP 面的表面层中,在 FEP 和 PTFE 界面上和 PTFE 层的孔隙中,则将以感应或极化所产生的电荷为主.这些不同性质的电荷在外力的作用下,它们的行为将有很大的差异.文献[6]

对 PTFE/PFCB 复合膜系统的研究结果也表明 ,复合膜系统的压电效应受材料的制备工艺、驻极体的形成工艺影响很大 ,也就是说驻极体内电荷的分布对压电响应的产生至关重要 .限于篇幅 ,有关这方面的研究结果将另文报道 .

5. 结 论

多孔 PTFE 与致密 FEP 在高温下制成的复合

膜 ,通过电晕放电注极可产生压电效应 .其压电性源于被俘获在材料中的空间电荷 .压电效应的大小不仅取决于俘获在材料中的电荷密度大小 ,还与被俘获电荷在材料中的存在形式和分布有关 ,其规律还有待更深入的研究 .

本文的部分实验工作是在德国 Fraunhofer 应用聚合物研究所完成的 ,工作中还得到了 Rudi Danz 博士和 B. Elling 博士的帮助 ,在此向他们表示衷心的感谢 .

[1] Hayakawa R , Wada Y 1973 *Adv . Polymer Sci .* **11** 1

[2] Crosnier J J , Micheron F , Dreyfus G *et al* 1976 *J . Appl . Phys .* **47** 4798

[3] Hennion C , Lewiner J 1978 *Acoust . J . Soc . Am .* **62** 279

[4] Kacprzyk R , Motyl E , Gajewski J B *et al* 1995 *J . Electrostatics* **35** 161

[5] Xia Z F , Gerhard-Multhaupt R , K nstler W 1999 *J . Phys . D :Appl . Phys .* **32** L83

[6] Neugschwandtner G S , Schw diauer R , Bauer-Gogonea S *et al* 2001 *J . Appl . Phys .* **89** 4503

[7] Gerhard-Multhaupt R , Xia Z F , K nstler W *et al* 1999 *Proc . 10th Intern . Symp . Electrets (New York :IEEE)* pp273—276

[8] Kacprzyk R , Motyl E , Gajewski J B *et al* 1995 *J . Electrostatics* **35** 161

[9] Chen G J , Han G R , Danz R *et al* 2002 *Chin . Phys . Lett .* **19** 1856

[10] Xia Z F , Qiu X L , Zhang Y W *et al* 2002 *Acta Phys . Sin .* **51** 389 (in Chinese) 夏钟福、邱勋林、张治文等 2002 物理学报 **51** 389]

Study on piezoelectricity of hybrid films consisting of porous PTFE and Teflon FEP^{*}

Chen Gang-Jin¹⁾ Xia Zhong-Fu²⁾

¹⁾(Institute of Functional Material Research , Zhejiang University of Science and Technology , Hangzhou 310012 , China)

²⁾(Pohl Institute of Solid State Physics , Tongji University , Shanghai 200092 , China)

(Received 20 August 2003 ; revised manuscript received 19 April 2004)

Abstract

The electret hybrid film consisting of porous PTFE and Teflon FEP is prepared through co-melting method at high temperature and with corona charging . Their piezoelectric responses are investigated by means of decay measurement of isothermal piezoelectric coefficient and charge density . The piezoelectric mechanism is discussed according to the theoretical model proposed by Kacprzyk *et al* . The results indicate that the piezoelectric responses not only result from charge density but also correlate to the charge distribution in the bulk of hybrid film .

Keywords : space charge electret , piezoelectric effect , polymer hybrid film

PACC : 7220J , 7360H

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province , China (Grant No . M503126) .