

高 β 相PVDF材料的性能及其制备程细才, 晏伯武
(湖北理工学院计算机学院, 湖北黄石 435003)

摘要: 综述了铁电聚合物偏氟乙烯PVDF材料的高 β 相的制备方法, 包括不同条件下的退火、机械拉伸、极化处理、不同结晶、材料复合等对 β 相制备的影响, 并对其应用前景进行了展望。

关键词: PVDF; β 相; 极化

中图分类号: TQ174.75 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-2278(2014)02-0144-05

Properties and Preparation of PVDF Material with High β Phase

CHENG Xicai, YAN Bowu

(School of Computer, Hubei Polytechnic University, Huangshi 435003, Hubei, China)

Abstract: The different preparation methods of ferroelectric polymer polyvinylidene fluoride composite materials were summarized in this paper, the effects of annealing, mechanical stretching, crystallization, polarization, and synthesis on their preparation introduced, and their application prospects predicted.

Key words: PVDF; β phase; polarization

0 引言

钙钛矿结构 BaTiO_3 陶瓷的压电效应于1947年被发现, 而后压电性能更优的PZT材料于1954年得到公布, 但这类无机压电陶瓷材料质地硬而脆, 成型加工困难, 难以制备大尺寸器件等特性, 使其应用受到很大的限制。之后铁电聚合物聚偏氟乙烯(PVDF)的强压电活性和热释电效应分别由学者Kawai于1969年和Bergman于1971年发现, 聚偏二氟乙烯压电元件开始作为换能器应用于实践, 至今其最重要的应用还是用于电声和机电换能器上。PVDF能在 $-40\text{ }^\circ\text{C} \sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下长期使用, 柔韧性好, 易于加工, 可以与其他树脂共混改性, 保留其本身特性的同时, 还能得到一些新的特性, 可以和任意的被测表面紧密贴合; 而且其机械强度高, 硬度大, 抗蠕变性强、又有很好的耐冲击性能。因此, PVDF与其它材料的复合研究得到较好的发展, 如在PZT体积分数在70%时制备的0-3型PZT/PVDF压电复合材料能得到较好的综合性能^[1]。此外, 通过研磨和热压工艺制备镍填充聚偏氟乙烯复

合材料, 对高频适用器件的研究有较好的指导价值^[2]。

PVDF至少有 α , β , γ , δ 四种晶相, 而PVDF的铁电性主要归因于 β 相, 所以提高 β 晶相成为PVDF的 β 相研究和制备的方向。 β 晶型为正交晶系, 晶胞参数为 $a=0.858\text{ nm}$, $b=0.491\text{ nm}$, $c=0.256\text{ nm}$ 。 β 晶型构型为全反式TTT, 晶胞中含有极性的锯齿形链, 其 ab 平面结构如图1所示。制备 β 相PVDF方法有拉伸法, 控制退火温度、强电场极化、淬火等方法。

1 β 相PVDF制备的影响

1.1 退火

采用旋涂法制备PVDF薄膜, 控制退火温度, 并采用高温极化是制备 β 相PVDF薄膜的有效方法。杨兵初等的研究表明, 较长的退火时间有利于薄膜的晶化; 较高的退火温度有利于提高 β , γ 相在薄膜中的含量^[3]。

1.2 拉伸法等机械作用

收稿日期: 2013-11-20 修订日期: 2013-12-05
基金项目: 湖北省教育厅重点科技项目(编号: D20123002)。
通信联系人: 晏伯武(1969-), 男, 博士, 教授。

Received date: 2013-11-20 Revised date: 2013-12-05
Correspondent author: AN Bowu(1969-), male, Ph. D, Professor.
E-mail: Hustybw@163.com

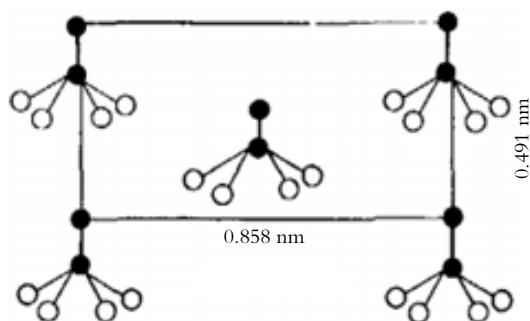
图1 β 晶型的ab平面示意图

Fig.1 Ab plane sketch map of beta crystal

表1 不同构相占总晶相的比例^[9]
Tab.1 Different crystalline phase ratio

Annealing temperature / $^{\circ}\text{C}$	Beta phase ratio /%	Gamma phase ratio /%	Alpha-phase ratio /%
80	41.7	16.1	42.2
120	43.9	18.4	37.7
160	44.8	19.9	35.3

聚偏氟乙烯(PVDF)是一种半晶态铁电聚合物,基本单元是 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 。经单轴拉伸,并在高温强电场下极化的PVDF薄膜会得到强的压电效应。

一般通过拉伸 α 相,以致产生晶型的转变来制备 β 相PVDF。Yayan Liua的研究表明PVDF薄膜在70~80 $^{\circ}\text{C}$ 下单向拉伸能更有效地得到最大含量的 β 相PVDF,因为在80 $^{\circ}\text{C}$ 以下 β 相是更稳定的相^[4]。相变对 β 相PVDF的介电影响,FTIR观察发现在塑性范围内,形变使链由垂直到与形变力平行。同时,由于形变导致结晶度降低,而薄片厚度几乎没变化^[5]。拉伸法是最常用方法,但研究表明它会引入晶格缺陷。Lovinge在180 $^{\circ}\text{C}$ 下将DMF和0.1%PVDF形成的溶液,在KBr基底上生成PVDF薄膜,光学显微镜观察表明,在KBr[110]方向上形成片晶,并证实为 β 晶型,这种结晶又称为附生结晶^[6]。

1.2.1 固相挤出和粉体碾磨

Nakamura等在挤出温度为160 $^{\circ}\text{C}$,拉伸比为8的条件下,通过固相共挤凝胶膜的方法制备了高方向性的 β 型PVDF薄膜,得到0.993的取向度,结晶度可达76%,薄膜具有较好的焦电性和压电性^[7]。

有学者在实验中采用碾磨的方法将 α 型PVDF粉末转变为 β 型PVDF粉末,从而探索出在粉末级

别上生产 β 型PVDF较好的新工艺,为 β 型PVDF的制备丰富了技术途径和工艺^[8]。

1.2.2 碳纳米管作用

上海第二工业大学杨丹丹用溶剂蒸发成膜法将不同含量的Ni-MWNTs加入PVDF中制备PVDF/Ni-MWNTs复合薄膜材,外加磁场使强磁的Ni-MWNTs在PVDF基体中分布均匀,研究表明随MWNTs的掺入量的增加,PVDF中的 β 相晶体含量亦逐渐增加,可见MWNTs作为成核点有利于PVDF中极性相的生成^[9]。

熔融共混制备多壁碳纳米管MWNT/PVDF复合材料,MWNT量的变化区间为0.01~10wt.%,在2~2.5wt.%区间,电子电导从 $1 \times 10^{-14} \text{ S/cm}$ 变到 $9.06 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$,出现渗流阈。MWNT的加入引发从 α 相到 β 相的转变,导致高的熔融产生^[10]。多壁碳纳米管混合MWNT来增强PVDF复合材料的研究表明,MWNT起到了成核剂的作用,且复合材料的介电常数和导热系数都随MWNT掺入量的增加而增大^[11]。溶液共混并热压法制备PVDF/CNT复合纳米薄膜,表明当CNT为0.2wt.%得到最优的压电性能^[12]。而玫瑰精(Dye)掺杂PVDF,虽然带来全反式结构,但其热电敏感性未提高,这是因为其掺杂带来的高电导率^[13]。

1.3 极化处理及电子辐射

1.3.1 极化处理

PVDF作为半晶态铁电聚合物,其基本单元是 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$,存在一个电偶极矩 μ ,其值约为 $7.58 \times 10^{-28} \text{ C} \cdot \text{cm}$ 。在温度为95 $^{\circ}\text{C}$,同时150 MV/m极化电场的作用下,会产生 α 到 β 相的相变。从非极性到极性 β 晶相的原因可能是因为分子链内旋转及固有偶极的定向排列之故,导致全反式平面锯齿形构象,由于 β 相的增加, d_{33} 从4 pC/N增加到28 pC/N,在应用极化场为100~125 MV/m下,服从玻耳兹曼分布函数^[14]:

$$d_{33} = 28 + \frac{4 - 28}{e^{(x-110)/10}}$$

叶芸等的研究表明,在强电场作用下,热极化的温度更高,时间更长,偶极电荷的沿电场取向更完全, α 晶型向 β 晶型的转变更彻底,热极化后PVDF薄膜的剩余极化值、结晶度和 β 晶型的含量分别为 $3.5 \mu\text{C/cm}^2$ 、65%和94%,略高于电晕极化后PVDF薄膜的 β 晶型87%。热极化中注入的空间电荷主要被PVDF的深阱俘获;而电晕极化过程中

大量的空间电荷被聚合物材料的浅阱俘获。浅阱俘获的空间电荷稳定性要弱于深阱中的电荷,因此电晕极化的PVDF薄膜的漏电流需要更长的稳定时间^[15]。

1.3.2 电子辐射

陈小刚采用电子辐照研究了P(VDF/TrFE)的铁电弛豫现象,结果表明VDF含量52%和70%的样品出现了明显的铁电弛豫现象^[16-18]。而V.A.STEPHANOVICH的研究认为,快电子辐射降低了偶极子的浓度和 μ_0 参数的值^[19]。此外,还有Virk等通过高能电子辐射诱导PVDF产生相变^[20]。

1.4 结晶作用

1.4.1 溶液结晶

在50℃下以THF、MEK、DMF为溶剂,PVDF显示不同的结晶度和形貌,其结果表明DMF是较好的PVDF溶剂,有利于 β 相的结晶,能够得到的最大结晶度为50.6%,且其表面尺寸为4 μm 。表明偶极子的相互作用,以及DMF分子和PVDF链间的氢键对结晶有较大的作用^[21]。

溶液浇注的方法制备PVDF,在DMF作溶剂的条件下,得到的主要是 β 相且结晶度为50.6%。而当以THF/DMF作为溶剂时, β 相随DMF的增加而线性增加,这是因为PVDF链和DMF分子的相互作用会带来快的结晶速率,进而薄膜表面球晶尺寸为3 μm ,这比只用DMF作溶剂得到的薄膜球晶4 μm 的粒径小^[21]。

惠迎雪的研究表明,二甲亚砜(DMSO)为溶剂时, β 含量最高,但受到缠结效应的影响,其结晶能力很差;采用N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)则结晶度提高但 β 含量明显降低;采用DMF则有较高的结晶度又有较高 β 晶相含量的铁电薄膜得到制备^[22]。

1.4.2 高压熔融结晶

Matsushige和Takemura等的研究表明,在400 MPa的高压下伸直链 β 型片晶熔点为207℃,高于折叠链的 β 晶型的熔点以及折叠链的 α 晶型的熔点^[23]。Takeshi等的研究表明,在温度277~287℃,压力为150 MPa~500 MPa的条件下, β 晶型在六方相或亚稳的六方相中生长^[24]。Mohajir等研究表明在熔融状态下PVDF可由其它相能转化为 β 相^[25]。

1.5 复合作用

1.5.1 共聚及材料复合

牛小玲的研究表明,PVDF/PMMA=70/30的共混物中 β 相含量最高,结晶度最大。这是因为,在结晶的过程中会产生氢键O-H $\cdots$ F-C,这些氢键能使F原子的位置保持在一定区域,由此诱导了 β 相生成。同时,PMMA只有在恰当的掺入比例才能起到最佳的影响效果,为提高PVDF的铁电性能提供了新的研究方法^[26]。

Kaita将PA11与PVDF共混,研究了PVDF的晶型变化,达到提高 β 相含量,提高压电性能的目的^[27]。Marcel Benz研究水在 β 相形成中的作用表明,结晶水在结晶过程中会产生O-H $\cdots$ F-C氢键作用,从而诱导了 β 相生成;同时表明水也会增加表面的粗糙度^[28]。

聚偏氟乙烯具有铁电性,但由流延法制成的样品最初为低温下最稳定的 α 相,三氟乙烯的加入导致了 α 相稳定性的降低,一定比例的三氟乙烯的存在使得材料在电场的作用下会由 α 相转变为具有铁电性的 β 相,这一变化伴随着大量的链长度方向的伸长和宽度方向上的收缩^[29]。

OHIGASHI O由P(VDF/TrFE)膜溶铸,结晶于六方晶相,制备出5~100 μm 厚度的单晶膜,测试表明获样品得了很高的压电性能^[30]。OHAGASHI H,OMOTE,GOYMO T,EL-HAMIK, TSUSHIGE K等研究表明,P(VDF/TrFE)的L-B膜具有极佳的开关特性和铁电性,大大优于传统半晶态膜,在分子电子学上有较大的发展空间^[31,32]。P(VDF/TrFE)聚合物分子链偶极子极性实现数据存储的读/写/擦除/改写,可以实现19.2 Gb/cm²的数据存储^[33]。

清华大学的蔡宁制备了PZT/Terfenol-D/PVDF层状复合材料,研究显示当PVDF含量为0.5,厚比为2/7时制备的材料磁电转换系数最大^[34]。文献报道,采用溶液共混法制备出PZN-PZT/PVDF O-3型压电复合材料,能得到较好的压电性能^[35]。

杨雪梅通过水热合成法在碳纳米管(CNTs)表面包覆了一层组分为Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.6}Fe_{1.96}Q₄的尖晶石型纳米铁氧体(Ferrite)颗粒,并应用共混法制备了碳纳米管/铁氧体/聚偏二氟乙烯(PVDF)三相复合材料,该复合材料呈现出非常良好的电磁波吸收性能^[36]。

Pb_{0.52}Zr_{0.48}Ti-PVDF采用溶液浇注和旋涂法在Al³⁺-ZnO/聚乙烯-对苯二酸盐柔性衬底上制备成功,当PZT含量为10wt.%时,具有最好的介电常数和热电性能;在PZT-PVDF表面涂PVDF可得到较

大的剩余极化和漏电流^[37]。

1.5.2 卤化物及金属作用

采用注模法,以质量分数4%的NaCl,混合PVDF得到最大的 β 相增量^[38]。有研究表明当NaCl较少时,NaCl能够在PVDF结晶(微晶)的表面与自由基组合,增加有效的结晶度;当NaCl较多时,过量的NaCl分子阻碍了高分子在结晶表面聚合,使结晶度降低。而Ag纳米颗粒的掺杂提高了PVDF的结晶温度和热量^[39]。

2 结 语

PVDF材料在压电和热释电方面有广泛的应用,本文综述了不同条件下的退火、机械拉伸、极化处理、不同结晶、材料复合等对 β 相制备的影响,从而使得基体PVDF得到更好的压电性能,大力推动复合压电水听器应用研究,在促进我国声纳器件的开发、制备及应用等方面具有重要的实际意义。

参考文献:

- [1] 刘晓芳,熊传溪,李月明,等. PZT/PVDF体系压电复合材料的介电和压电性能研究[J]. 陶瓷学报, 2004, 25(3): 153–156.
LIU Xiaofang, et al. Journal of Ceramics, 2004, 25(3): 153–156.
- [2] 何光森,赵涛,朱朋莉,等. 镍填充聚偏氟乙烯复合材料的制备及性能研究[J]. 陶瓷学报, 2011, 32(3): 358–363.
HE Guangsen, et al. Journal of Ceramics, 2011, 32(3): 358–363.
- [3] 杨兵初,左舜贵,鲁振,等. PVDF薄膜晶相生长及荧光检测研究[J]. 化工新型材料, 2011, 39(7): 69–72.
YANG Bingchu, et al. New Chemical Materials, 2011, 39(7): 69–72.
- [4] LIUYayan, YU Jiayan, WANG Xiuyan, et al. Effects of drawing temperature on phase transition in poly(vinylidene fluoride) films[J]. Ferroelectrics, 2002, 273: 3–8.
- [5] LANCEROS-MENDEZ S, MOREIRA M V, MANO J F, et al. Dielectric behavior in an oriented β -PVDF film and chain reorientation upon transverse mechanical deformation[J]. Ferroelectrics, 2002, 273: 15–20.
- [6] Lovinger A J. Polym, 1981, 22: 412–413.
- [7] MASAYUKI N, KOH N, HIROKI U, et al. J. Polym. Sci. B: Polym. Phys., 1999, 37: 2549–2556.
- [8] ESTERLY D M, LOVE B J. J. Polym. Sci. B: Polym. Phys., 2003, 42: 91–97.
- [9] 杨丹丹,徐海萍,吴益华,等. 聚偏氟乙烯/碳纳米管复合材料的制备及性能研究[J]. 上海第二工业大学学报, 2011, 28(4): 275–279.
YANG Dandan, et al. Journal of Shanghai Second Polytechnic University, 2011, 28(4): 275–279.
- [10] HONG S M, NAM Y W, HWANG S S, et al. Physical properties of multi-walled carbon nanotube-filled PVDF composites prepared by melt compounding[J]. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2007, 464: 195–203.
- [11] KIM G H, HONG S M. Structures and physical properties of carbon nanotube reinforced PVDF composites[J]. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2007, 472: 161–169.
- [12] LEE J S, KIM G H, KIM W N, et al. Crystal structure and ferroelectric properties of poly(vinylidene fluoride)-carbon nano tube nanocomposite film[J]. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2008, 491: 247–254.
- [13] HILCZER B, KULEK J, SMOGOR H. Pyroelectric response of dye-doped PVDF[J]. Ferroelectrics, 1999, 225: 33–40.
- [14] YE Yun, JIANG Yadong, WU Zhiming, et al. Phase transitions of poly(vinylidene fluoride) under electric fields[J]. Integrated Ferroelectrics, 2006, 80: 245–251.
- [15] 叶芸,郭太良,蒋亚东,等. PVDF薄膜的极化及其电性能研究[J]. 电子科技大学学报, 2012, 41(3): 463–466.
YE Yun, et al. Journal of University of Electronic Science and Technology of China, 2012, 41(3): 463–466.
- [16] 陈小刚,姚熹,张德生,等. 电子辐照的P(VDF/TrFE)共聚物的铁电弛豫异常现象[J]. 功能材料与器件学报, 2009, 15(2): 101–105.
CHEN Xiaogang, et al. Journal of Functional Materials and Devices, 2009, 15(2): 101–105.
- [17] ZHANG Q M, et al. Giant electrostriction and relaxor ferroelectric behavior in electron-irradiated poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer[J]. Science, 1998, 280: 2101–2104.
- [18] CHENG Zongyang, ZHANG Liangying, YAO Xi. Investigation of glassy behavior of lead magnesium niobate relaxors[J]. J. Appl. Phys., 1996, 79(11): 8615.
- [19] STEPHANOVICH V A, GLINCHUK M D, KIRICHENKO E V, et al. Description of dynamic dielectric response in poly(vinylidene trifluoroethylene) copolymers[J]. Ferroelectrics, 2004, 298: 297–307.
- [20] VIRK H S, CHANDI P S, SRIVASTAVA A K. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 2001, 185: 329–336.
- [21] MA Wenzhong, ZHANG Jun, CHEN Shuangjun, et al.

- Crystalline phase formation of poly(vinylidene fluoride) from tetrahydrofuran/N, N-dimethylformamide mixed solutions. *Journal of Macromolecular Science*[J]. Part B: Physics, 2008, 47: 434–449.
- [22] 惠迎雪, 樊慧庆, 刘卫国, 等. PVDF铁电聚合物薄膜的溶液法制备[J]. *材料科学与工程学报*, 2008, 26(3): 331–334. HUI Yingxue, et al. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2008, 26(3): 331–334.
- [23] MATSUSHIGE K, TAKEMURA T. J. *Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1978, 16: 921–934.
- [24] TAKESHI H, MASAMIEHII H, HIROJI O. J. *Polym.*, 1996, 37: 85–91.
- [25] MOHAJIR B E, HEYMANS N. *Polymer*, 2001, 42: 5661–5667.
- [26] 牛小玲, 刘鹏, 刘卫国, 等. PMMA/PVDF共混对PVDF的 β 相构型影响的研究[J]. *高分子通报*, 2010, (3): 31–34. NIU Xiaoling, et al. *Polymer Bulletin*, 2010, (3): 31–34.
- [27] LI Y J, KAITO A. *Polymer*, 2003, 44: 8167–8176.
- [28] BENZ M, EULER W B, GREGORY O J. The role of solution phase water on the deposition of thin films of poly(vinylidene fluoride)[M]. *Macromolecules*, 2002, 35: 2682–2688.
- [29] 陈小刚. 弛豫型铁电聚合物P(VDF/TrFE)的性能研究[C]. 2002.6. 同济大学博士论文.
- [30] OHIGASHI H. Properties and applications of ferroelectric single crystalline films of vinylidene fluoride and trifluoroethylene copolymers[J]. *Proc. ISE 10*, 1999: 615–622.
- [31] BUNE A V, ZHU C, DUCHARME S, et al. Piezoelectric and pyroelectric properties of ferroelectric Langmuir–Blodgett polymer films[J]. *J. Appl. Phys.*, 1999, 85(11): 7869–7873.
- [32] OHIGASHI H, OMOTE K, GOMYO T. Formation of “single crystalline films” of ferroelectric copolymers of vinylidene fluoride and trifluoroethylene[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 66(24): 3281–3283.
- [33] EL–HAMIK T K. Switching the molecular chain’s dipoles for data storage to write/read/erase/rewrite in P(VDF/TrFE) copolymer using AFM[J]. *Nanotechnology and Precision Engineering*, 2004, 2(4): 299–301.
- [34] 蔡宁, 翟俊宜, 施展, 等. PZT/Terfenol-D/PVDF层状复合磁电材料谐振特性[J]. *稀有金属材料与工程*[J], 2005, 34(5): 777–780. CAI Ning, et al. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2005, 34(5): 777–780.
- [35] 戴雷, 胡珊, 郑辉, 等. 铅含量对0–3型PzN–PzT/PVDF压电复合材料性能的影响[J]. *中国陶瓷*, 2007, 43(8): 47–49. DAI Lei, et al. *China Ceramics*, 2007, 43(8): 47–49.
- [36] 杨雪梅, 王晨, 李明. CNTs/Ferrite/PVDF复合材料的电磁波吸收特性[J]. *材料科学与工程学报*, 2008, 26(2): 213–216. YANG Xuemei, et al. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2008, 26(2): 213–216.
- [37] SURESH M B, YEH T H, YU C C, et al. Dielectric and ferroelectric properties of polyvinylidene fluoride (PVDF)– $\text{Pb}_{0.52}\text{Zr}_{0.48}\text{TiO}_3$ (PZT) nano composite films[J]. *Ferroelectrics*, 2009, 381: 80–86.
- [38] ELASHMAWI S. Effect of NaCl filler on ferroelectric phase and polaron configurations of PVDF films[J]. *Cryst. Res. Technol.*, 2007, 42(4): 389–393.
- [39] CHAE D W, HWANG S S, HONG S M, et al. Influence of high contents of silver nanoparticles on the physical properties of poly(vinylidene fluoride)[J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2007, 464: 233–241.