

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.06.012

静电纺丝-热压法制备聚偏氟乙烯柔性压电薄膜

楚一帆, 琚艳云, 冯锐, 陈卓, 张扬, 董丽杰

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘要: 采用静电纺丝及热压成型方法, 制备一类柔性压电聚偏氟乙烯 (PVDF) 薄膜。采用扫描电子显微镜、差示量热扫描分析、X 射线衍射分析和红外吸收光谱分析对不同温度和压力热压处理的 PVDF 薄膜进行表征, 探究了热压温度和压力对 PVDF 纤维薄膜形貌、化学结构和结晶行为的影响。采用自建的压电响应测试模块对不同温度和压力热压处理的 PVDF 薄膜的压电响应性能进行表征。研究表明, 在热压处理的温度低于 PVDF 热变形温度的范围内, 随着热压条件中温度和压力的上升, PVDF 薄膜的结晶度、 β 相含量提高, 压电响应性能随之提升。当温度为 145℃、压力为 10 MPa 时, 结晶度和 β 相相对含量达到最高, 分别为 55.93% 和 86.91%; PVDF 薄膜的压电性能也最优异, 开路电压为 0.397 V, 平均电流密度为 3.07 nA/cm²。

关键词: 聚偏氟乙烯; 静电纺丝; 热压; 压电; β 相

中图分类号: TQ325.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)06-0063-09

Preparation of Piezoelectric Polyvinylidene Fluoride Films based on Electrospinning and Hot-pressing

Chu Yifan, Ju Yanyun, Feng Rui, Chen Zhuo, Zhang Yang, Dong Lijie

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract : Polyvinylidene fluoride (PVDF) piezoelectric films were prepared by electrospinning and hot-pressing method. The effects of hot-pressing temperature and pressure on the fracture surface, chemical structure and crystallization behavior of films were investigated by scanning electron microscopy, differential calorimetry, X-ray diffraction and infrared absorption spectroscopy. The piezoelectric response properties of PVDF films treated by hot-pressing at different temperatures and pressures were characterized by a self-built piezoelectric response test module. The result shows that when the temperature of hot pressing treatment is lower than the thermal deformation temperature of PVDF, with the increase of temperature and pressure in hot pressing condition, the content of crystallinity β phase of PVDF film increases, and the piezoelectric response performance improves accordingly. When temperature is 145 °C and pressure of hot-pressing is 10 MPa, the crystallization and relative β phase content of PVDF film reach the highest value, which are 55.93% and 86.91%, respectively; in the meantime, the piezoelectric properties of this sample are best, the output voltage is 0.397 V and the current density is 3.07 nA/cm².

Keywords : polyvinylidene fluoride; electrospinning; hot-pressing; piezoelectricity; β phase

压电材料是一类能够实现电能与机械能相互转换的功能材料, 一般分为无机压电材料、有机压电材料及复合压电材料。无机压电材料, 例如钛酸钡 (BaTiO₃)、锆钛酸铅 (PZT) 等通常表现出较高固有压电性能^[1]; 有机材料, 例如聚偏氟乙烯 (PVDF) 及其共混物聚 (偏氟乙烯-三氟乙烯) (PVDF-TrFE) 等材料^[2] 有良好力学性能、高化学稳定性、天然的

柔韧性, 且易加工、制造成本低、易与轻质负载匹配、可以制作极薄的组件^[3], 在智能传感、可穿戴自供能器件等方面有良好的前景。但是相比于无机压电材料, 有机压电材料的压电性能较低, 限制了其应用范围。因此, 如何在保持有机压电材料柔性的前提下提高其压电性能就成为研究重点。

PVDF 结晶常见的三种构象分别为 α 晶型、 β

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金项目 (2020III038GX), 武汉理工大学三亚科教创新园开放基金项目 (2020KF0025)

通信作者: 董丽杰, 教授, 主要研究方向为先进复合材料

收稿日期: 2021-03-15

引用格式: 楚一帆, 琚艳云, 冯锐, 等. 静电纺丝-热压法制备聚偏氟乙烯柔性压电薄膜 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(6): 63-71.

Chu Yifan, Ju Yanyun, Feng Rui, et al. Preparation of piezoelectric polyvinylidene fluoride films based on electrospinning and hot-pressing[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(6): 63-71.

晶型以及 γ 晶型,其中 β 晶型的自发极化使得它显示出压电性能^[4]。因此,提高 β 相含量是提高压电性能的一种有效手段。PVDF 具有良好的柔性和加工可塑性^[5],常见提升 β 相的方法有静电纺丝、机械拉伸、高压电场极化、热压、添加无机粒子等^[6-11]。L. M. M. Costa 等^[12]研究了 PVDF 的静电纺丝工艺。Meng Nan 等^[13]发现热压工艺可以有效提高 β 相的含量。任广义等^[14]采用静电纺丝工艺制备了 PVDF-TrFE 纤维薄膜,并将其与柔性电极结合,制备了一种新型柔性压力传感器。李想^[15]发现 PVDF 纤维薄膜在热力场的作用下,结晶行为会发生变化,在热变形温度(145℃左右)以下,温度的升高有利于 β 晶型的形成,而超出热变形温度后,温度的升高反而会抑制 β 晶型的形成。

笔者采用静电纺丝工艺制备 PVDF 纤维薄膜,研究了热压工艺条件对 PVDF 本征结晶行为及压电性能的影响。分别选取热变形温度以下(110℃)、热变形温度(145℃)和熔融温度(180℃)三个温度范围,以及不同压力(2, 5, 10 MPa),系统分析了 PVDF 结构、结晶行为、铁电性能以及压电性能的变化。静电纺丝工艺制备的一维纳米纤维具有高长径比、优异的柔性以及压电性能,后续的热压处理使 PVDF 纤维薄膜形成边缘纤维紧密、中心纤维疏松的结构,维持了聚合物柔性的同时提高了材料的压电性能,在智能柔性可穿戴器件领域有着应用潜力。

1 实验部分

1.1 原材料

PVDF: 6010, 美国 Solvay 公司;

N, N-二甲基甲酰胺(DMF): 分析纯, 99.5%, 上海阿拉丁试剂公司;

丙酮: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器及设备

静电纺丝设备: ET-2535H 型, 北京永康乐业科技发展有限公司;

粉末压片机: 769YP-24B 型, 天津市科器高新技术公司;

真空干燥箱: DZ-2BCII 型, 上海博迅实业有限公司;

电子分析天平: FA2004N 型, 上海精密科学仪器有限公司;

磁力搅拌仪: 85-1 型, 上海司乐有限公司;

数控超声波清洗器: KQ-250DE 型, 昆山超声仪器有限公司;

场发射扫描电子显微镜(SEM): Ultra Plus (Zeiss) 型, 德国蔡司公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC2500 型, 美国 TA 公司;

X 射线衍射(XRD)仪: D8 Advance 型, 德国布鲁克 AXS 公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nexus 型, 美国 Thermo Nicolet 公司;

LCR 表: Agilent E4980A 型, 美国 Radiant 公司;

铁电测试系统: Premier II 型, 美国 Radiant 公司;

动态热机械分析(DMA)仪: DMA8000 型, 美国 Perkin Elmer 公司;

静电计: 6517b 型、7510 型, 美国 Keithley 公司。

1.3 实验步骤

(1) PVDF 纳米纤维薄膜的制备。

称取 1.203 g PVDF 粉末添加到 DMF 和丙酮的混合液体(体积比 6:4)中, 配置浓度为 12% 的 PVDF 溶液。将溶液置于磁力搅拌仪上搅拌 8 h 得到澄清透明溶液, 然后超声分散 5 min, 待溶液充分溶解后, 用注射器抽取纺丝液, 将注射器置于静电纺丝设备中, 静电纺丝装置由一个注射器、注射器推注板、接收滚筒以及高压电源组成。推注板将纺丝液从注射器中缓缓推注出针头, 高压电源使推注出来的液滴带电并在电场的作用下被拉伸到接收滚筒上, 在拉伸过程中纺丝液中的溶剂被蒸发, 纺丝溶液转化为聚合物纤维。设定静电纺丝参数如下: 电压 16 kV、接收滚筒转速 450 r/min、注射器推注速度 0.1 mm/min、注射器针头距离接收滚筒距离为 12 cm。纺丝结束后, 取下接收滚筒上的纺丝薄膜, 放入设定温度为 60℃ 的真空干燥箱中真空干燥 4 h, 使纺丝薄膜中残留的溶剂充分蒸发。

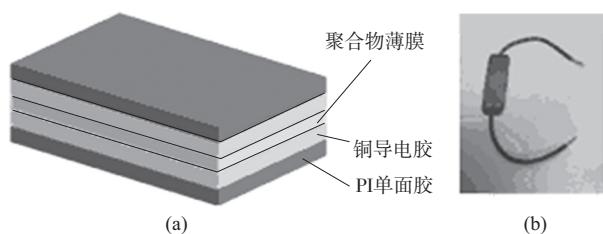
(2) PVDF 纳米纤维薄膜的热压处理。

分别选择热压温度为 110, 145, 180℃, 热压压力为 2, 5, 10 MPa。将 PVDF 纤维薄膜放入粉末压片机中, 待温度达到设定温度时, 使用粉末压片机对纤维薄膜施加压力, 在施加设定温度的同时保持设定压力 10 min, 然后关闭加热装置, 保持设定压力直到薄膜自然冷却至室温, 得到柔性压电薄膜。

(3) PVDF 纤维薄膜的封装。

为了测试不同样品在相同应力下的压电响应性能, 对薄膜进行了封装处理, 如图 1 所示。以 2 cm × 0.5 cm 面积大小的薄膜为功能层, 在聚合物

薄膜的两侧贴敷铜导电胶,并在铜导电胶的表面进一步贴敷聚酰亚胺 (PI) 单面胶后进行封装。当薄膜收到外力作用时,薄膜两端会产生异号电荷,产生电势差,两端的铜导电胶分别连接一根导线,引出电流,导线的另一侧连接测试装置,使导线两端产生的开路电压和短路电流可以被测试仪器收集。



a—封装结构;b—实物图

图1 PVDF 封装及实物图

1.4 性能测试

微观形貌表征:采用 SEM 测试,电压 5 kV。

DSC 分析:氮气氛围,温度范围 30 ~ 200℃,升温速率 10℃ / min。

XRD 分析:测试电压 50 kV,扫描范围 5°~

60°,扫描速率 5° / min。

FTIR 分析:采用衰减全反射模式测试,波数范围 400 ~ 4 000 cm^{-1} 。

介电性能测试:预先采用真空离子溅射仪镀上电极制成待测样品,采用 LCR 表分析介电性能。

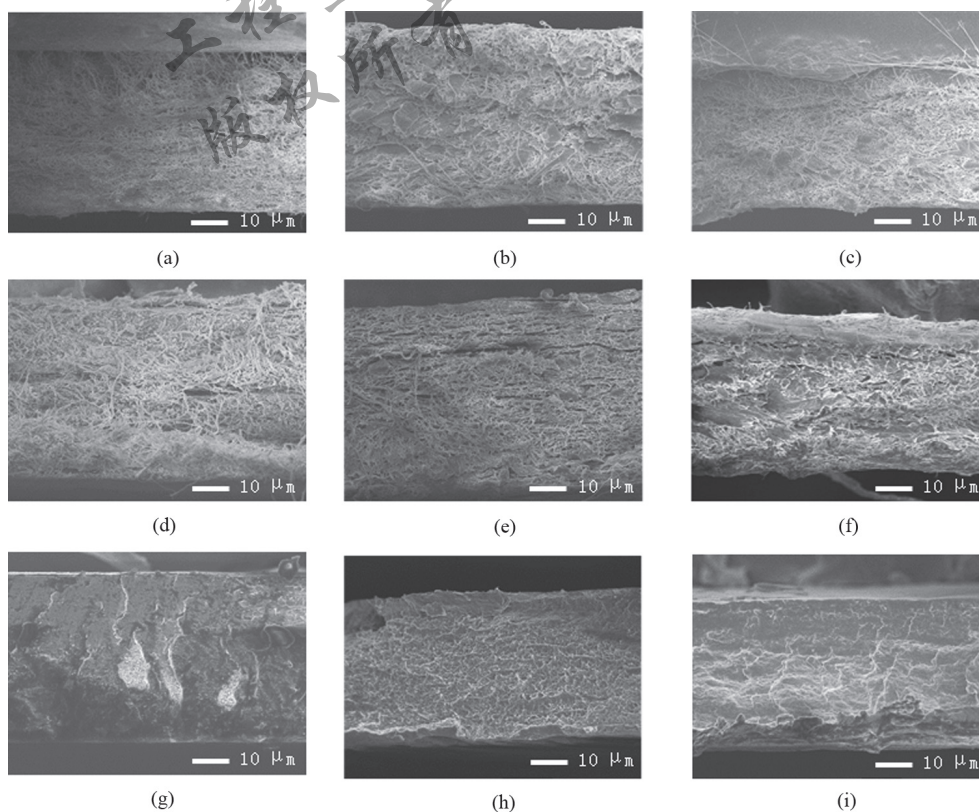
铁电性能测试:同样预先采用真空离子溅射仪镀上电极,采用铁电测试系统分析铁电性能,室温,频率 100 Hz,测试电压波形为双极三角波。

压电信号测试:测试系统由施力装置和测试装置组成,其中,施力装置由 DMA 仪完成;测试装置由静电计 Keithley 6517b 和 Keithley 7510 组成。压电响应测试时,将薄膜材料固定到 DMA 压缩模式平台上,通过驱动轴上下振动对薄膜施加周期性压力,并保持驱动轴振幅一定。将材料两端电极与采样万用表相连,利用 DMA 仪对传感材料施加应力即可从采样万用表中读取电信号。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

图 2 为热压处理后 PVDF 薄膜的断面 SEM 照片。如图 2 所示,当温度在 110℃时,薄膜的纤维结



a—温度 110℃,压力 2 MPa ; b—温度 110℃,压力 5 MPa ; c—温度 110℃,压力 10 MPa ; d—温度 145℃,压力 2 MPa ; e—温度 145℃,压力 5 MPa ; f—温度 145℃,压力 10 MPa ; g—温度 180℃,压力 2 MPa ; h—温度 180℃,压力 5 MPa ; i—温度 180℃,压力 10 MPa

图2 不同温度、压力热压处理 PVDF 薄膜的 SEM 照片

构保留较为完整,这是因为此时热压温度还未达到 PVDF 的热变形温度。当温度为 145℃ 时,与 110℃ 相比,纤维出现了一定程度的变形,薄膜边缘的纤维比中心的纤维更加紧密,且随着热压压力增加,聚合物薄膜的边缘密实程度也随之增加。145℃ 下,热压压力在 2 MPa 时,薄膜边缘紧密程度不明显,而热压压力从 5 MPa 到 10 MPa 时,热压薄膜的边缘紧密结构分别占总厚度的 14.62%,32.20%,这是因为此时热压温度达到了 PVDF 的热变形温度,聚合物纤维开始变形,但变形不完全。当温度达到 180℃ 时,纤维进一步变形,2 MPa 的热压压力下,薄膜中心还保留有一定的纤维结构,压力达到 5 MPa 后,纤维变形程度更大,直到 10 MPa 时纤维结构较少。这可以归因于到了 180℃ 时, PVDF 达到了熔融温度,熔融后,纤维无法维持原来的形态, PVDF 薄膜的纤维孔隙结构减少。SEM 测试结果表明,热压处理中的温度和压力都可以有效增大薄膜中纤维形貌的变化。

2.2 晶体结构分析

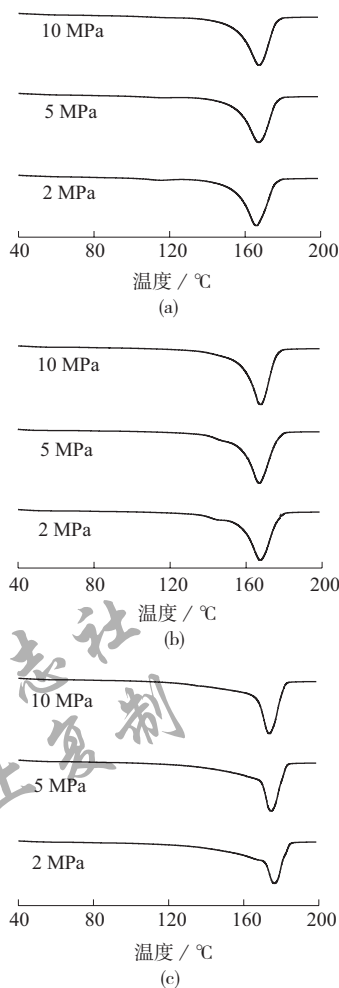
(1) DSC 分析。

图 3 为不同温度和压力下热压处理后 PVDF 纺丝薄膜的 DSC 曲线。根据式 (1) 计算薄膜的结晶度 (X_c),结果见表 1。

$$X_c = \Delta H_f / \Delta H_c \quad (1)$$

式中: ΔH_f 为纤维薄膜的熔融焓,可由 DSC 峰面积和材料的质量算得; ΔH_c 为完全结晶时 PVDF 的熔融焓,104.5 J/g^[15]。

由表 1 可看出,压力从 2 MPa 提高 10 MPa 的过程中,三种不同温度处理的 PVDF 薄膜的结晶度都随着压力的增加而增加,其中 110℃ 下处理的薄膜结晶度从 49.48% 提高到了 50.79%,145℃ 下处理的薄膜结晶度从 50.46% 提高到了 55.93%,180℃ 下处理的薄膜结晶度从 41.85% 提高到了 49.70%。而热压处理过程中压力相同而处理温度不同的薄膜的结晶度呈现先增加后减小的趋势。这个结果说明在一定温度内,随着温度和压力的提升, PVDF 的结晶度逐渐上升。高温处理 PVDF 是一个退火、再结晶的过程,在这个过程中 PVDF 分子链得到了一定的重排和取向,使结晶度有一定提高^[16]。但是当温度接近 PVDF 的熔融温度时,纤维部分熔融,导致 PVDF 分子链无序排列,这个过程使得纤维薄膜的结晶度降低^[17]。



a—110℃ 下不同压力处理; b—145℃ 下不同压力处理;
c—180℃ 下不同压力处理

图 3 不同温度和压力下热压处理 PVDF 薄膜的 DSC 曲线

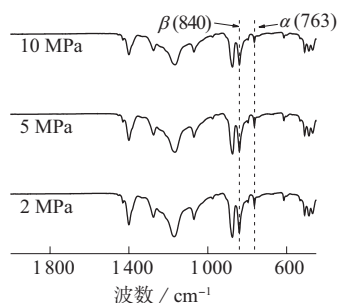
表 1 不同温度和压力下热压处理 PVDF 薄膜的结晶度 %

热压 压力 / MPa	热压温度 / °C		
	110	145	180
2	49.48	50.46	41.85
5	49.87	52.57	47.39
10	50.79	55.93	49.70

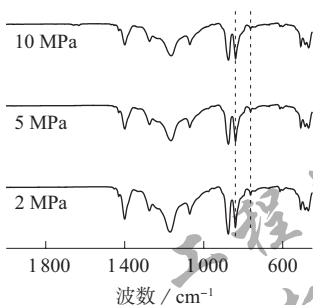
(2) 红外分析。

图 4 为不同温度、压力下热压处理后 PVDF 纺丝薄膜的 FTIR 谱图。PVDF 的不同晶型对应于不同的红外吸收峰,530,615,763,796,976,1383 cm^{-1} 处为 α 相的特征吸收峰,510,840,1278 cm^{-1} 处为 β 相的特征吸收峰。热压温度一致时,随着热压压力的增加, β 相对应的红外吸收峰强度也随之增加;热压压力一致时,当热压温度从 110℃ 上升到 145℃ 时, β 相对应的红外吸收峰强度增加,而当热压温度从 145℃ 增加到 180℃ 时, β 相对应的红外吸收峰强度降低。 β 相含量的变化与 DSC 分析相一致。

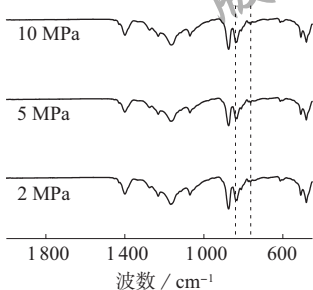
这种现象可以用结晶速率来解释,当温度较低时,PVDF的结晶速率较低,充足的时间和施加的温度有助于PVDF生成亚稳定的 β 相,同时,施加压力会使PVDF薄膜中的偶极子偏转,从而产生更多的 β 晶型。当温度达到PVDF的熔融温度时,PVDF的结晶速率变快,分子链段运动速率也随之变快,这时亚稳定的 β 相容易向热稳定的 α 相转变。



(a)



(b)



(c)

a—110℃下不同压力处理; b—145℃下不同压力处理
c—180℃下不同压力处理

图4 不同温度和压力下热压处理PVDF薄膜的FTIR谱图

由 Lambert-Beer 定律,样品在 840 cm^{-1} (β 相— CH_2 摇摆振动峰) 和 763 cm^{-1} (α 相— CF_2 弯曲振动峰) 处的红外吸收强度可由公式(2)计算。

$$A = \lg(I_0 / I) = KCXL \quad (2)$$

式中: A 为吸光度; I_0 和 I 分别为相应波数处的入射光强度和透过光强度; K 为相应波数的光吸收系数; C 为样品的平均浓度; L 为样品厚度。

基于公式(1)可以推算出PVDF中 β 相的相

对含量 $F(\beta)$, 见公式(3)。

$$F(\beta) = \frac{x_\beta}{x_\alpha + x_\beta} = \frac{A_\beta}{(K_\beta/K_\alpha)A_\alpha + A_\beta} = \frac{A_\beta}{1.26A_\alpha + A_\beta} \quad (3)$$

式中:常数 1.26 代表 PVDF 在 840 cm^{-1} 处的光吸收系数 ($K_\beta = 7.7 \times 10^4\text{ cm}^2/\text{mol}$) 与在 763 cm^{-1} 处的光吸收系数 ($K_\alpha = 6.1 \times 10^4\text{ cm}^2/\text{mol}$) 的比值; A_β 和 A_α 为 β 相在 840 cm^{-1} 处和 α 相在 763 cm^{-1} 处的特征吸收峰的积分值。

不同温度和压力下热压处理 PVDF 薄膜的 β 相的相对含量见表 2。由表 2 可知,在三种热压温度下,压力从 2 MPa 到 5 MPa,再到 10 MPa 时,复合薄膜的 β 相相对含量分别从 81.18% 增加至 84.01%,85.35% 增加至 86.91%,以及 82.01% 增加至 84.33%;而同一压力下,热压温度从 110℃ 到 145℃ 时 β 相相对含量增加,热压温度从 145℃ 到 180℃ 时, β 相相对含量减少。这个结果说明在一定热压温度以下时,温度和压力的升高对 β 相相对含量都有一定的促进作用,而超过 145℃ 后,压力的增加仍然可以增加 β 相相对含量,温度的增加则会减少 β 相相对含量。这种现象是因为温度达到 180℃ 后,超过了 PVDF 的熔点,过高的温度对静电纺丝过程形成的 PVDF 纤维造成了破坏,破坏了这个过程中形成的 β 相,因此 β 相相对含量反而有所下降。

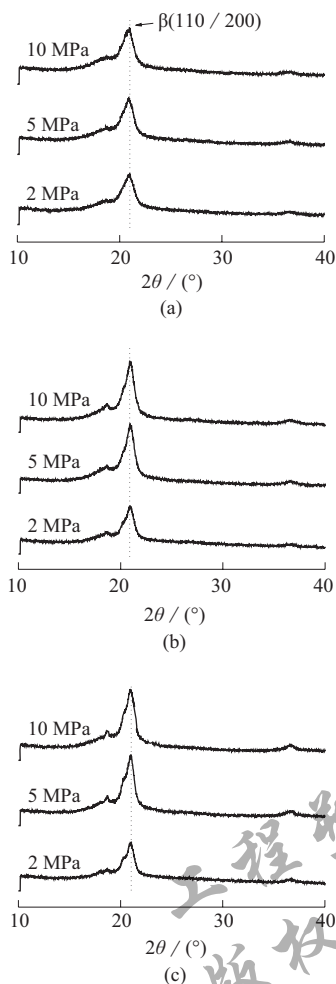
表 2 不同温度和压力下热压处理 PVDF 薄膜的 β 相含量 %

热压 压力 / MPa	热压温度 / °C		
	110	145	180
2	81.18	85.35	82.01
5	82.02	86.56	83.13
10	84.01	86.91	84.33

(3) XRD 分析。

图 5 为不同温度和压力下热压处理后 PVDF 纺丝薄膜的 XRD 曲线。 17.8° , 18.4° , 19.9° , 26.6° 和 33.0° 处对应于 α 相的 (100), (020), (110), (021) 和 (002) 晶面, 20.6° 和 36.2° 处对应于 β 相的 (110 / 200) 和 (001) 晶面^[18]。可以看出,同一温度下,随着压力增大, α 相衍射峰强度逐渐减弱,而 β 相衍射峰强度逐渐增强;而同一压力下,温度从 110℃ 升高到 145℃ 时, α 相衍射峰强度变小, β 相衍射峰强度增大。

根据不同温度和压力下热压处理后 PVDF 薄膜 XRD 测试,可以利用 Scherrer 公式计算晶粒尺寸



a—110℃下不同压力处理; b—145℃下不同压力处理;
c—180℃下不同压力处理

图5 不同温度压力下热压处理 PVDF 薄膜的 XRD 曲线

(D), 见式 (4)。

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (4)$$

式中: k 为 Scherrer 常数, 取 0.89; λ 为 Cu 靶 K_{α} 射线的波长, 取 0.154 nm; B 为衍射峰的半高峰宽; θ 为布拉格衍射角。

选取 β 晶型的 (110/200) 晶面方向计算晶粒尺寸。则 B 为 (110/200) 晶面对应的半高峰宽, θ 为 (110/200) 晶面对应的衍射角 ($2\theta=20.6^\circ$)。计算出的晶粒尺寸见表 3。压力从 2 MPa 提高 10 MPa 的过程中, 三种不同温度处理的 PVDF 薄

表 3 不同温度和压力下热压处理 PVDF 薄膜的晶粒尺寸 nm

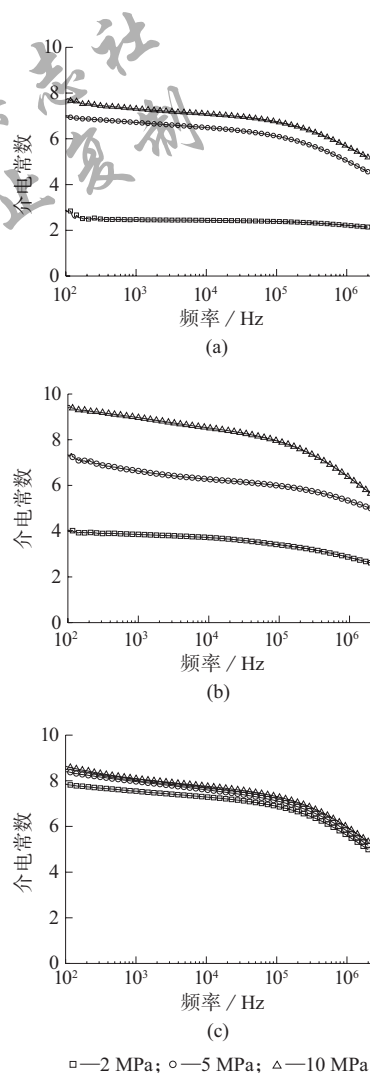
热压 压力 / MPa	热压温度 / °C		
	110	145	180
2	5.29	6.44	6.05
5	5.43	6.49	6.55
10	5.79	6.77	7.26

膜的晶粒尺寸均显示出随着压力增加而增加的特点, 其中 110℃ 下处理的薄膜晶粒尺寸从 5.29 nm 提高到了 5.79 nm, 145℃ 下处理的薄膜晶粒尺寸从 6.44 nm 提高到了 6.77 nm, 180℃ 下处理的薄膜晶粒尺寸从 6.05 nm 提高到了 7.26 nm。这说明压力对于 PVDF 纤维薄膜 β 晶型的形成有一定的促进作用。而当热压压力为 2 MPa 时, 180℃ 下热压处理比 145℃ 下热压处理的晶粒尺寸小, 这是因为 180℃ 时, PVDF 开始熔融, 破坏了纺丝过程中形成的晶粒。

2.3 电性能分析

(1) 介电性能分析。

图 6 为不同温度和压力下热压处理 PVDF 薄膜的介电常数。当热压参数为 110℃, 2 MPa 和



a—110℃下不同压力处理; b—145℃下不同压力处理;
c—180℃下不同压力处理

图6 不同温度、压力热压处理 PVDF 薄膜的介电常数

145℃, 5 MPa 时, 介电常数与其它样品相比过低, 这是由于 PVDF 纤维薄膜内部有空隙, 经过热压处理, 当温度和压力足够高时, 可以使 PVDF 纤维薄膜表面的空隙大幅减少, 但是这两个样品热压处理的温度和压力都不够高, 导致 PVDF 表面有较多空隙, 介电常数也出现了偏低的情况, 这是由于空隙中的空气介电常数低于 PVDF, 所以使得材料的整体介电常数偏低。除开这两组数据异常的样品, 比较其它样品可以看到, 随着热压压力的增加, 在 110℃ 下, 100 Hz 时的介电常数从 6.96 提高到了 7.72, 在 145℃ 下, 100 Hz 时的介电常数从 7.35 提高到了 9.38, 在 180℃ 下, 100 Hz 时的介电常数从 7.84 提高到了 8.64。从上面的 DSC 测试和红外测试中可以知道, 同一温度下, 随着热压压力的增加, β 相的含量也随之增加, β 相的 PVDF 有自发极化的趋势, 这种自发极化对材料的介电常数有有利的影响。因此, PVDF 的介电常数的增加可以用 β 相的增加来解释, 同时, 热压压力增加时, 也会使纤维薄膜的致密性增加, 缺陷减少, 这也使介电常数有一定提高。

图 7 为不同温度、压力热压处理的 PVDF 薄膜的介电损耗。由图 7 可以看到, 110℃, 2 MPa 和 145℃, 2 MPa 下热压处理的薄膜介电损耗较高, 100 Hz 时两者的介电损耗分别为 0.19 和 0.10, 原因是热压处理温度和压力不够高, 薄膜样品内部还有空气存留, 导致薄膜整体的介电损耗也较大。通过其它样品可以看到, 在热压处理的三个温度下, 压力从 2 MPa 提高 10 MPa (110℃ 和 145℃ 时为 5 MPa 提高到 10 MPa) 的过程中, 100 Hz 时的介电损耗随着热压处理压力增大而增大, 其中 110℃ 下处理的介电损耗从 0.036 提高到了 0.053, 145℃ 下处理的介电损耗从 0.040 提高到了 0.042, 180℃ 下处理的介电损耗从 0.039 提高到了 0.055。当热压压力增加时, 材料的晶粒尺寸有一定的增加, 这使得材料的介电损耗有所增加。

(2) 铁电性能分析。

图 8 为 PVDF 薄膜在场强为 200 MV/m 时的电滞回线图。铁电体的极化强度随电场的变化曲线即为电滞回线, 从电滞回线图中可以获得铁电体的剩余极化强度特征参数的信息。铁电体经外加电场极化且撤除电场后, 存在部分电荷未回复到原始状态, 导致极化强度不为零而是保持一定值, 该值即为剩余极化强度。剩余极化强度的提高有利于提高压电传感器的压电响应性能。在热压处理的温度为

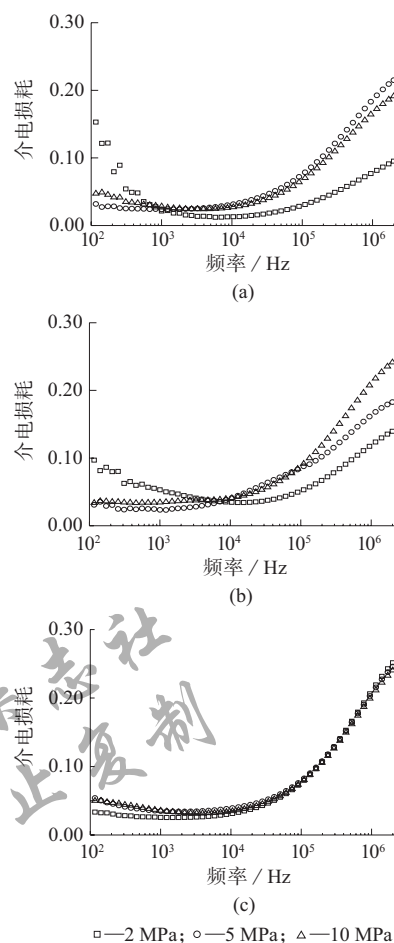


图 7 不同温度、压力下热压处理 PVDF 薄膜的介电损耗
a—110℃下不同压力处理; b—145℃下不同压力处理;
c—180℃下不同压力处理

图 7 不同温度、压力下热压处理 PVDF 薄膜的介电损耗

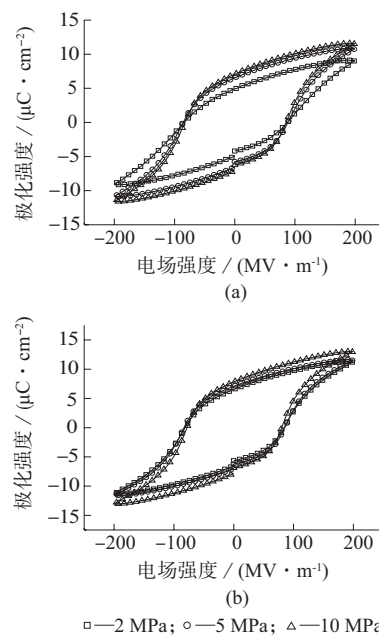


图 8 不同温度、压力下热压处理 PVDF 的电滞回线
a—145℃下不同压力处理; b—180℃下不同压力处理

图 8 不同温度、压力下热压处理 PVDF 的电滞回线

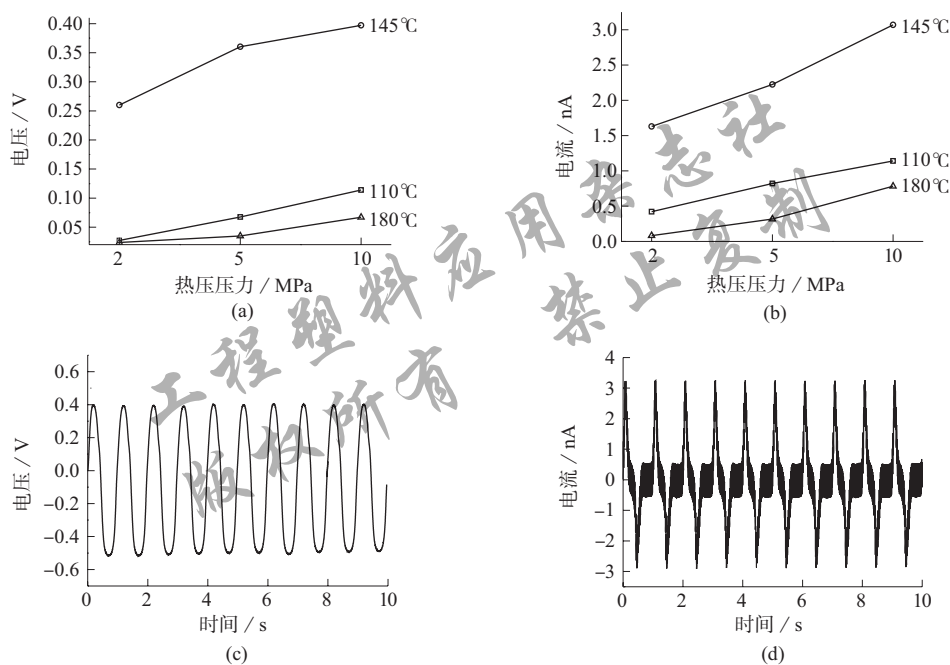
145℃时,随着热压压力的提高, PVDF 薄膜的剩余极化强度从 $6.52 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 增加到 $7.83 \mu\text{C}/\text{cm}^2$; 在热压处理的温度为 180℃时,随着热压压力的提高, PVDF 薄膜的剩余极化强度从 $4.92 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 增加到 $7.08 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。而当热压处理的压力相同时, 145℃下处理的 PVDF 薄膜的剩余极化强度大于 180℃下处理的 PVDF 薄膜。这种现象可以归因于在热压过程中,热压压力的升高有利于复合薄膜内部偶极子在外电场下的取向,使剩余极化强度提高,而 180℃处理的薄膜的剩余极化强度小于 145℃处理的薄膜是由于 180℃已经达到 PVDF 的熔点,此时纤维部分熔融,导致 PVDF 分子链无序排列,从

而使剩余极化强度降低。

(3) 压电性能分析。

PVDF 薄膜的压电性能测试结果见图 9。压电响应性能测试过程中, PVDF 薄膜由于受到力的作用出现应变,使其内部晶体结构发生变形,导致薄膜表面产生压电电势差,电势差在正负电极两端产生电荷感应,驱动了外部电路中电子的传导,从而形成相应的电压及电流输出信号。复合薄膜的输出电压和输出电流信号几乎呈对称性,在 1 s 的压缩周期内具有的典型信号输出曲线,正信号对应于薄膜的压缩形变,负信号对应于薄膜的恢复形变。

从图 9 可以看到, 145℃, 10 MPa 下热压处理



a—不同温度、压力热压处理的薄膜开路电压; b—不同温度、压力热压处理的薄膜短路电流;
c—145℃, 10 MPa 下热压处理的薄膜开路电压; d—145℃, 10 MPa 下热压处理的薄膜短路电流

图9 PVDF 薄膜压电性能测试结果

的样品的电信号最好,在频率为 1 Hz,大小为 2 N 的力的作用下,其开路电压达到了 0.397 V,短路电流达到了 3.07 nA。结合结晶性能分析和形貌分析可以看到, 145℃, 10 MPa 下热压处理的薄膜中 β 相含量较高,该热压处理下纤维薄膜整体为外侧紧密、内侧疏松的结构。PVDF 的静电纺丝过程中,高压电场和产生纤维的过程会使 PVDF 内部的结晶产生一定取向,并且在高压电场的作用下, PVDF 纤维也经过了一个极化的过程。所以 PVDF 纤维薄膜中纤维结构的保持对其压电性能有利。而 180℃下处理的样品纤维结构大部分被破坏,因此,对样品的热压处理温度达到 180℃后,压电性能反而不如

145℃下处理的样品。

3 结论

(1) 在热变形温度以下时,提高热压处理中的温度和压力对 PVDF 的相变起到促进作用,在热变形温度以上时,提高热压温度会减少 PVDF 的 β 相含量,提高热压压力会对 β 相的形成有促进作用。当热压温度达到 145℃,热压压力达到 10 MPa 时,结晶度达到最高,为 55.93%; β 相相对含量也达到最高,为 86.91%。

(2) 热压工艺对 PVDF 纤维薄膜的电信号输出起到促进作用,随着热压温度和压力的增加,复合薄膜的开路电压和短路电流不断增大,当热压工艺的

温度达到 145℃,压力达到 10 MPa 时,纤维薄膜整体出现表层紧密、内层保持完整纤维结构的形态。此时纤维薄膜的压电性能最好。样品的开路电压达到最大,为 0.397 V,平均电流密度也达到最大,为 3.07 nA/cm²。

参考文献

- [1] Corral-Flores V, Bueno-Baqués D, Ziola R. Hybrid BaTiO₃-PVDF piezoelectric composites for vibration energy harvesting applications[J]. MRS Proceedings, 2011. doi:10.1557/opl.2011.1059.
- [2] González-Benito J, Olmos D, Martínez-Tarifa J M, et al. PVDF / BaTiO₃ / carbon nanotubes ternary nano-composites prepared by ball milling: Piezo and dielectric responses[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019. doi:10.1002/app.47788.
- [3] Li Zetang, Zhang Xu, Li Guanghe, et al. In situ ZnO nanowire growth to promote the PVDF piezo phase and the ZnO-PVDF hybrid self-rectified nano-generator as a touch sensor[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(12):5 475-5 479.
- [4] Tian Guo, Deng Weili, Cheng Xiong, et al. Rich lamellar crystal bakk-lava-structured PZT / PVDF piezoelectric sensor toward individual table tennis training[J]. Nano Energy, 2019. doi:10.1016/j.nanoen.2019.03.013.
- [5] Fumio N, Marina F. A review on piezoelectric, magnetostrictive, and magnetoelectric materials and device technologies for energy harvesting applications[J]. Advanced Engineering Materials, 2018. doi:10.1002/adem.201700743.
- [6] Lei Tianping, Zhu Ping, Cai Xiaomei, et al. Electrospinning of PVDF nanofibrous membranes with controllable crystalline phases[J]. Applied Physics A, 2015, 120:5-10.
- [7] Mohajir B E E, Heymans N. Changes in structural and mechanical behaviour of PVDF with processing and thermomechanical treatments. I. Change in structure[J]. Polymer, 2001, 42(13):5 661-5 667.
- [8] Ramos M M D, Correia H M G, Lanceros-Mendez S. Atomistic modelling of processes involved in poling of PVDF[J]. Computational Materials Science, 2005, 33(1-3):230-236.
- [9] 闻建勋, 吕伟慧, 胡玉华. 偏氟乙烯-四氟乙烯共聚物的 β 、 γ 混合晶型固相转变与松弛现象[J]. 功能高分子学报, 1989, 2(3):189-194.
Wen Jianxun, Lyu Weihui, Hu Yuhua. Solid phase transition and relaxation of β , γ mixed crystal of vinylidene fluoride and tetrafluoroethylene copolymer[J]. Journal of Functional Polymers, 1989, 2(3):189-194.
- [10] 夏毓霜, 李阳, 胡国华, 等. 静电纺 PVDF / 铌酸钠复合纤维膜制备及压电性能[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(7):17-21.
Xia Yushuang, Li Yang, Hu Guohua, et al. Preparation and piezoelectric properties of electrospun sodium niobate / poly(vinylidene fluoride) composite nanofiber membranes[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(7):17-21.
- [11] Liu Yang, Aziguli H, Zhang Bing, et al. Ferroelectric polymers exhibiting behaviour reminiscent of a morphotropic phase boundary[J]. Nature, 2018, 562:96-100.
- [12] Costa L M M, Bretas R E S, Gregorio R. Effect of solution concentration on the electrospray / electrospinning transition and on the crystalline phase of PVDF[J]. Materials Science and Application, 2010, 1(4):246-251.
- [13] Meng Nan, Ren Xintong, Giovanni S, et al. Ultrahigh β -phase content poly(vinylidene fluoride) with relaxor-like ferroelectricity for high energy density capacitors[J]. Nature Communications, 2019. doi:10.1038/s41467-019-12391-3.
- [14] 任广义, 蔡凡一, 郑建明, 等. P(VDF-TrFE) 纳米纤维薄膜的柔性压力传感器[J]. 功能高分子学报, 2012, 25(2):109-113.
Ren Guangyi, Cai Fanyi, Zheng Jianming, et al. Flexible force sensor based on nanofiber fabrics of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene)[J]. Journal of Functional Polymers, 2012, 25(2):109-113.
- [15] 李想. 电场和热场下静电纺纤维形貌与微观结构的研究[D]. 上海: 东华大学, 2018.
Li Xiang. Study on morphology and microstructure of electrospun fibers under electric and thermal-mechanical fields[D]. Shanghai: Donghua University, 2018.
- [16] Ramasundaram S, Yoon S, Kim K J, et al. Direct preparation of nanoscale thin films of poly(vinylidene fluoride) containing β -crystalline phase by heat-controlled spin coating[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2008, 209(24):2 516-2 526.
- [17] 龚文正, 谷俊峰, 申长雨. 静电纺丝制备高强度聚偏氟乙烯锂离子电池隔膜[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(3):148-155.
Gong Wenzheng, Gu Junfeng, Shen Changyu. Preparation of high-strength polyvinylidene fluoride lithium-ion battery separator by electrospinning[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2019, 35(3):148-155.
- [18] Kim Y J, Chang H A, Mi O C. Effect of thermal treatment on the characteristics of electrospun PVDF-silica composite nanofibrous membrane[J]. European Polymer Journal, 2010, 46:1 957-1 965.
- [19] Gregorio Jr R, de Souza Nociti N C P. Effect of PMMA addition on the solution crystallization of the alpha and beta phases of poly(vinylidene fluoride)(PVDF)[J]. Journal of Physics D Applied Physics, 1999. doi:10.1088/0022-3727/28/2/028.
- [20] Gregorio R, Borges D S. Effect of crystallization rate on the formation of the polymorphs of solution cast poly(vinylidene fluoride)[J]. Polymer, 2008, 49:4 009-4 016.