

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.10.016

奇-奇数聚酰胺 1111 的铁电与压电性研究

付鹏,崔喆,刘少兵,刘民英,张玲丽,赵清香

(郑州大学材料科学与工程学院,郑州 450052)

摘要:采用热压法制备了奇-奇数聚酰胺(PA)1111 铁电薄膜,研究了 PA1111 的铁电性,并通过探讨极化温度(T_p)、极化时间(t_p)和极化电场强度(E_p)对 PA1111 压电应变常数(d_{33})的影响来研究 PA1111 的压电性。结果表明,在频率 0.1 Hz,外加电场 150 MV/m 的条件下,PA1111 的矫顽电场(E_c)约为 75 MV/m,剩余极化强度(P_r)达 47 mC/m²。在相同的测试条件下,PA1111 的 E_c 接近于 PA11,但 P_r 比 PA11 的低,两者的压电性能相差不大。极化工艺研究表明,随着 t_p 增加,PA1111 的 d_{33} 先迅速增大后趋于稳定;随着 E_p 的增加和 T_p 的升高,PA1111 的 d_{33} 随之增大。在 T_p 为 75℃, t_p 为 30 min, E_p 为 50 MV/m 的条件下,PA1111 的 d_{33} 达 -3.9 pC/N,压电电压常数达 -169 mV·m/N。

关键词: 奇-奇数尼龙;铁电性;压电性;尼龙 1111

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)10-0079-04

Study on Ferroelectricity and Piezoelectricity in Odd-odd Nylon 1111

Fu Peng, Cui Zhe, Liu Shaobing, Liu Mingying, Zhang Lingli, Zhao Qingxiang,

(School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract : Odd-odd nylon(PA) 1111 ferroelectric film was prepared by hot-pressing method and the ferroelectricity of PA1111 was investigated, then the piezoelectricity of PA1111 was studied through investigating the effects of polarizing temperature (T_p), polarizing time (t_p) and polarizing electric field strength (E_p) on piezoelectric strain constant (d_{33}) of PA1111. The results show that under applied electric field with 150 MV/m at 0.1 Hz, the coercive electric field (E_c) of PA1111 is about 75 MV/m and the remanent polarization (P_r) reaches 47 mC/m². Under the same testing conditions, E_c of PA1111 is similar to that of PA11, but P_r is lower than that of PA11, moreover, the piezoelectricity between them has slight difference. The analysis of polarizing conditions reveals that d_{33} first increases rapidly and then remains unchanged with the increase of t_p , increases as E_p and T_p increase. Under the conditions that T_p is 75 °C, t_p is 30 min and E_p is 50 MV/m, d_{33} and piezoelectric strain constant of PA1111 is -3.9 pC/N and -169 mV·m/N respectively.

Keywords : odd-odd nylon ; ferroelectricity ; piezoelectricity ; nylon 1111

自从 1969 年 Kawai 对聚偏氟乙烯 (PVDF) 压电性进行开创性研究以来,压电聚合物就获得了广泛的青睐^[1]。聚合物压电材料在电声换能器、水声换能器和超声换能器等,以及其它传感器和驱动器应用中已经占有十分独特的地位。压电聚合物家族中, PVDF 高温下的压电稳定性很低,且其共聚物聚偏氟乙烯-三氟乙烯的原料三氟乙烯存在毒性大、价格较高等缺点,限制了其一定的应用。因此,寻找新型、绿色、环保的压电聚合物具有重要的意义。

1980 年 B. A. Newman 等^[2]首次报道淬火并极化的尼龙 (PA)11 薄膜具有压电性。Scheinbeim 和 Newman 课题组对奇数 PA 进行了长达 20 多年的研究,系列研究表明奇数 PA 是一大类新型的压电聚合物^[3-5]。但是对奇-奇数 PA 来说,几乎没有文

献报道它们的压电性和铁电性,其主要的原因是奇-奇数 PA 的原料很难得到。近年来,合成双奇数或双偶数长碳链 PA(如 PA1111, PA1212 和 PA1313 等)所需的长链二元酸能够通过石油副产品轻蜡经过微生物发酵法得到^[6]。由这种方法合成的奇-奇数 PA1111 物理力学性能与 PA11, PA12 相近,但成本要低得多。笔者制备了奇-奇数 PA1111 铁电薄膜,并考察了 PA1111 的压电和铁电性能,为压电 PA 的进一步研究和应用提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA1111: 颗粒状,半透明,其相对黏度 $\eta_r=2.1$ (

联系人: 赵清香,教授,主要从事新型工程塑料的研究开发

收稿日期: 2015-08-03

用 98% 的硫酸在 25℃ 下配成 1.00 g/100 mL 的溶液进行测定),熔点 $T_m=182^\circ\text{C}$ (用差示扫描量热法在 10℃/min 升温速度下测定),自制。

1.2 主要仪器与设备

真空模压机: HT500 型,深圳旭泰恒有限公司;

真空镀膜机: SLD-1100D 型,日本新科隆公司;

X 射线衍射 (XRD) 仪: D8 Advance 型,德国 Bruker 公司;

铁电分析系统: TF2000 型,德国 aixACT 公司;

压电分析仪: ZJ-6A 型,中科院声学所;

热极化装置: 自制。

1.3 试样制备

采用热压法制备 PA1111 初始薄膜,热压温度 210℃,热压压力 6 MPa,热压时间 10 min。将初始薄膜在常温下拉伸 3 倍得到拉伸薄膜,然后在真空镀膜机中将拉伸薄膜蒸镀直径为 4.5 mm 的铝电极,得到厚度约 30 μm 的 PA1111 薄膜试样。

1.4 测试与表征

广角 X 射线散射 (WAXS) 测试: 在室温下采用 XRD 仪进行测试, $\text{CuK}\alpha_1$ 辐射源, $\lambda=0.15406\text{ nm}$, 石墨单色器,工作电压 40 kV,电流 30 mA,扫描角度范围 $2\theta=3\sim 50^\circ$,扫描模式为 0.02° 步长连续扫描。

铁电性测试: 在铁电分析系统上测试,将试样浸在硅油中,施加正弦脉冲,频率为 0.1 Hz 和 1 Hz。

压电性测试: 于室温下在压电分析仪上测试,将试样在自制热极化装置中极化,极化完成后在保持电压不变的情况下逐渐降至室温,为了除去表面注入电荷的影响,所有试样极化后放置 24 h 再进行测试。

2 结果与讨论

2.1 PA1111 的晶体结构

奇-奇数 PA1111 薄膜的 WAXS 曲线见图 1。

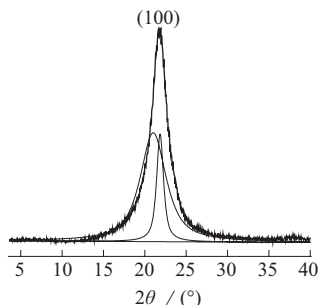


图 1 PA1111 样品薄膜的 WAXS 曲线

由图 1 可知, PA1111 的晶体结构属于 γ 晶型,

因为在 $2\theta=21.36^\circ$ 处出现一个强的衍射峰,对应于 (100) 晶面衍射,这是 γ 晶型的特征衍射峰。将 $2\theta=20.50^\circ$ 作为非晶衍射峰^[7],对 PA1111 的 WAXS 曲线进行分峰拟合,经计算得到其结晶度为 20.8%。

2.2 PA1111 的铁电性

对薄膜试样施加最大 150 MV/m 的正弦电场,频率为 0.1 Hz,得到室温下 PA1111 薄膜的电流密度-电场强度 ($J-E$) 曲线,然后根据 $J-E$ 曲线中的数据计算得到相应的电位移-电场强度 ($D-E$) 滞后曲线(电滞回线),结果如图 2 所示。由图 2 的 $J-E$ 曲线可以观察到十分明显的开关峰,这证明薄膜试样发生了极化反转,说明 PA1111 具有铁电性。

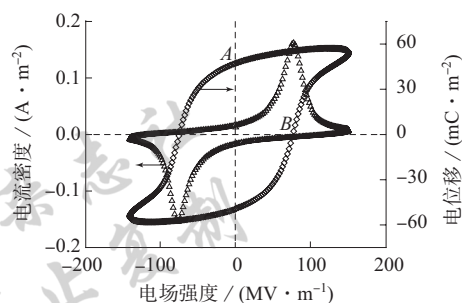


图 2 PA1111 薄膜的铁电性

图 2 的电滞回线表明,极化强度(电位移)与外加电场之间呈非线性关系,且 PA1111 极化强度随外加电场的反向而反向。极化强度反向是铁电体中铁电微区(也称为电畴)反转的结果,因此电滞回线表明 PA1111 存在电畴。电滞回线在图 2 中的 A 点和 B 点所对应的 D 轴和 E 轴上的数值分别等于其剩余极化强度 (P_r) 和矫顽电场 (E_c) 的数值,PA1111 的 P_r 高达 47 mC/m^2 , E_c 约为 75 MV/m 。以上分析表明 PA1111 是一种铁电材料,这也是首次证实长碳链奇-奇数 PA 具有铁电性。

PA11 因其铁电性较强,原料相对易得,是被广泛研究的一种铁电高分子材料。笔者用经微生物发酵法所得原料合成得到奇-奇数 PA1111 的物理力学性能与 PA11 相近,但成本要低得多,有望取代 PA11 在实际中得到应用。因此,比较 PA1111 与 PA11 的铁电性也具有一定的现实意义。PA1111 和 PA11 薄膜室温下的 $J-E$ 曲线见图 3,测试条件为频率 1 Hz,正弦脉冲,最大外加电场 150 MV/m,PA11 薄膜的制备方法与 PA1111 完全相同。从图 3 可以看到两种 PA 薄膜均出现明显的开关峰,证明其均具有铁电性。从峰的位置来看,PA1111 和 PA11 的 E_c 接近,约为 85 MV/m 。

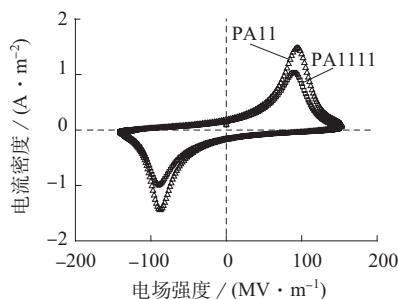
图3 PA1111 和 PA11 薄膜的 J - E 曲线

图4是两种薄膜的电滞回线。从图4可以看到, PA1111 的 P_r 比 PA11 的要低,前者约为 $40 \text{ mC}/\text{m}^2$,后者约为 $55 \text{ mC}/\text{m}^2$ 。这可能是因为 PA1111 的氢键密度(半数成键)比 PAA11 低,偶极子密度低,但其深层次的原因有待进一步研究。这里得到的 PA11 的 P_r 与文献报道值($P_r \approx 56 \text{ mC}/\text{m}^2$)接近^[8],文献中 PA11 的 E_c 更低是其测试频率较低的原因,它们值的大小见表1。

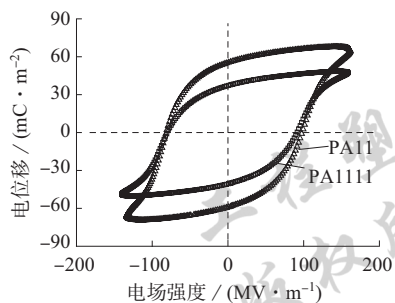


图4 PA1111 和 PA11 薄膜的电滞回线

表1 PA1111 与 PA11 薄膜的 P_r 和 E_c

试样	$P_r/(\text{mC} \cdot \text{m}^{-2})$	$E_c/(\text{MV} \cdot \text{m}^{-1})$
自制 PA1111 ¹⁾	40	85
自制 PA11 ¹⁾	55	85
文献 PA11 ²⁾	56	64

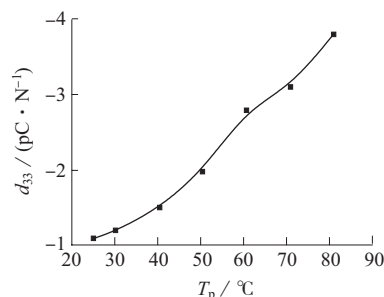
注:1)测试条件为室温,频率1 Hz,最大外加电场 $150 \text{ MV}/\text{m}$; 2)数据引自文献^[8],频率0.1 Hz,其它测试条件同上。

2.3 PA1111 的压电性

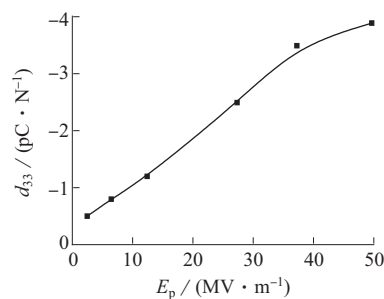
铁电材料具有压电性,但要充分发挥 PA1111 潜在的压电性能,使其具有较高的极化程度,需要优化极化条件。采用热极化法极化 PA1111 薄膜,并研究了极化温度(T_p)、极化时间(t_p)和极化电场强度(E_p)对 PA1111 压电应变常数(d_{33})的影响。在相同的 E_p 和 t_p 下, T_p 越高,偶极子越容易趋于定向排列。因为在高温下进行极化时,聚合物分子链的活动能力增加,其偶极子发生取向的阻力减小。

在 E_p 为 $40 \text{ MV}/\text{m}$, t_p 为 30 min 的条件下,将 T_p 由常温 25°C 增加到 80°C ,研究其对 PA1111 的 d_{33} 的影响,结果如图5所示(图中的“-”代表应变方向)。从图5可以看出,随着 T_p 的升高, d_{33} 逐渐增

大。 25°C 时 d_{33} 只有 $-1.1 \text{ pC}/\text{N}$, 80°C 时其已经达到 $-3.8 \text{ pC}/\text{N}$ 。这是因为,温度越高,就会有更多的偶极子取向,从而获得较高的 d_{33} 。可以预想随着温度进一步升高, d_{33} 还会增大。但是在此极化条件下,温度超过 80°C 发生了介电击穿,无法继续升温。

图5 T_p 对 PA1111 的 d_{33} 的影响

E_p 对 PA1111 的 d_{33} 的影响见图6,其中 T_p 为 75°C , t_p 为 30 min ,极化完成时,保持电场不变逐步降至室温。从图6可以看出,随着 E_p 的增加, d_{33} 逐渐增大。当 E_p 为 $2.5 \text{ MV}/\text{m}$ 时, d_{33} 仅为 $-0.5 \text{ pC}/\text{N}$; E_p 为 $30 \text{ MV}/\text{m}$ 时, d_{33} 约为 $-2.5 \text{ pC}/\text{N}$; 而当 E_p 为 $50 \text{ MV}/\text{m}$ 时, d_{33} 高达 $-3.9 \text{ pC}/\text{N}$ 。但是进一步增大 E_p , 薄膜极易被击穿。 E_p 越大,取向的偶极子数目越多,从而使 d_{33} 越高。但另一方面, E_p 高,电压太大,载流子运动加剧,直流电流增大,极易发生介电击穿。

图6 E_p 对 PA1111 的 d_{33} 的影响

t_p 对 PA1111 的 d_{33} 的影响见图7,其中 T_p 为 75°C , E_p 为 $37.5 \text{ MV}/\text{m}$ 。与 E_p 和 T_p 对 d_{33} 的影响不同, t_p 在前 20 min 内对 d_{33} 的影响较大,随 t_p 的增加, d_{33} 迅速增大,而后 d_{33} 趋于恒定,再延长 t_p 对 d_{33} 影响不大。这表明在前 20 min 内大部分偶极子已经取向。一般来说, t_p 并非一个独立的因素, t_p 常常受到 T_p 和 E_p 的制约,也被聚合物的介电击穿强度限制。 T_p 和 E_p 较低时,延长 t_p 也不至发生击穿,可以达到好的极化效果,但会影响极化效率;如果在较高的 E_p 和 T_p 下,很快会发生介电击穿,但是在此条件下能在较短的时间内达到较好的极化效果。因此,提高薄膜的介电击穿强度是获得更高压

电活性的关键因素。

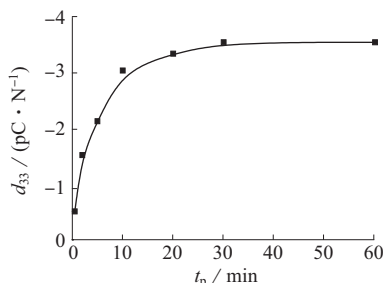


图7 t_p 对 PA1111 的 d_{33} 的影响

以上研究表明,奇-奇数 PA1111 也是一种压电聚合物材料,在 T_p 为 75°C , t_p 为 30 min, E_p 为 50 MV/m 的条件下,其 d_{33} 高达 -3.9 pC/N 。这也是首次发现长碳链奇-奇数尼龙的压电性。为了便于比较,同样条件下制备并极化的 PA11 和 PVDF 的压电常数也列于表 2 中。压电电压常数 (g_{33}) 由式 (1) 计算得到:

$$g_{33} = \frac{d_{33}}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (1)$$

式中: ϵ_r ——相对介电常数;

ϵ_0 ——真空介电常数,为 $8.854 \times 10^{-12}\text{ F/m}$ 。

表 2 压电聚合物 PA1111, PA11 与 PVDF 的压电性比较

试样	$d_{33}/(\text{pC} \cdot \text{N}^{-1})$	$g_{33}/[(\text{mV} \cdot \text{m}) \cdot \text{N}^{-1}]$	ϵ_r
PA1111	-3.9	-169	2.6
PA11	-4.2	-135	3.5
PVDF	-35.0	-320	12.0

如表 2 所示, PA1111 的压电应变常数与 PA11 相差不大,而其介电常数较 PA11 小,因此 g_{33} 比 PA11 稍大。由于 PVDF 的 d_{33} 值较大,即使其 ϵ_r 值较 PA1111 和 PA11 大,其 g_{33} 仍然最高。总体上看,长碳链奇-奇数 PA1111 和奇数 PA11 的压电性相差不大。

3 结论

(1) 首次测得长碳链奇-奇数 PA1111 的铁电性。在频率 0.1 Hz ,外加电场 150 MV/m 的条件下,其

塞拉尼斯针对日本汽车市场推出 PPS 专用料

塞拉尼斯公司宣布在日本市场推出其 Celanese® 聚苯硫醚 (PPS),满足当地汽车行业客户对产品质量和材料性能的严格要求。“我们在日本看到了 PPS 聚合物解决方案的巨大发展潜力。诸多全球性 OEM 客户在日本建厂,我们很高兴能将我们的技术知识、加工工艺以及产品带到日本,服务于当地客户。”

塞拉尼斯日本分部总经理 Hajime Suzuki 说道, Celanese® PPS 是一种高度稳定、高度耐用的聚合物,这就是日本汽车行业的客户为何将其指定为专用料的一个主要原因。

塞拉尼斯将在日本供应以下级别的 PPS:

E_c 约为 75 MV/m , P_r 达 47 mC/m^2 。在相同的测试条件下, PA1111 的 E_c 接近于 PA11,但 P_r 低于 PA11。

(2) 首次发现长碳链奇-奇数 PA1111 具有压电性,且与 PA11 相差不大。极化工艺研究表明,随着 t_p 增加, PA1111 的 d_{33} 先迅速增大而后趋于稳定;随着 E_p 的增加和 T_p 的升高, d_{33} 随之增大。在 T_p 为 75°C , t_p 为 30 min, E_p 为 50 MV/m 的条件下, PA1111 的 d_{33} 高达 -3.9 pC/N , g_{33} 达 $-169\text{ mV} \cdot \text{m/N}$ 。

参考文献

- [1] Fukada E. History and recent progress in piezoelectric polymers[J]. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 2000, 47(6): 1 277-1 290.
- [2] Newman B A, Chen P, Pae K D, et al. Piezoelectricity in nylon 11[J]. Journal of Applied Physics, 1980, 51(10): 5 161-5 164.
- [3] Fukada E. Recent developments of polar piezoelectric polymers[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2006, 13(5): 1 110-1 119.
- [4] Takase Y, Lee J W, Scheinbeim J I, et al. High-temperature characteristics of nylon-11 and nylon-7 piezoelectrics[J]. Macromolecules, 1991, 24(25): 6 644-6 652.
- [5] Scheinbeim J I, Lee J W, Newman B A. Ferroelectric polarization mechanisms in nylon 11[J]. Macromolecules, 1992, 25(14): 3 729-3 732.
- [6] Liu Mingyong, Li Kaifeng, Yang Shaohui, et al. Synthesis and thermal decomposition of poly(dodecamethylene terephthalamide) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 122(5): 3 369-3 376.
- [7] Zhang Qingxin, Mo Zhishen, Liu Siyang, et al. Influence of annealing on structure of nylon 11[J]. Macromolecules, 2000, 33(16): 5 999-6 005.
- [8] Wu S L, Scheinbeim J I, Newman B A. Ferroelectricity and piezoelectricity of nylon 11 films with different draw ratios[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1999, 37(19): 2 737-2 746.

Celanese® ICE PPS——ICE(改良结晶过程)级别,属于 PPS 半结晶聚合物系列产品,其特征是特别耐高温,可达 240°C ;抗燃料、抗油性能以及耐溶解性能都非常出色;硬度高,尺寸稳定性强,而且阻燃。ICE 级别采用了塞拉尼斯材料科学家开发的一种创新平台技术,使材料性能堪比甚至高于标准注塑的 PPS。同时还大幅提高了加工性能。

Celanese® Flex PPS——提供出色的耐热、耐化学药品腐蚀和耐渗透性能,不含增塑剂,可以根据客户的需求量身定制。Celanese® Flex PPS 特别适合应用于汽车发动机罩,可帮助工程师和设计师满足当下的发动机“打包”要求,因为高性能涡轮增压引擎使空间有限,无法使用质量稍差的工程聚合物材料。

(中塑在线)