

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.12.021

偏氟乙烯-三氟乙烯二元共聚物薄膜介电性能研究

王清海,刘爱云,张建芹,李新开,张军英,章玉斋

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要:采用溶液流延工艺制备了偏氟乙烯-三氟乙烯二元共聚物薄膜材料,并测试薄膜的介电强度和介电系数。对制备的二元共聚物薄膜进行高能电子辐照处理,对处理前后的薄膜材料进行介电性能测试,并计算了偏氟乙烯均聚物和偏氟乙烯-三氟乙烯二元共聚物薄膜材料的理论储能密度。结果表明,辐照后二元共聚物薄膜介电系数大大提高,介电强度降低;无论辐照与否,二元共聚物薄膜理论储能密度均低于偏氟乙烯均聚物薄膜。

关键词:聚偏氟乙烯;介电性能;储能密度

中图分类号: O631.2+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)12-0089-03

Dielectric Performance of Poly (Vinylidene Fluoride Chlorotrifluoroethylene) Films

Wang Qinghai, Liu Aiyun, Zhang Jianqin, Li Xinkai, Zhang Junying, Zhang Yuzhai

(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

Abstract: Poly (vinylidene fluoride chlorotrifluoroethylene) (PVDF-TrFE) films were prepared by tape casting method. The dielectric constant and the dielectric strength were tested. PVDF-TrFE films were disposed with high-octane electronic radiation and the dielectric properties of the films were compared between pre-disposed and after-disposed. Reserves density of vinylidene fluoride(VDF) and PVDF-TrFE films was calculated. The results showed that the dielectric constant of the P(VDF-TrFE) films was enhanced by disposing with high-octane electronic radiation, but the dielectric strength reduced. Whether radiated or non-radiated, the academic reserves density of the PVDF-TrFE films was also lower than VDF films.

Keywords: poly (vinylidene fluoride); dielectric performance; reserves density

聚偏氟乙烯(PVDF)是一种含有强极性基团的高分子材料,其相对介电系数(ϵ_r)可达到10左右,但PVDF是一种典型的压电材料,作为储能材料在充放电过程中存在明显的电滞回线,见图1。导致在放电过程中储存的电荷释放不完全,放电效率低,限制了其在电容器方面的应用。

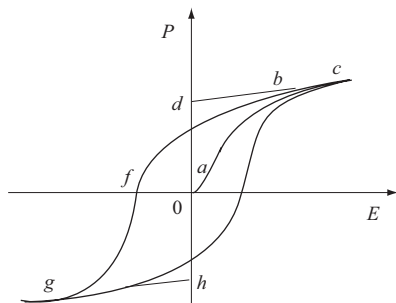


图1 PVDF电滞回线

近几年,围绕着改善PVDF薄膜电滞回线,提高放电效率问题,国际上进行了深入的研究^[1-6]。美国宾夕法尼亚大学开展细电滞回线PVDF介电薄膜的研究,采用三氟氯乙烯(TrFE)与偏氟乙烯共聚,形成一系列不同共聚比例的二元共聚物,并采用高

能电子辐照处理,极大地改善了PVDF固有的电滞回线特性(见图2)。

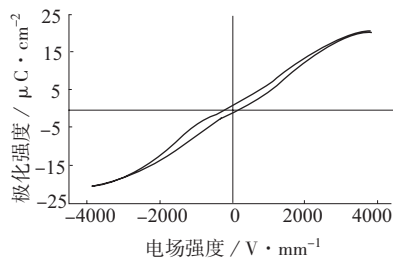


图2 P(VDF-TrFE)共聚物薄膜电滞回线

美国宾夕法尼亚大学的科学家进一步开展了偏氟乙烯与三氟氯乙烯(CTFE)、TrFE等多元共聚物的介电特性研究,在不经高能电子辐照的条件下,材料的介电系数、介电强度比PVDF均有明显的提高,并且消除了PVDF的介电滞后。美国战略聚合物科学公司(SPS)与宾夕法尼亚大学合作,研制的脉冲电容器原理器件的储能密度达到5~8 MJ/

联系人:王清海,研究员,主要从事有机压电薄膜及器件方面的研究工作

收稿日期:2012-09-16

m^3 ,放电效率 90% 以上,放电时间毫秒量级。

总之,围绕提高 PVDF 薄膜储能密度、放电效率,国际上开展了大量的研究,产生了一批极具应用

价值的研究成果。通过化学、物理改性,可明显提高其储能密度、放电效率。表 1 列出了近几年典型研究成果。

表 1 新型 PVDF 基储能薄膜典型研究成果

成果研究单位	材料改性方法	相对介电系数	介电强度 / $\text{V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$	理论储能密度 / $\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$	原理器件储能密度 / $\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$	放电效率 / %
通用原子	聚丙烯 (PP) 膜(对比)	2.2	500	2.4	1.5	98
通用原子	PVDF 膜(对比)	7.5	350	4.1	2.2	75
宾夕法尼亚大学	P (VDF-TrFE) 二元共聚,辐照改性	30	300	10	5	90
战略聚合物公司	P (VDF-CTFE-TrFE) 三元共聚物	12	500	13	5~8	90

1 实验部分

1.1 原材料

偏氟乙烯-三氟乙烯二元共聚物 [P (VDF-TrFE)]: 昆山海斯电子有限公司;

N,N -二甲基甲酰胺 (DMF): 分析纯,市售。

1.2 主要仪器及设备

准静态 d_{33} 测量仪: ZJ-3A 型,中国科学院声学研究所;

阻抗分析仪: PV90A 型,北京邦联时代电子科技有限公司;

高压直流电源: DW-P303-5ACCC 型,天津东文高压电源厂。

1.3 试样制备

偏氟乙烯与 TrFE 聚合物中 2 组分的比例分别为 65:35 和 72:28,将 2 种比例的 PVDF-TrFE 聚合物分别溶解在一定体积的 DMF 溶剂中,配制成一定浓度的共聚物溶液。二元共聚物溶液流延在平面度较高的金属片上,经过溶剂挥发处理,共聚物成膜。薄膜再经过熔融降温结晶过程,150℃结晶处理 2 h 后得到二元共聚物介电薄膜。两种比例的薄膜试样各制备 12 个,编号为 J6535 和 J7228。

1.4 性能测试

介电薄膜上表面真空蒸镀铝电极,薄膜上下电极引出导线连接在阻抗分析仪上测试介电常数。

高压电源的两极连在铜块上,油浴中,介电薄膜夹在两铜块之间用高压直流电源测试介电强度。

极化过的介电薄膜在准静态 d_{33} 测量仪上测试压电性能。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的介电性能

薄膜介电性能测试结果见表 2,根据测试结果,P (VDF-TrFE) 二元共聚物薄膜的介电系数相对于偏氟乙烯均聚物薄膜略有增加,但介电强度下降明

显。

表 2 P (VDF-TrFE) 薄膜介电性能

样品编号	薄膜厚度 / μm	介电强度 / $\text{V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$	相对介电系数 (1 kHz)
J6535-1	49	215	14.6
J6535-2	51	187	14.5
J6535-3	52	211	14.6
平均介电性能		204	14.57
J7228-1	61	180	12.9
J7228-2	72	220	13.3
J7228-3	61	249	12.7
平均介电性能		216	13
PVDF 均聚物	58	385	11

根据国外最新研究^[7-9],采用高能电子辐照处理 P (VDF-TrFE) 薄膜,有可能破坏其铁电电畴结构,使其高频介电常数得到提高,从而提高储能密度。表 3 为经高能电子辐照处理的二元共聚物薄膜的介电性能。辐照处理剂量分别为 40,80,120 Mrad。由表 3 可以看出,辐照后的薄膜的介电系数明显提高,并且随辐照剂量的增加而增大,可达到 30 以上(见图 3),有利于提高储能密度;但高能电子辐照后,薄膜的介电强度降低,却又不利于储能密度提高。而且薄膜经辐照后明显变脆,影响实际应用。

2.2 薄膜的储能密度

薄膜理论储能密度评估通过公式 $W=1/2\varepsilon E^2$ 计算。式中, ε 为薄膜的介电系数; E 为薄膜的介电强度。

介电系数由公式 $\varepsilon = \frac{L \times C}{8.85 \times 10^{-12} \times A}$ 计算。

式中, L 为薄膜厚度; C 为薄膜的电容,由公式 $C = \frac{-1}{2\pi f x}$ 计算得到,其中 f 为频率, x 为容阻抗,采

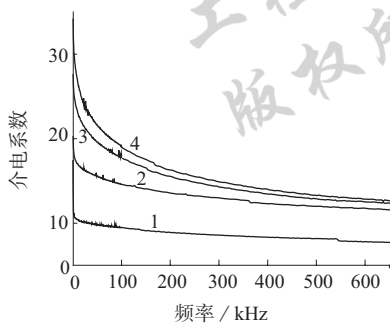
用超声阻抗分析仪测试; A 为薄膜有效面积。

上述薄膜理论储能密度计算结果见表 4,由计算结果可以看出,P (VDF-TrFE) 薄膜无论辐照与否,其理论储能密度均低于拉伸的偏氟乙烯均聚物

薄膜。

表 3 高能电子辐照二元共聚物薄膜介电性能

样品编号	辐照能量 / Mrad	薄膜厚度 / μm	耐击穿电压 / V	介电强度 / $\text{V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$	介电系数 (1 kHz)
J6535-4	40	61	8 000	131	18
J6535-5	40	63	8 000	127	13.2
J6535-6	40	61	8 000	131	19
平均介电性能				130	17
J6535-7	80	66	10 600	161	33
J6535-8	80	63	7 500	119	26.3
J6535-9	80	69	8 500	123	40
平均介电性能				134	33
J6535-10	120	78	10 800	138	40.5
J6535-11	120	61	8 000	131	32
T6535-12	120	59	8 000	136	38.6
平均介电性能				135	37
J7228-4	40	64	8 000	125	12.5
J7228-5	40	80	9 200	115	13.9
J7228-6	40	65	9 400	145	15
平均介电性能				128	14
J7228-7	80	73	10 000	137	25.6
J7228-8	80	67	9 000	134	22
J7228-9	80	70	9 200	131	24
平均介电性能				134	24
J7228-10	120	69	8 000	116	28
J7228-11	120	67	11 000	164	33.3
J7228-12	120	63	11 600	184	29.5
平均介电性能				155	30



1—0 Mrad; 2—40 Mrad; 3—80 Mrad; 4—120 Mrad

图 3 P (VDF-TrFE) 薄膜介电常数与不同辐照剂量下频率的关系

3 结论

(1) P (VDF-TrFE) 薄膜的介电系数相对于偏氟乙烯均聚物薄膜略有增加,但二元共聚物薄膜介电强度明显低于均聚物薄膜。

(2) 经高能电子辐照处理后, P (VDF-TrFE) 薄膜介电系数大大提高,介电强度降低。

SABIC 推出全新高热稳定性无规共聚聚丙烯产品

沙特基础工业公司推出无规共聚聚丙烯产品 PP651H。该产品面向亚洲市场,可应用于管材和管件制造。沙特基础工业公司将通过公司在中国、越南及印度尼西亚等国家以及亚太区的各个办事处进行推广。

表 4 P (VDF-TrFE) 薄膜理论储能密度

薄膜及制备工艺	辐照能量 / Mrad	介电强度 / $\text{V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$	介电系数 (1 kHz)	理论储能密度 / $\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$
J6535	0	204	15	2.8
J6535	40	130	17	1.3
J6535	80	134	33	2.6
J6535	120	137	39	3.2
J7228	0	216	13	2.7
J7228	40	128	14	1.0
J7228	80	134	24	1.9
J7228	120	155	30	3.2
PVDF 拉伸膜	0	385	11	7.2

(3) 无论辐照与否, P (VDF-TrFE) 薄膜理论储能密度均低于偏氟乙烯均聚物薄膜理论储能密度。

参考文献

[1] Zhang Qiming, Li Hengfeng, Poh M, et al. An all-organic composite actuator material with a high dielectric constant [J]. Nature, 2002, 419: 284-287.

[2] 李文静, 李俊杰, 张志成. 聚偏氟乙烯基含氟聚合物介电和储能研究进展. 高分子通报, 2011 (12): 56-62.

[3] Carrett J T, Roland C M, Petchsuk A, et al. Electrostrictive behavior of poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorotrifluoroethylene) [J]. Appl Phys Lett, 2003, 83: 1 190-1 192.

[4] 党宇, 王瑶, 邓元, 等. 高性能 BaTiO₃ / PVDF 介电复合材料及其薄膜电容器应用 [J]. 复合材料学报, 2012, 29 (2): 35-39.

[5] Wegener M, Hesse J, Richter K, et al. Ferroelectric polarization in stretched piezo- and pyroelectric poly (vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) copolymer films [J]. Appl Phys, 2002, 92: 7 442-7 447.

[6] 邢光建, 杨志民, 毛昌辉, 等. BST / PVDF 复合薄膜的制备及其介电性能 [J]. 材料导报, 2005, 19 (5): 294-298.

[7] 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.

[8] 姜丽敏, 李伟平, 诸跃进, 等. 电子辐照及再结晶 P(VDF-TrFE) 共聚薄膜红外光谱分析 [J]. 物理化学学报, 2006, 22 (8): 999-1 003.

[9] Zhang Qiming, Bharti V, Zhao Xing, et al. Electrostriction and Relaxor Ferroelectric Behavior in Electron-Irradiated Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) [J]. Copolymer. Science, 1998, 280: 2 101-2 104.

该聚丙烯新产品具有较高分子量和特殊的添加剂配方, 将为有较高压力要求的管道应用领域提供良好的热稳定性和抗抽提性能, 尤其适用于运输高温热水的管道。同时, 在长期的耐腐蚀方面, PP651H 也具有相当的优势。

(工程塑料网)