

聚偏氟乙烯压电薄膜应用研究进展

张 雨 王清海 崔 剑 姜维维

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要 概述聚偏氟乙烯(PVDF)压电薄膜的优点, 介绍国内外在材料研究和传感器件的研究、应用方面的进展, 重点介绍国外 PVDF 压电传感器在工业自动化、医疗、冲击测试等方面的应用实例, 以及国内材料研究、试验测试的进展情况。指出 PVDF 压电材料在多个领域具有广阔的应用前景。

关键词 聚偏氟乙烯 压电薄膜 应用 进展

聚偏氟乙烯(PVDF)压电、热电材料是 20 世纪 70 年代以来发展起来的功能材料, 它是以 PVDF 树脂经特殊的工艺处理而制成的一种新型机电、热电转换材料。PVDF 压电薄膜具有灵敏度高、厚度薄、耐冲击、频响范围宽、声阻抗低、顺性和匹配性好、稳定性好(耐湿、耐腐蚀、耐电磁辐射)等特点, 可以满足某些特殊传感器和执行器件的设计要求, 在工业控制、仪表测试、水声测量和医学领域得到广泛的应用。

1 国外研究应用状况

自 20 世纪 60 年代末发现了 PVDF 压电薄膜的强压电、热电特性以来, 国际上对该材料进行了深入的研究。从压电产生机理、压电膜的制作工艺, 以及压电薄膜的应用均进行了大量的研究。目前, 日本、法国、美国等均实现了批量化生产, 其自动化水平和制造工艺、测试手段比较先进。生产工艺一般包括挤出、双向拉伸定向、电场极化处理等, 制造的薄膜产品厚度根据不同要求, 可低至 9 μm , 高至 1 200 μm , 压电应变常数 d_{33} 可超过 30 pC/N, 并且均匀性、一致性相当好。

1.1 工业测量、自动控制方面

自 PVDF 压电薄膜实现实用化以来, 国际上对其应用特性及应用技术进行了大量研究, 在水声、超声等方面的应用水平日趋成熟。近年来, 美国 MSI 和 PIEZOTECH 等公司又开发出多种新型的应用于工业测量及自动控制方面的传感器。

①灵巧开关 MSI 公司最近推出一系列用于振动测试的压电薄膜传感器。图 1 为一种灵巧开关。它的主要部分是以 PVDF 薄膜敏感元件(PFS)贴于片状不锈钢悬臂上, 并附有匹配、放大电路。这种开关可作为冲击/振动传感器或瞬态开关使用, 可输出数字信号, 有结构简单、响应平稳、无

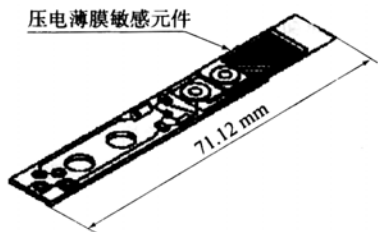


图 1 灵巧开关

行程、厚度薄、可靠性高且不需调整的特点, 已经用于面板开关、装配线计数、齿轮计数器和弹子游戏机的碰撞检测计数等方面。

②加速度计 它以 PVDF 薄膜为敏感元件, 在直角相交的三个方向上分别安置了传感元件, 可测量 X、Y、Z 三个方向的加速度, 其尺寸为 11 mm $\times$ 10 mm $\times$ 1.8 mm, 外形与贴装式集成电路相当, 频率响应范围为 0.5 Hz ~5 kHz, 已经在动态信号测试、系统控制、振动开关、货运监控和计算机外设等方面得到大量的应用。图 2 为一种加速度计示意图。

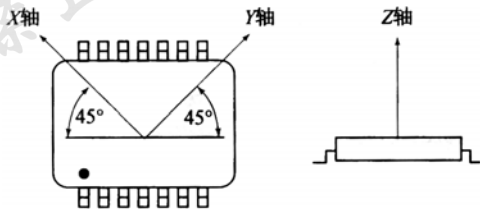


图 2 PVDF 加速度计示意图

③压电电缆 这种压电电缆外表与一般的同轴电缆相似, 但它的芯线与屏蔽层之间的绝缘材料由 PVDF 薄膜制成, 这样, 它既是电缆, 又是传感器, 有灵活、结实、防水, 且可做得很长。既可埋设于地下或置于水下, 也可以安装于栅栏或围墙。一般用作机场等需要保卫或隔离的场地的侵入探测器、运动计分器/隔离线、汽车保险杠触发开关和水声探测器等。

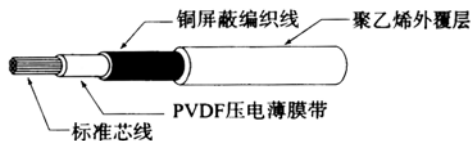


图 3 压电电缆

④交通信息传感器 这种 PVDF 传感器外形为一条扁而窄的带状物, 长为 35 ~100 m, 使用时埋设路面下(长期使用)或放置于路面上(短期使用), 安装时仅需在路面切割一条很窄的切口, 可用来获取车辆动态称重、分类识别、计数、测速等数据, 在高速公路收费站、路口、停车场得到了较多的应用。

⑤超声探测器 PVDF 超声器件与一般的陶瓷材料器件相比,有接收信号频率范围宽、角度大、声阻抗低、品质因数小、易于匹配的特点,既可用作超声激励器,又可用作超声探测器,而且可以用一个器件同时完成激励和探测的功能,提高了设计、应用的灵活性,这种超声器件已经应用于机器人技术、汽车安全系统、目标探测、数字转换器等方面。

1.2 医用传感器

利用 PVDF 薄膜的压电、热电特性以及柔软性,与人体皮肤匹配性好的特点,可制成多种医用传感器。PVDF 压电薄膜的红外光谱在 $7 \sim 20 \mu\text{m}$ 波长范围有很强的吸收,而人体的热辐射也基本处于这个范围,因此它可用于人体探测、热电夜视设备、激光束探测等方面。图 4 为 PVDF 热电耳温计,使用时只需把上部的喇叭口探入耳道,几秒钟就可以读出体温。

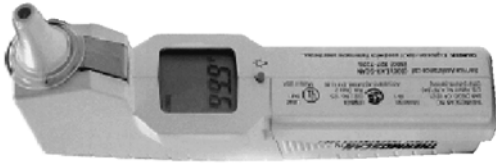


图 4 热电体温计

PVDF 压电薄膜的频率响应范围很宽,其低限截止频率约为 0.001 Hz ,因此,用 PVDF 压电薄膜做成松紧性胸带或腰带,通过匹配不同的电荷放大器可以同时获取呼吸(约 0.2 Hz)和心跳(约 1 Hz)信号,并能长期、实时监测。

利用 PVDF 薄膜的逆压电效应(电致伸缩效应),即施加电压时会产生极其微小的形变的特点,可以研制精密驱动电机,用于精细的显微手术的操作,还可敷设于飞机等航空器的表面,用于主动减震、抵消颤动,国外已有多家研究机构开展了这方面的研究。

1.3 电声器件

利用 PVDF 薄膜制作的电声传感器件有电子琴键盘、电子鼓触发器和拾音器等。由于 PVDF 薄膜的响应信号与所受到的机械力有一定的比例关系,所以这种键盘或电子鼓能够分辨敲击力的大小,从而真实地模拟钢琴和鼓的各种不同响度的声音。

利用 PVDF 薄膜的逆压电效应制造的压电扬声器有许多优点:音质好,质量轻,可做成方形、带状、卡状等各种形状。甚至有报道说以 PVDF 薄膜制成气球扬声器,用作玩具、气象等方面的用途。JVC 和健伍等公司均已生产出柱状 PVDF 压电扬声器,其结构示意图见图 5。这种扬声器的频率范围为 $3 \sim 20 \text{ kHz}$,最大特点是可以 360° 发声,声场均匀,无指向性。

1.4 冲击、爆炸测试领域

除了在电声、水声、超声及生物医学领域的广泛应用外,近年来,PVDF 薄膜在爆炸冲击力测量上的应用日渐成熟。F. Bauer 等^[1,2]使用以厚度为 $25 \sim 40 \mu\text{m}$ 的双向拉伸 PVDF 薄膜做成的应力计用于冲击测量。该压电计可测应力高达 30

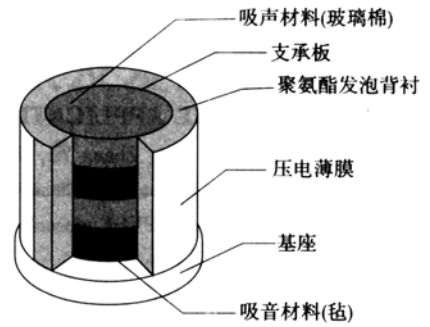


图 5 柱状 PVDF 压电扬声器结构示意图

GPa,频率响应可达到数百 MHz。

2 国内研究应用状况

我国从 20 世纪 80 年代开始研制 PVDF 压电热电薄膜,目前已有两种 PVDF 压电膜可供使用。一种是厚膜型,厚度在 $150 \mu\text{m}$ 以上。这种膜由于厚度较大,频响较低,适用于低频探测,如水声探测等;另一种是薄膜型,厚度在 $20 \sim 40 \mu\text{m}$,由于厚度薄、频响高,适用于高频测量,其典型应用是爆炸冲击测量。中国兵器工业集团第五三研究所经过近 20 年的努力,以国产 PVDF 树脂为原材料,经特殊工艺研制成的薄型化 PVDF 膜,厚度在 $20 \sim 60 \mu\text{m}$, d_{33} 达到 25 pC/N ,且具有较好的均匀性和一致性。已在炮弹引信冲击加速度传感器、生物医学工程、水声探测、激光能量探测等领域获得应用^[3]。在爆炸冲击测量领域,这种薄型化的 PVDF 压电膜已显示出很好的应用价值。由于这种膜厚度薄、频响高,对测量条件无明显影响,能真实反映材料应力,因此受到国内专家们的青睐。

席道瑛等^[4]用 Hopkinson 压杆对 PVDF 压电计进行了动态标定及其频响特性研究,利用 PVDF 压电计的标定结果测出了铝和岩石的应力衰减特性。结果表明,在所使用应力范围内,PVDF 压电计具有良好的线性压电关系,而且频带宽、噪音小、灵敏度高。刘剑飞等^[5]将 PVDF 压电计应用于低阻抗介质动态力学性能测试中。结果表明,这种测试避免了常规 Hopkinson 压杆方法的缺点,试验结果更准确地反映了实时冲击波的特点,具有更高的精确度。中国工程物理研究院亦在应用 PVDF 压电计进行爆轰冲击波的测量。结果表明,其在测试冲击波到达时间和峰值强度方面 PVDF 压电计有其它传感器无可比拟的优点。

3 结语

PVDF 压电薄膜是一种优良的传感材料,在工业自动化、仪器仪表、医疗器具、爆炸冲击测量等领域有着广阔的应用前景。为了缩小与发达国家的差距,我国宜集中人力物力,进一步开展 PVDF 压电薄膜材料研究、应用研究和开发工作。

参考文献

- 1 Bauer F, Lichtenberger A. Shock waves in condensed matter. Elsevier Science Publishers B V, 1988.
- 2 Bauer F, Moulard H. Shock waves in condensed matter. Elsevier Sci-

ence Publishers B V, 1988.

3 王清海,张雨.第一届爆炸力学年会论文集,2001.

4 席道瑛,郑永来.爆炸与冲击,1995,15(2):174

5 刘剑飞,胡时胜.爆炸与冲击,1997,19(3):229

ADVANCE IN THE APPLICATION RESEARCH OF PVDF PIEZOELECTRIC FILM

Zhang Yu, Wang Qinghai, Cui Jian, Jiang Weiwei

(Institute 53 of China's Ordnance Industry Group, Jinan 250031, China)

ABSTRACT The advantages of PVDF piezoelectric film are reviewed. The advances in the research of PVDF material and in the research and application of sensor devices at home and abroad, especially some application examples of PVDF piezoelectric sensors in the fields of industrial automatization, medical implements, impact pulse detection, etc. abroad are introduced. The trend of its practical application is prospected as well.

KEYWORDS PVDF, piezoelectric film, application, advance

塑料在电子通讯中的应用

近年来,塑料已逐渐进入电子产品的内部,开始成为制造某些电子元器件产品的重要原料。

环氧模塑料是集成电路用的结构材料之一,用塑料封装方法生产大规模集成电路、超大规模集成电路、特大规模集成电路等在国内外已广泛采用并已成为主流。目前我国环氧模塑料的生产规模已达 1 万 t/a 左右,95% 以上的集成电路产品都采用了塑料封装形式。

同金属封装或陶瓷封装相比较,塑料封装仍是当前最主要的一种封装形式。目前,塑料封装产品的产量约占全球总封装产量的 90% 以上。我国是集成电路的消费大国(占国际市场的 15%),然而产量却只占世界产量的 0.8%,约 80% 依赖进口。自 1997 年以来,我国环氧模塑料需求一直呈高速增长态势,产品供不应求。有资料显示,目前塑料封装市场总需求量约为 7000 ~8000 t,预计 2005 年市场总需求量约为 1.5 ~2.0 万 t,其中超大、特大集成电路用环氧塑料预计年需求量为 4000 t 左右。

塑料成为新一代电子芯片的主角是在 2000 年导电塑料的崛起之后。多年以来,硅晶体一直在电子材料领域居于龙头老大的霸主地位,但实际上,采用硅晶体制造芯片工艺十分复杂,制造成本也非常昂贵,因此半导体芯片的售价一直居高不下。为此,科学家们千方百计寻找硅晶体的替代物来制造电子芯片,而塑料芯片的出现令电子业界为之振奋。

与硅芯片相比,塑料芯片价格非常低廉,仅为硅芯片价格的 1% ~10%,极具市场竞争力。据预测,到 2004 年,全球塑料芯片行业的销售额将达到 100 亿美元,塑料芯片将成为未来极有发展潜力的新一代芯片。引人关注的是,采用装有塑料芯片的微电脑控制的机器人,比采用硅芯片的机器人更灵活,更容易操纵。专家预计,随着集成度越来越高的塑料芯片的出现,塑料芯片在不久的将来能与硅芯片平分秋色。

除了电子芯片领域外,光通讯事业中塑料也有用武之地。在塑料光纤未问世之前的光纤都是无机光纤,但随着电子通信业的发展,塑料光纤很快占据了一席之地。现在用作塑料光纤的材料有聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、氟塑料、硅树脂等。这些材料决定了塑料光纤具有轻而柔软、抗挠曲、冲击强度高、价格便宜、抗辐照、易加工、形成光纤的能力强等优点,因而备受青睐。作为短距离通信网络的

理想传输介质,塑料光纤在未来家庭智能化、办公自动化、工控网络化、车载机载通信网、军事通信网以及多媒体设备中的数据传输中具有重要的地位。

通过塑料光纤,可实现智能家电(家用 PC、HDTV、电话、数字成像设备、家庭安全设备、空调、冰箱、音响等)的联网,达到家庭自动化和远程控制管理,提高生产质量;通过塑料光纤,还可以实现办公设备的联网,通过数据的高速传输而大大提高工作效率,实现远程办公等;在感光探测器和指示器中用塑料光纤可使感光头易于达到测量点,塑料光纤的图像传输仪可传送明亮的彩色图像。

随着科技的发展,塑料在电子通讯中的应用将越来越广。

(彭丽)

我国攻克 PC 塑料核心技术

武汉化工学院研究成功非均相催化氧化羰化工艺和固定床技术合成碳酸二苯酯。这种全新的合成方法一举解决了传统光气法、酯交换熔融缩聚法等工艺污染环境、产品质量差的关键性难题,并申请国家专利。

据介绍,该工艺是在催化剂作用下,利用苯酚、CO 和 O₂ 一步反应得到碳酸二苯酯,不伴随副反应。这是国内外第一次创造性地用非均相催化工艺和固定床技术生产碳酸二苯酯,重点解决了主催化剂和辅催化剂的组合配伍、配比计量结构和催化方法等问题。该工艺的开发难点是催化剂的工程化,课题组确定了应用固定床催化的多相一步合成工艺为核心技术,催化剂选择性达到 99%,总收率 85%,催化剂寿命大于 3 个月的量化指标,在保持清洁生产的工艺条件下综合成本指标低于国内外通用的均相催化工艺,是一种环保、经济的新工艺。

PC 主要用作高级绝缘材料、家电和电子电气产品等,广泛用于光电子、光盘、建筑、汽车、医疗、透明材料、包装材料等工业生产领域。目前,PC 在光盘和汽车工业的需求量正在迅速增长,今后几年,PC 最大应用是光盘生产。据统计,今后若干年内全球光盘市场对 PC 的需求将以年均 7% ~10% 的速度增长,作为其主要原料,碳酸二苯酯的市场前景十分广阔。

武汉化工学院正准备将该成果产业化,已与香港中阿伟业投资集团有限公司达成以技术入股方式合作开发新产品的意向。

(柯根松)