



极化方式对聚偏氟乙烯 (PVDF) 驻极体压电性的影响

彭建邦 邓添泉 袁平
(中国科学技术大学近代化学系)

自1969年日本学者 Kawai^[1] 发现 PVDF 驻极体具有强压电性以来, PVDF 作为一种换能材料已得到广泛重视。七十年代中期至今, 在应用上获得了可喜的进展^[2]。

然而到目前为止, 对其压电性机制的研究仍无定论。多数人认为 PVDF 的压电性是由它晶区的固有特性即体积极化度所引起^[3-5], 并且 Scheinbeim 等人的工作^[6] 表明, PVDF 的压电性随其晶区 β 晶相的含量增加而增强。但是, Murayama^[7,8]、Pfister 等人^[9] 的实验表明, PVDF 的极化度可能与注入电荷有关。特别是 Sussner 和 Dransteld^[10] 用未取向的 α 晶相的 PVDF 薄膜试样, 经过热极化得到强的压电性 (e_{33}), 他们的结论是 PVDF 的压电性是极化时正极金属——聚合物接触所引起, 或者说是注入正电荷所引起。也有的工作表明在温度低于 PVDF 的玻璃化温度 ($T_g = -40^\circ\text{C}$) 极化时, 其压电性有数量级的减小, 故非晶区对压电性有很大贡献。

我们的工作是想探讨 PVDF 驻极体压电性的起因。实验表明 PVDF 的压电性 (e_{33}^*) 来源于极化时与电极的直接接触, 特别是与负极接触, 但材料的晶区应是 β 相。

实 验 部 分

所用的 PVDF 是上海曙光化工厂生产的粉状树脂, 用二甲基乙酰胺-丙酮混合溶剂溶解 PVDF 树脂, 配成约 6% 的溶液, 在平板玻璃上流延成膜, 成膜温度为 190°C 和 120°C , 得到的薄膜厚度为 $100-120\mu\text{m}$ 。红外光谱和 X 射线衍射实验表明: 在 190°C 得到的薄膜晶区为 α 相; 120°C 得到的为 γ 相。

将上述薄膜切成约 $80 \times 80\text{mm}^2$ 的试样, 在电子拉力机上单向拉伸, 拉伸温度为 100°C , 拉伸比约为 4:1。维持此拉伸比, 升温至 130°C 恒温 1 小时, 缓慢降至室温。红外光谱和 X 射线衍射分析表明, 这种单轴取向的试样其晶区主要是 β 相。

试样的热极化条件是: 极化温度 $T_p = 90^\circ\text{C}$, 极化电场 $E_p = 300\text{KV}/\text{cm}$, 极化时间 $t_p = 45$ 分钟, 极化电极是抛光的铜电极, 试样是在硅油环境中极化的。试样表面的电极是用银糊贴铝箔法将铝箔贴于试样表面构成。

压电常数 e_{33}^* 是在 DDV-II EA Rheovibron 粘弹谱仪上测得的 (该仪器附有压电测量附件)。红外光谱是在 Perkin Elmer 577 红外分光光度计上得到。X 射线衍射数据是在 DC-10 X 射线衍射仪上得到。

结 果 与 讨 论

压电常数 e_{33}^* 的测试结果如表 1, 测试频率为 11Hz , 测试温度为 $27 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

表 1 不同试样的 e_{eff}^* 值

编 号	极化方式	极化时试样所接触的电极	e_{eff}^* (c. g. s. e. s. u.)	极化时最大电流 (mA)
1	双层重叠	+	0.20×10^4	~0.05
		-	1.92×10^3	
2	双层重叠	+	0.61×10^4	~0.05
		-	3.26×10^3	
3	双层重叠	+	7.55×10^2	~0.1
		-	3.30×10^3	
4	双层重叠	+	1.01×10^3	~0.05
		-	2.72×10^3	
5	**PTFE 膜隔离	未	0.25×10^4	<0.01
6	PTFE 膜隔离	未	0.33×10^4	<0.01
7	单 层	±	0.13×10^4	~0.2
8	单 层	±	0.12×10^4	~0.2
9	单 层	±	1.39×10^3	
注	** 极化时试样与极化电极之间用 PTFE 薄膜绝缘。7号膜为未拉伸的 α 晶相膜、8号膜为未拉伸的 γ 晶相膜,其余均为单轴取向的 β 晶相膜。			

实验结果(见表 1)表明,未取向的试样如 7、8 号试样几乎不显示压电性,它们的晶区结构分别属于 α 相和 γ 相。而试样 1(-)、2(-)、3(-)、4(-)和 9 都有较强的压电性,它们的晶区结构是取向的 β 相。但在极化 β 晶相的试样时,如果在试样与电极间引入绝缘介质隔离,则不显示压电性(e_{eff}^*),如试样 5、6。这表明 PVDF 有强的压电性,除了要求晶体结构是 β 相外,还要求热极化时试样必须与极化电极直接接触。这一要求意味着极化过程中电极与试样的接触界面发生了某种物理过程,这一物理过程看来只可能是电荷转移的过程,即在高压电场作用下,电极向试样表面注入了电荷。因此, PVDF 的压电性(e_{eff}^*)应是注入电荷所引起。

实验还表明(见表 1),极化时与负极接触的试样其压电性(e_{eff}^*)均大于与正电极接触的试样。如试样 1、2、3、4 号都是把 PVDF(取向 β 相)薄膜双层重叠起来极化而得到的。极化时凡与负电极接触者均比与正电极接触者的 e_{eff}^* 值高。近来 Bamji 等人^[11]用电晕放电方式进行极化,也是用取向的 β 晶相的 PVDF 薄膜,结果是在负极一侧作极化比在正极一侧作极化所得试样的 d_{eff}^* (e_{eff}^*)值为高,这与我们用热极化所得结果类似。因此可以认为:注入电荷可以是正电荷(自正极注入),也可以是负电荷(自负极注入),特别是负电荷——电子。至于试样 1(+)、2(+)、3(+)、4(+) e_{eff}^* 的分散性,可能与极化时的接触有关。

压电性要求 PVDF 的晶区为 β 相结构,可能是因为: β 相的链结构是 TTTT 构型,晶胞具有强极性,经过拉伸,晶区的分子链沿拉伸方向取向,已知分子链与拉伸方向夹角的均方余弦约为 0.97^[12]。热极化时,由于高电场的作用,垂直于分子链的 CF_2 偶极沿电

场取向, 这可能导致 PVDF 表面及内部出现大量能“接受”注入电荷的势阱, 因而能注入大量电荷. 而未取向的 α 晶相, 是 'TG' 的链结构, 晶胞中 CF_2 偶极对称分布, 因而无极性. 如果极化时场强不高到引起 α 晶相向 β 晶相的转变^[13], 那么其 CF_2 就不能象 β 相那样沿电场方向取向, 因而不能出现大量能“接受”注入电荷的势阱. 至于未取向的 γ 相, 虽然其晶胞是极性的, 但因为结晶度低, 且晶区是随机取向的, 使得极化时 CF_2 偶极的取向远比取向的 β 相为差, 因而可“接受”注入电荷的势阱较少, 从而压电性 (e_{31}^*) 较弱.

致谢 本工作 e_{31}^* 值的测定得到北京纺织科学研究院吴立衡、徐力平同志的帮助, 在此深表谢意.

参 考 文 献

- [1] Kawai, H., *Oyo Butui*, **38**, 1133(1969); *Jpn. J. Appl. Phys.*, **8**, 975(1969).
- [2] 史锦图、林宁, 化工新型材料科技资料, **1**, 2 (1980).
- [3] Fukada, F., Sakurai, T., *Polym. J.*, **2**, 656(1971).
- [4] Ohigashi, H., *J. Appl. Phys.*, **47**, 949(1976).
- [5] Oshiki, M., Fukada, E., *Jan. J. Appl. Phys.*, **15**, 43(1976).
- [6] Scheinbeim, J. I., Chung, K. T., Pae, K. D., Newman, B. A., *J. Appl. Phys.*, **50**, 6101(1979).
- [7] Murayama, N., *J. Polym. Sci.*, **13**, 929(1975).
- [8] Murayama, N., Oikawa, T., Katto, T., Nakamura, K., *J. Polym. Sci.* **13**, 1033 (1975).
- [9] Pfister, G., Abkowitz, M., Crystal, K. G., *J. Appl. Phys.*, **44**, 2064(1973).
- [10] Sussner, H., Dransteld, K., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **16**, 529(1978).
- [11] Bamji, S. S., Kao, K. J., Perlman, M. M., *J. Polym. Sci.* **18**, 1945(1980).
- [12] 马德柱、胡克良等, 未发表.
- [13] Newman, B. A., Yoon, C. H., Pae, K. D., Scheinbeim, J. I., *J. Appl. Phys.*, **50**, 6095(1979).

EFFECT OF POLING PATTERN ON PIEZOELECTRICITY OF POLYVINYLIDENE FLUORIDE (PVDF)

Peng Jianbang, Deng Tianquan and Yuan Ping

(Department of Modern Chemistry, University of Science Technology of China)

ABSTRACT

Poling PVDF films with different crystal phases show that only the samples which are of β -phase and in direct contact with the poling electrodes can demonstrate strong piezoelectricity (e_{31}^*). The samples poled in contact with negative electrode during the poling process display stronger piezoelectricity (e_{31}^*) than the samples poled in contact with positive electrode. It is suggested that piezoelectricity of PVDF electrets arises from injected charges especially negative charges. During the poling process only PVDF samples which are of β -crystal phase can accept a large number of injected charges.