

柔性高储能 P(VDF-CTFE)/PA11-*g*-GMA 聚合膜的制备与性能研究*

邓素芬 吴晓彦 何立敏 熊传溪 董丽杰**

(武汉理工大学材料科学与工程学院 武汉 430070)

摘 要 采用反应增容及等温拉伸技术制备了柔性高储能 P(VDF-CTFE)/PA11-*g*-GMA 聚合物薄膜. 通过 XRD、SEM 以及电性能测试分析了聚合物薄膜的微观结构与介电性能. 结果表明, 经 GMA 接枝改性后的 P(VDF-CTFE)/PA11-*g*-GMA 聚合物薄膜两相相容性增加; 经外力拉伸后, P(VDF-CTFE)/PA11-*g*-GMA 的分子链在外力作用下被强制解缠, 极性基团在外场作用下取向程度增大, 增加了结晶结构中 β 相的含量, 有效提高了 s-P(VDF-CTFE)/PA11-*g*-GMA 聚合膜的介电性能和储能密度; 同时, 由于外力协同分子链的运动, 聚合物链段运动能力也增大, 经过增容改性的聚合物薄膜介电损耗下降. 因此制备了一类高储能、低损耗的柔性聚合物薄膜, 耐压强度达到 275 MV/m, 储能密度可达 8.09 J/cm³, 为轻质、柔性、小型功能器件的发展奠定了基础.

关键词 P(VDF-CTFE), PA11-*g*-GMA, 聚合物薄膜, 储能材料

随着现代科技对功能器件小型化、轻量化的迫切需要, 具有高储能密度的柔性薄膜材料已成为研究者们关注的焦点^[1~3]. 根据经典电磁学理论可知, 提高相对介电常数和耐压强度是提高电介质材料储能密度的关键因素^[4]. 介电陶瓷材料具有很高的介电常数和耐击穿强度, 目前仍然是储能材料的主导产品, 如 Ogihara 等^[5]报道的 0.7 钛酸钡 (BaTiO₃)-0.3 铟酸铋 (BiScO₃) 介电陶瓷材料, 在 73 kV/mm 电场下, 其储能密度为 6.1 J/cm³; Dong 等^[6]在钛酸锶钡 (Ba_{0.3}Sr_{0.7}TiO₃) 中掺杂 ZnO, 当掺杂量达 1.6 wt% 时, 其介电常数和击穿场强增大, 介电损耗降低, 储能密度为 3.9 J/cm³. 陶瓷介电材料由于其密度大、质脆、成膜困难, 在新型轻质电子器件的应用中受到了极大地限制. 聚合物基介电复合材料自 20 世纪 80 年代以来取得了长足的发展, 其介电常数可以通过组分配比调谐, 柔性好, 易制成不同厚度的薄膜, 为功能器件的发展奠定了基础^[7]. 以导电聚苯胺为填料, 与聚偏氟乙烯 (PVDF) 复合制备的薄膜, 在击穿强度为 60 MV/m 时储能密度为 7.2 J/cm³^[8]; 采用聚合物微纳层叠共挤技术制备的

(PVDF/BaTiO₃)/PVDF 交替多层介电复合材料^[9], 随着 BaTiO₃ 含量的增加, 体系的结晶度逐渐减低, 介电常数先增大后减小; Xia 等^[10]通过 KH550 对 BaSrTiO₃ 进行表面改性, 制备了 BaSrTiO₃/P(VDF-CTFE) 复合材料, 耐压强度为 250 MV/m 时储能密度达 6.5 J/cm³. 聚合物基复合材料提高了材料的介电性能和成膜能力, 但复合体系中功能相和基体间的界面结合很差, 即使采用界面偶联技术也无法提高复合材料的耐压强度, 因此难以制备具有高储能密度的柔性薄膜材料. 高分子材料易于成膜、致密度高、柔韧性好, 一直是柔性电子器件的理想材料, 但聚合物材料介电性能普遍不高, 因此目前在功能器件上还没有得到大规模的发展. Zhang 等^[11]系统调控了含氟聚合物的嵌段比例以及结晶性能, 得到了介电常数、储能密度和击穿强度优异的铁性聚合物材料, 刘金刚等^[12]采用两步缩聚法制备的含氟聚酰亚胺, 击穿强度可达 150.4 ~ 197.3 MV/m. 由此可见, 提高聚合物薄膜的介电常数、降低介电损耗并提高薄膜的耐击穿强度是制备高储能密度柔性材料的关键. PVDF 基铁电聚合物具有较强的自发极

* 2014-01-27 收稿, 2014-03-13 修稿; 国家自然科学基金(基金号 51273157)、教育部新世纪优秀人才支持计划(项目号 NCET-10-0659)和湖北省杰出青年基金(基金号 2013CFA020)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: dong@whut.edu.cn

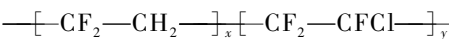
doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.14028

化和较高的介电常数,可以通过调节其分子链中 C—F 偶极子的自发极化以及结晶相的结晶结构来实现介电性能的调控^[13~17]. 因此,本文以聚偏氟乙烯-三氟乙烯(P(VDF-CTFE))为基体,以强极性的聚 ω -氨基十一酰(PA11)为诱导剂促使 P(VDF-CTFE)的 C—F 偶极子的取向,以甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)作为反应型增容剂通过反应增容,并结合等温拉伸工艺调节 P(VDF-CTFE)/PA11-g-GMA 的结晶结构,经定向拉伸后的 P(VDF-CTFE)/PA11-g-GMA 薄膜介电常数高、介电损耗小、耐击穿强度高、储能密度大,是一类极具发展潜力的柔性全聚合物储能材料.

1 实验部分

1.1 实验原料

P(VDF-CTFE), 结构式为



PA11-g-GMA, $T_g = 45.5\text{ }^\circ\text{C}$, $T_m = 188\text{ }^\circ\text{C}$, 密度 1.03 g/cm^3 , 实验室自制; PA11, Atochem (法国阿托)公司, $T_m = 184\text{ }^\circ\text{C}$; 甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA), 上海化学试剂四厂;过氧化二异丙苯(DCP), 国药集团化学试剂有限公司.

1.2 P(VDF-CTFE)/PA11-g-GMA 聚合膜的制备

将 GMA 与 PA11 通过双螺杆挤出机中熔融挤出,对 PA11 进行接枝改性;挤出产物通过索式提取法,以丙酮为溶剂抽提 24 h, 得到纯化后的 PA11-g-GMA;将预先干燥的 P(VDF-CTFE)与 PA11-g-GMA 按照 40/60 的质量比加入双螺杆挤出机中,挤出温度为 $195\text{ }^\circ\text{C}$, 螺杆转速为 80 r/min ;再将挤出产物放置于热压机,并于 $190\text{ }^\circ\text{C}$ 下预热 20 min 后,加压至 10 MPa 热压 15 min, 停止加热并继续保压 20 min 后进行等温拉伸,拉伸温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$, 温度变化范围控制在 $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$, 缓慢拉伸至 250%, 再冷却至室温,得到拉伸的 P(VDF-CTFE)/PA11-g-GMA 聚合物薄膜,记作 $s\text{-P(VDF-CTFE)/PA11-g-GMA}$.

实验中用于对比的 P(VDF-CTFE)/PA11 聚合物薄膜,采用与 P(VDF-CTFE)/PA11-g-GMA 聚合物薄膜相同的方法并按照同样的比例进行制备,原料混合前将 PA11 在真空干燥箱中于 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温干燥 24 h.

1.3 测试与表征

采用日本 Rigaku 公司的 D/Max-III A 型 X 射线衍射仪分析样品的结晶结构,辐射源为 $\text{CuK}\alpha$

的 X 射线($\lambda = 0.154\text{ nm}$),测试范围为 $5^\circ \sim 70^\circ$. 采用日本东芝公司 Toshiba S-4800 型场发射扫描电镜观察聚合物薄膜断面形貌,样品预先在液氮中进行脆断,并对其断面进行喷金处理. 采用 HIOKI3532-50 LCR 型介电频谱测试仪(日置电机株式会社)测试样品的电容值(C_p)和介电损耗($\tan\delta$),测试频率范围为 $10^2\text{ Hz} \sim 10^5\text{ Hz}$. 采用 ZGF-40 直流高压发生器测试聚合物薄膜的击穿电压,由公式 $E_b = U_b/d$ 计算得到样品介电强度, E_b 是介电强度,或称击穿场强,单位为 MV/m ; U_b 为击穿电压; d 为样品厚度. 由公式 $U_e = \varepsilon_r \varepsilon_0 E^2/2$ 计算材料的储能密度,其中 U_e 为电介质材料的储能密度; ε_r 为相对介电常数; $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}\text{ F/m}$, 为真空的介电常数; E 为材料的击穿强度.

2 结果与讨论

2.1 P(VDF-CTFE)/PA11-g-GMA 的结构表征

图 1 是纯 PA11、PA11-g-GMA、P(VDF-CTFE)、P(VDF-CTFE)/PA11 和 $s\text{-P(VDF-CTFE)/PA11-g-GMA}$ 的 XRD 图谱. 通过高斯函数和 Scherrer 公式: $t = \lambda/B\cos\theta_B$ 计算各种聚合物膜的结晶度和晶粒尺寸,其中 t 为晶粒尺寸; B 为实测样品衍射峰半高宽度; λ 为 X 射线波长(0.154 nm); θ_B 为衍射角. 其结果如表 1 所示.

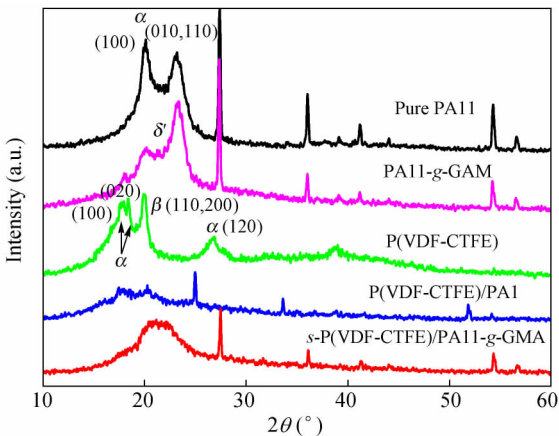


Fig. 1 XRD patterns of different films

Table 1 Crystallinity and crystalline size calculated from X-ray diffraction patterns of different films

Films	Crystallinity (%)	Crystal size (nm)
Pure PA11	75.71 (α)	29.3
PA11-g-GMA	65.74 (α)	36.7
P(VDF-CTFE)	25.00 (β)	6.4
P(VDF-CTFE)/PA11	6.21 (β)	21.9
s-P(VDF-CTFE)/PA11-g-GMA	42.61 (β)	23.7

由图 1 可知, 2θ 为 20.1° 和 23.3° 的衍射峰分别对应于 PA11 的 α 晶型的 (100) 晶面与 (010, 110) 晶面^[18], 当 PA11 与 GMA 发生接枝反应后, (100) 晶面与 (010, 110) 晶面峰强变化明显, 在 PA11 中, (100) 晶面峰强大于 (010, 110) 晶面峰强, 接枝后 PA11-g-GMA 的 (100) 晶面峰强减弱而 (010, 110) 晶面峰强增强, 表明 GMA 的加入诱导了 PA11 分子链更加易于向 (010, 110) 晶面折叠, 同时在 21.0° 出现了 PA11 的 δ' 晶型衍射峰, 说明 GMA 诱使 PA11 结晶结构发生改变. 通过结晶度计算, PA11 薄膜的结晶度为 75.71%, PA11 接枝 GMA 后, 结晶度下降至 65.74%, 这主要是由于 GMA 链段的引入, 破坏了 PA11 的规整度. PVDF-CTFE 的 XRD 图中, 2θ 为 20.0° 和 38.6° 处的衍射峰分别对应于 PVDF 的 (110, 200) 晶面和 (020) 晶面^[19], 与 P(VDF-CTFE)/PA11 聚合物膜相比, 纯 PA11 和 P(VDF-CTFE) 的衍射峰强都大大降低, 这是由于两者的质量比相当, PVDF-CTFE 与 PA11 为典型的两相不相容体系, 界面粘结差, 体系的结晶程度明显减弱, 结晶度下降, 由表 1 可以看出, P(VDF-CTFE)/PA11 聚合物膜 β 相含量仅为 6.21%, 晶粒尺寸为 21.9 nm. 经 GMA 改性并拉伸的 P(VDF-CTFE)/PA11-g-GMA 薄膜出现了较宽的 β 晶相衍射峰, 这说明经 GMA

反应增容 PA11 促进了 PVDF-CTFE 分子链的运动, C—F 偶极子取向程度增加, β 晶相含量增加; 同时薄膜经拉伸后, 其分子链沿着平行于外力的方向取向, 使得体系中已存在的 α 相进一步向 β 相转变, 其 β 晶相含量提高至 42.61%, 晶粒尺寸有所增加, 为 23.7 nm. 由此可见, GMA 接枝有效改善了 P(VDF-CTFE) 与 PA11 的相容性, 诱导了 C—F 偶极子取向, 对聚合物薄膜进行等温拉伸有利于聚合物薄膜形成更多的 β 晶相, 促使 P(VDF-CTFE)/PA11-g-GMA 聚合物膜中 β 晶含量增加.

图 2 是 P(VDF-CTFE)/PA11、热压 P(VDF-CTFE)/PA11-g-GMA 和 s-P(VDF-CTFE)/PA11-g-GMA 的断面扫描电镜图. 从图 2 中可以看出, 未经 GMA 增容的聚合物薄膜中, 分散相 P(VDF-CTFE) 颗粒分布在 PA11 基体中, 界面结合不好, 呈典型的两相分离结构. 而经 GMA 接枝改性后的聚合物薄膜, 分散相相畴尺寸大幅度减小, GMA 促进了 P(VDF-CTFE) 在 PA11 中的分散. 经等温拉伸的 s-P(VDF-CTFE)/PA11-g-GMA 聚合物薄膜, 分散相与基体的相界面模糊, 表明 GMA 增容与等温拉伸协同作用, 促进了两相分子链段的运动, 相互作用和相互渗透程度增加, 改善了两相体系的界面粘结和分散形态.

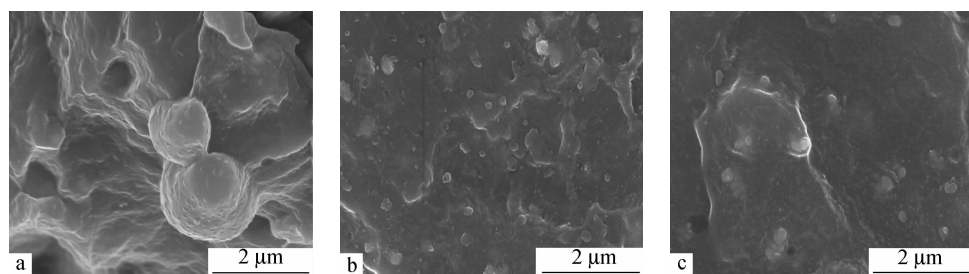


Fig. 2 SEM micrographs of (a) P(VDF-CTFE)/PA11, (b) P(VDF-CTFE)/PA11-g-GMA and (c) s-P(VDF-CTFE)/PA11-g-GMA

2.2 P(VDF-CTFE)/PA11-g-GMA 的介电性能

图 3 分别是 PA11、PA11-g-GMA、P(VDF-CTFE)、P(VDF-CTFE)/PA11、热压 P(VDF-CTFE)/PA11-g-GMA 及 s-P(VDF-CTFE)/PA11-g-GMA 聚合物薄膜的介电常数和介电损耗随频率变化的曲线图. 由图 3 可知, 在频率为 1000 Hz 时, 纯 PA11 的介电常数为 3.9, 而介电损耗为 0.12; GMA 改性后 PA11-g-GMA 的介电常数为 2.7, 介电损耗为 0.08, 表明 PA11 接枝 GMA 后, 弱化了 PA11 的极性作用, 促进了 PA11 链段对外

电场的运动相应, 减小了 PA11 的损耗. 从 P(VDF-CTFE) 的介电常数-频率曲线可知, 其介电常数为 9.48, 介电损耗为 0.06, 介电损耗对频率变化有一定的依赖性. 将 P(VDF-CTFE) 与 PA11 熔融共混, P(VDF-CTFE)/PA11 复合膜的介电常数为二者线性叠加, 为 5.9, 介电损耗为 0.06, 表现为不相容共混体系典型的介电性能特征. 将之与热压法制备的 P(VDF-CTFE)/PA11-g-GMA 薄膜与经过拉伸的 s-P(VDF-CTFE)/PA11-g-GMA 薄膜相比可以发现, GMA 的加入, 提高了两

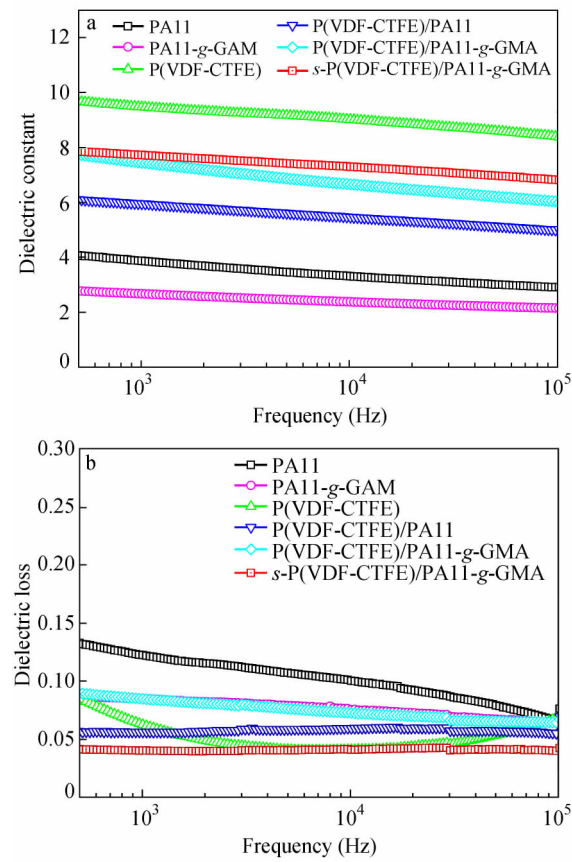


Fig. 3 Dielectric constant (a) and dielectric loss (b) of the films

Table 2 The max polarization in different electric fields

Field strength (MV/m)	50	100	150	200	250	275
P(VDF-CTFE)/PA11 (C/m ²)	0.005	0.012	0.024	—	—	—
P(VDF-CTFE)/PA11-g-GMA (C/m ²)	0.004	0.009	0.018	0.031	0.053	—
s-P(VDF-CTFE)/PA11-g-GMA (C/m ²)	0.004	0.009	0.016	0.026	0.043	0.054

以及等温拉伸作用, P(VDF-CTFE)/PA11-g-GMA 聚合物薄膜能更大的响应外场,耐击穿强度更高,具有高储能、低损耗的特点.

图 4 是 P(VDF-CTFE)/PA11、P(VDF-CTFE)/PA11-g-GMA、s-P(VDF-CTFE)/PA11-g-GMA 的储能密度图. 从图 4 中可以看出,与 P(VDF-CTFE)/PA11 和 P(VDF-CTFE)/PA11-g-GMA 聚合物薄膜相比,在足够的外加场强作用下,等温拉伸的 s-P(VDF-CTFE)/PA11-g-GMA 具有更高的储能密度,在 275 MV/m 时最大可达 8.09 J/cm³. 等温拉伸的 s-P(VDF-CTFE)/PA11-g-GMA 聚合物薄膜不仅具有较高的介电常数和低的介电损耗,拉伸后的聚合物分子链由于拉伸取向作用也改善了材料的致密度,有效提高了材料的储能密度和击穿场强.

相的界面相容性,诱导了体系中的偶极子取向,因此提高了聚合物薄膜的介电常数,增加至 7.7,同时聚合物薄膜经外力拉伸后,介电损耗下降至 0.04,这是由于分子链在外力强制拉伸下,分子链及链段被强制解缠,其自由体积相对拉伸前大大增加;极性基团在外场的作用下,进行取向的速度增加,分子链段运动的空间变大,因此等温拉伸有利于聚合物的晶型由 α 相向 β 相转变, β 相含量增加. 由此可见,采用反应接枝与等温拉伸的方法可以获得介电性能优异的聚合物薄膜材料,在提升薄膜介电常数的同时,可以降低聚合物薄膜的损耗,这一研究结果与文献所报道的结论相吻合^[20].

2.3 s-P(VDF-CTFE)/PA11-g-GMA 的储能密度

聚合物薄膜的最大极化强度可通过不同电场强度与极化强度的单极 P-E (D-E) 回线得出, P(VDF-CTFE)/PA11,热压 P(VDF-CTFE)/PA11-g-GMA 以及拉伸的 s-P(VDF-CTFE)/PA11-g-GMA 的极化性能如表 2 所示. 由表 2 可以看出,等温拉伸的 s-P(VDF-CTFE)/PA11-g-GMA 聚合物薄膜具有更高的极化强度,耐击穿强度最大可达 275 MV/m,由此可以发现,经 GMA 接枝改性

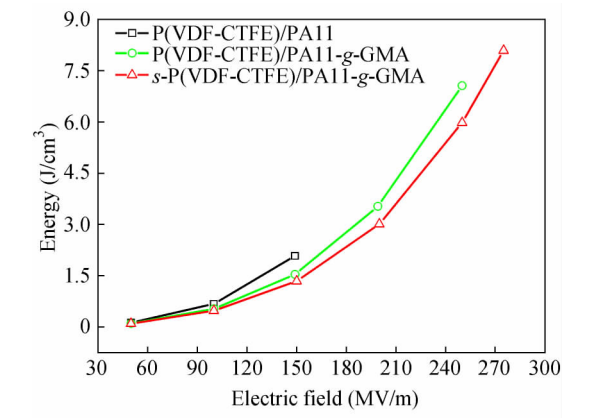


Fig. 4 Energy density of different copolymer films

3 结论

采用反应增容和等温拉伸技术成功制备了柔性高储能 s-P(VDF-CTFE)/PA11-g-GMA 聚合物

薄膜. 结果表明,经 GMA 反应增容后 PA11 促进了 PVDF-CTFE 分子链的运动,C—F 偶极子取向程度增大, β 晶相含量增加,对聚合物薄膜进行等温拉伸后,进一步诱导了 PVDF 晶体由 α 相向 β 相转变,并减少薄膜内部缺陷的形成,提高了聚

合物薄膜的致密性. 因此该方法有效提高材料介电常数的同时降低体系的介电损耗,并展现出优异的耐压强度和储能特性,最大击穿场强可达 275 MV/m, 储能密度为 8.09 J/cm³,是一类优异的柔性高储能薄膜介电材料.

REFERENCES

1 Whittingham M S. MRS Bull,2008,33:411 ~ 419

2 Dang Z M,Yuan J k,Yao S H,Liao R J. Adv Mater,2013,25:6334 ~ 6365

3 Shi S,Xu C J,Yang C,Li J,Du H D,Li B H,Kang F Y. Particuology,2013,11:371 ~ 377

4 Huang Jiajia(黄佳佳),Zhang Yong(张勇),Chen Jichun(陈继春). Materials Review(材料导报),2009,11(23):307 ~ 314

5 Ogihara H,Randall C A,Trolrier-Mckinsty S. J Am Ceram Soc,2009,92(8):1719 ~ 1724

6 Dong G X,Ma S W,Du J,Cui J D. Ceram Int,2009,35(5):2069 ~ 2075

7 Li Jianyong(李建勇),Yang Xiaojun(杨晓军),Lei Yongping(雷永平),Xia Zhidong(夏志东). New Chemical Materials(化工新型材料),2013,41(6):21 ~ 23

8 Yuan Jinkai(苑金凯),Dang Zhimin(党智敏). Insulating Materials(绝缘材料),2008,41(5):1 ~ 5

9 Zhu Yongjun(朱永军),Luo Zhu(罗筑),Sun Jing(孙静),Huang Anrong(黄安荣),Ma Yanhong(马艳红),Liang Peizhi(梁培志),He Min(何敏),Wei Liangqiang(韦良强). China Plastics Industry(塑料工业),2013,41(8):80 ~ 84

10 Xia W M,Xu Z,Wen F,Zhang Z C. Ceram Int,2012,38:1071 ~ 1075

11 Wang Y,Zhou X,Chen Q,Chu B J,Zhang Q M. IEEE T Dielect El In,2010,17(4):1036 ~ 1042

12 Liu Jingang(刘金刚),Shang Yumin(尚玉明),Fan Lin(范琳),Yang Shiyong(杨士勇). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2003,(4):565 ~ 570

13 Zhang Z C,T. C. Mike Chung. Macromolecules,2007,40:9391 ~ 9397

14 Thakur V K,Tan E J,Lin M F,Lee P S. J Mater Chem,2011,21:3751 ~ 3759

15 Zhu L,Wang Q. Macromolecules,2012,45:2937 ~ 2954

16 Lu Y Y,Jason Claude,Zhang Q M,Wang Q. Macromolecules,2006,39:6962 ~ 6968

17 Ye Yun(叶芸),Jiang Yadong(蒋亚东). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2009,(11):1091 ~ 1095

18 Zhu Jun(朱俊),Zhang Xingyuan(张兴元). Chin J Chem Phys(物理化学学报),2005,18(4):631 ~ 634

19 Chu B J,Zhou X,Ren K L,Bret Neese,Lin M R,Wang Q F. Bauer,Zhang Q M. Science,2006,313(5785):334 ~ 336

20 Li R,Xiong C X,Kuang D L,Dong L J,Lei Y A,Yao J L,Jiang M,Li L B. Macromol Rapid Commun,2008,29:1449 ~ 1454

Preparation and Characterization of P(VDF-CTFE)/PA11-g-GMA Flexible Films with High Energy Density

Su-fen Deng, Xiao-yan Wu, Li-min He, Chuan-xi Xiong, Li-jie Dong*

(School of Material Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract Novel flexible P(VDF-CTFE)/PA11-g-GMA ferroelectric polymer films with high energy density, were prepared *via* melt extrusion in a twin screw extruder and thermal stretching. The preparation protocol including two steps: (1) as an interface compatilizer, GMA was introduced into nylon11 (PA11) for preparing blended films; (2) based on stretch processing, the s-P(VDF-CTFE)/PA11-g-GMA films were obtained. The crystal configuration and micromorphology of the films were characterized by x-ray powder diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The electric energy storage and discharge behaviors in the films were studied by electric displacement (D)-electric field (E) loop measurements. It was found that the interface cohesive ability between P(VDF-CTFE) and PA11 was improved because of the strong polar effect of GMA, which is responsible for the increasing of the dipoles and high polarization under the applied fields, clearly observed in the dielectric spectra of the copolymer films. It is also demonstrated that PVDF segments in uniaxially stretched P(VDF-CTFE)/PA11-g-GMA films form large amount of β -crystal. That is to say, if the crystalline morphology with a high β -crystal content can be further modified to help the discharge process, a polymer capacitor film with high energy densities and low dielectric loss can be achieved. In this paper, the breakdown strength and energy density of the flexible s-P(VDF-CTFE)/PA11-g-GMA films are 275 MV/m and 8.09 J/cm³, respectively. It shows a great potential of a new class of polymer films with high energy density for flexible capacitors.

Keywords P(VDF-CTFE), PA11-g-GMA, Copolymer films, High energy density

* Corresponding author; Li-jie Dong, E-mail: dong@whut.edu.cn