

开发与应用

浅谈聚偏氟乙烯压电薄膜的制备方法

张 宇 王 威* 徐 磊

(天津工业大学纺织学院,智能可穿戴电子纺织品研究所,天津 300387)

摘 要 聚偏氟乙烯(PVDF)成膜性好,含高取向度 β 晶的 PVDF 薄膜具有良好的压电性能。在传感技术领域可被加工成柔性压电薄膜,在未来的人体触感检测、柔性传感器等方面将得到广泛的应用。制备 PVDF 薄膜的方法有很多,然而,制备具有良好压电性能的 PVDF 薄膜则需要膜内 β 晶相均匀且达到一定含量。综述了近年来采用溶液流延法、静电纺、超声雾化法等方法制备 PVDF 压电薄膜的原理、步骤以及优缺点。最后对 PVDF 压电薄膜的发展前景进行了展望。

关键词 聚偏氟乙烯,压电薄膜,溶液流延法,静电纺,超声雾化法

Discussion on preparation method of PVDF piezoelectric film

Zhang Yu Wang Wei Xu Lei

(School of Textile & Institute of Smart Wearable Electronic Textiles,
Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387)

Abstract Polyvinylidene fluoride (PVDF) has good film-forming properties, and PVDF film with high degree of orientation β crystal has good piezoelectric properties. PVDF can be processed into a flexible piezoelectric film in the field of sensor technology, and widely used in the future of human touch detection, flexible sensors, etc. There are many ways to prepare PVDF films. However, the preparation of PVDF films with good piezoelectric properties requires uniformity of β -phase in the film and reaches a certain content. The principles, steps and advantages and disadvantages of PVDF piezoelectric films prepared by solution casting method, electrospinning and ultrasonic atomization were discussed. Finally, the development prospect of PVDF piezoelectric film was prospected.

Key words PVDF, piezoelectric film, solution casting method, electrospinning, ultrasonic atomization

聚偏氟乙烯(PVDF)具有较大的压电常数,并且耐酸碱、机械强度高、化学稳定性好、频响较宽、质地轻、柔韧性好、易加工成大面积^[1-3]。PVDF 的诸多优点使其在传感技术领域有着非常广泛的应用。

PVDF 具有压电特性主要与其晶型有关。PVDF 具有多种晶型,其中最常见晶型有 4 种: α 、 β 、 γ 和 δ ^[4]。其中, α 晶型分子链以 TGTG 的方式排列,因此是 4 种晶型中最稳定的结构;而 β 晶型分子链则按 TTTT 全反式构象排列,其极性的晶体结构对 PVDF 聚合物的压电性能起着决定性作用^[5]。因此制备 PVDF 压电薄膜的关键在于 β 晶的获取。

多年来,随着人们对 PVDF 压电薄膜的研究越

来越深入,各种制膜技术被学者们不断发掘并改进。笔者主要介绍以下 3 种制备 PVDF 压电薄膜的方法:溶液流延法、静电纺和超声雾化法。

1 溶液流延法

溶液流延法的制膜过程一般是把 PVDF 粉末溶于 PVDF 的良性溶剂中,在恒温浴中搅拌至溶剂完全溶解,然后静置、脱泡,取适量溶液倾倒在玻璃板上,使溶液在玻璃板表面均匀的铺展开,最后放入烘箱中加热,使溶剂完全蒸发,最终成膜。查阅大量文献[4,6-7]后发现,溶液流延法与相转化法制膜中的蒸发助热致相分离法^[8](TAEPS)实际上是同一

基金项目:国家自然科学基金项目(11502063,51503145);天津市科学技术委员会重点项目(15JCZDJC38400)

作者简介:张宇(1992-),男,硕士生,主要从事智能可穿戴纺织品的研究。

联系人:王威(1965-),女,硕士生导师,教授,主要从事智能可穿戴纺织品的研究。

种方法,只是名称不同。并且采用溶液流延法制膜所用的溶剂具有多样性,常见的用于此方法的溶剂有 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)。可以根据不同的需要以及综合考虑溶剂的价格、获取难易程度、对环境的影响等因素来选取。

通常采用溶液流延法制得的薄膜中大部分是 α 晶,几乎没有压电性能。为了使薄膜具有压电性能,需要对制得的薄膜做进一步处理,使其具有更多的 β 晶。到目前为止,单轴拉伸仍是将 PVDF 中的 α 晶转变为 β 晶的最常用方法。Li 等^[9]通过光学拉力显微测试仪观察 PVDF 流延膜拉伸过程中结构的变化,对拉伸后的薄膜使用三维数字显微镜、红外显微镜和傅里叶变换红外光谱仪进行表征,研究了拉伸条件下 α 晶到 β 晶的转变,并且发现,拉伸温度 T_s 和延伸率 λ 能够明显影响 PVDF 晶相转变, T_s 为 100℃ 且 λ 大于 3 时, β 晶相的相对含量大于 90%。Chinaglia 等^[10]对拉伸前后的 PVDF 膜进行了 XRD 和 DSC 测试,从而分析拉伸对结晶度的影响。研究发现,拉伸后的薄膜中, α 晶的相对含量明显降低, β 晶的相对含量明显增加,并且拉伸后的薄膜整体结晶度较拉伸前要高,结晶层厚也比拉伸前的大。但是仅通过单轴拉伸还不足以使薄膜具有很强的压电效应,由于通过拉伸得到的薄膜内部 β 晶的取向度不够高,因此需要对拉伸后的薄膜进行极化处理使薄膜内部的 β 晶高度取向化。Sencadas 等^[11]对 PVDF 进行了拉伸和极化处理,结果发现在 80℃ 下以 5 倍延伸率拉伸时,材料的 β 晶相的相对含量达到 80%,通过电晕极化处理后, β 晶相的相对含量能够进一步的提高。

采用溶液流延法制膜过程简单、易操作,对实验设备要求不高,可进行工业化生产,而且制得的膜致密性好、强度大,但是膜厚不易控制,导致薄膜的厚度均匀性差,适用于对膜厚度要求不高的产品。

2 静电纺

静电纺是一种使聚合物液滴或者熔体在电场力作用下拉伸形成纳米纤维的技术^[12]。该技术始于上世纪 40 年代,具有许多优势:首先,纺丝设备简单、便于操作,纺丝工艺可控;其次,纺丝所需成本低廉;再次,静电纺可用于多种物质的纺丝。因此静电纺丝在这些年里受到诸多学者的广泛关注,目前已经成为直接、连续生产纳米纤维材料的主要途径。

静电纺丝原理主要是,聚合物液滴或熔体在高压电场作用下形变并且在喷丝口形成“泰勒锥”,电场力的持续增大使带电液滴最终克服其自身的表面张力,从锥尖喷出形成射流,射流在运动过程中被继续拉伸、细化,同时溶剂蒸发使得射流固化,形成纳米级的超细纤维,最后以杂乱无章的无纺布形式落在接收器上,形成薄膜^[13]。

2011 年,Baji 等^[14]通过实验证明了利用静电纺丝能直接制备具有压电性能的 PVDF 薄膜。究其原因,由于静电纺是在电场环境下进行的,纺丝过程中同时存在拉伸和极化的物理过程^[15-16],因此利用静电纺丝法制备的 PVDF 膜可以直接作为压电薄膜。毛梦焱等^[17]通过实验证明了静电纺 PVDF 薄膜的晶相结构中主要以 β 晶的形式存在,进一步验证了上述结果。但通过静电纺丝法制备的 PVDF 薄膜内部纤维排列状况混乱,会产生相互抵消的作用,因此,纤维膜整体上的压电性能会有所下降^[18-21]。

为了改善 PVDF 电纺膜的压电性能,Lei 等^[22]在静电纺装置的针尖处添加了铜片电极,以此改变电场分布,从而改善 PVDF 电纺膜的压电性能。王凌云等^[23]采用滚筒收集的方式制备了 PVDF 有序纳米纤维膜,利用高速旋转的金属滚筒进行纤维的收集,并且调整滚筒的旋转速度,得到了有序程度不同的 PVDF 纤维膜。并且对有序纤维膜进行傅里叶变换红外光谱(FT-IR)测试,进而计算 β 晶相的含量,最后对薄膜的压电性能进行了测试。结果发现,金属滚筒的转速越高,纤维膜的有序度越强, β 晶相的含量也相应提高,压电性能也更加明显。

3 超声雾化法

超声雾化法最早在 1940 年由 Foex 发明,最初被称为“喷射热解技术”^[24]。这项技术近些年在喷雾干燥、液相气相化学沉积以及熔融液滴沉积等气溶胶材料制备方面取得了相当大的进展^[25-26]。超声雾化法成膜是利用超声波产生的能量使液体形成微小雾滴,并传输到衬底成膜的过程。其作用机理主要是,液-气分界面在受到垂直的超声波作用后,形成极小的气泡,在声压作用下气泡迅速膨胀,然后迅速闭合,形成高压,气泡破裂时产生高速的微射流和冲击波,把液体粉碎,实现液体的雾化^[27]。

目前,超声雾化法已被广泛应用于各种材料的薄膜沉积,例如多种金属氧化物薄膜的制备。重庆师范大学的冯庆^[28]采用超声雾化热解法制备了极

高传感灵敏度的 TiO_2 薄膜;上海大学的王斌^[27]采用静电增强超声雾化热解法制备了高质量的 ZnO 薄膜,并且探讨了在不同衬底温度、不同载气条件下制备的 ZnO 薄膜在电学性能方面的差异;浙江工商大学的邓博洋^[29]基于超声雾化热解法的优势,制备了 Mn/TiO_2 系列催化剂,用于治理大气中的氮氧化物污染物。然而,将超声雾化法用于 PVDF 压电薄膜的制备在国内外鲜有报道,目前只有电子科技大学的叶芸等^[30-31]参照国内外超声雾化沉积薄膜的技术,设计了一套利用超声雾化法制备 PVDF 压电薄膜的装置,并对制得的薄膜进行极化,得到了具有很强压电性能的 PVDF 薄膜。需要强调一点,采用超声雾化法制得的 PVDF 薄膜与流延法相似,必须经过极化才具有压电性。

采用超声雾化法制备 PVDF 压电薄膜设备简单,制备时间短,能够获得表面均匀、致密的高质量薄膜,而且膜层的厚度更易得到精确的控制,这一点是溶液流延法所不具备的。

4 结语与展望

PVDF 作为具有优良压电性能的传感材料,在近些年得到了国内外科研工作者的广泛关注和研究。在力学、声学、光学、电子、测量、红外、安全报警、医疗保健、军事、交通以及信息工程领域也都得到了非常广泛的应用。相信随着时间的推移,研究者们研究会更深入,PVDF 压电薄膜的应用领域也会越来越广泛。从制备方法上来看,每种方法都有可改进之处,如溶液流延法的膜厚不易掌握;静电纺的膜内部纤维有序程度有限;超声雾化法制 PVDF 膜的研究还停留在实验室阶段等。这些不足之处都等待着研究者们来改进。同时,更简单有效的制备压电薄膜的方法也等待着学者们来发掘。因此 PVDF 压电薄膜在未来的研究中仍有较大的发展空间。希望随着研究内容的不断深入,科学技术的不断进步,有关 PVDF 压电薄膜的制备方法层出不穷并越来越优化以及接近产业化,为人类社会造福。

参考文献

- [1] Kang Guodong, Cao Yiming. Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes-a review[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 463: 145-165.
- [2] Lang S B, Muensit S. Review of some lesser-known applications of piezoelectric and pyroelectric polymers[J]. *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, 2006, 85(2): 125-134.
- [3] Jia Yunfang, Chen Xinjuan, Ni Qingshan, et al. Dependence of the impact response of polyvinylidene fluoride sensors on their supporting materials' elasticity[J]. *Sensors*, 2013, 13(7): 8669-8678.
- [4] 赵东升. PVDF 压电传感器的设计及其试验研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2005.
- [5] Wang W, Fan H, Ye Y. Effect of electric field on the structure and piezoelectric properties of poly(vinylidene fluoride) studied by density functional theory[J]. *Polymer*, 2010, 51(15): 3575-3581.
- [6] 朱金海. PVDF 压电薄膜及其传感器的制备与性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
- [7] 韩娟娟. PVDF 微孔薄膜的成型研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
- [8] Hellman D J, Greenberg A R, Krantz W B. A novel process for membrane fabrication: thermally assisted evaporative phase separation (TAEPS)[J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 230(1/2): 99-109.
- [9] Li L, Zhang M, Rong M, et al. Studies on the transformation process of PVDF from α to β phase by stretching[J]. *Rsc Advances*, 2013, 4(8): 3928-3943.
- [10] Chinaglia D L, Gregorio R, Vollet D R. Structural modifications in stretch-induced crystallization in PVDF films as measured by small-angle X-ray scattering[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125(1): 527-535.
- [11] Sencadas V, Gregorio R, Lanceros-Mendez S. α to β phase transformation and microstructural changes of PVDF films induced by uniaxial stretch[J]. *Journal of Macromolecular Science Part B-Physics*, 2009, 48: 514-525.
- [12] Costa R G F, Oliveira J E, Paula G F, et al. Electrospinning of polymers in solution. part I: theoretical foundation[J]. *Polimeros-Ciencia E Tecnologia*, 2012, 22(2): 170-177.
- [13] Valizadeh A, Farkhani S M. Electrospinning and electrospun nanofibres[J]. *IET Nanobiotechnology*, 2014, 8(2): 83-92.
- [14] Baji A, Mai Y, Li Q, et al. Electrospinning induced ferroelectricity in poly(vinylidene fluoride) fibers[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(8): 3068-3071.
- [15] 郑高峰, 王凌云, 孙道恒. 基于近场静电纺丝的微/纳米结构直写技术[J]. *纳米技术与精密工程*, 2008, 6(1): 20-23.
- [16] 于永泽, 刘媛媛, 陈伟华, 等. 溶剂挥发对静电纺丝纳米纤维支架直径与沉积的影响[J]. *光学精密工程*, 2014, 22(2): 420-425.
- [17] 毛梦烨, 黄涛, 吴维杰, 等. 纺丝参数对聚偏氟乙烯静电纺纤维膜 β 相含量的影响[J]. *合成纤维*, 2014(5): 18-22.
- [18] Li D, Xia Y. Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel? [J]. *Advanced Materials*, 2004, 16(14): 1151-1170.
- [19] Bae J H, Chang S H. Characterization of an electroactive polymer (PVDF-TrFE) film-type sensor for health monitoring of composite structures[J]. *Composite Structures*, 2015, 131: 1090-1098.