

doi:10.11835/j.issn.1000.582X.2024.11.008

拉伸速率与拉伸温度对 PVDF-HFP 薄膜压电性能的影响

汪 洋, 吴良科

(重庆大学 航空航天学院, 重庆 400044)

摘要: 拉伸是提高 PVDF-HFP 薄膜压电性能最有效的方法之一。采用溶液浇铸法制备 PVDF-HFP 压电薄膜, 以拉伸速率和拉伸温度为变量, 研究了薄膜拉伸前后形貌变化及晶体结构变化。结果表明, 沿拉伸方向的应力可以迫使基体内部结构由球晶转变为纤维状晶体, 从而促使非极性 α 相转变成极性 β 相, 在拉伸伸长率为 5、拉伸温度为 60 °C 和拉伸速率为 10 mm/min 时, 薄膜的 β 相相对含量超过 90%。在最大极化电场 $E_{\max}=60$ MV/m 作用下, 其标准开环电压达到 1.50 V; 在此拉伸工艺下, 将最大极化电场提升到 100 MV/m, 薄膜的标准开环电压达到 2.24 V, 提高最大极化电场使基体内部固有偶极矩取向更充分, 压电性能更优异。

关键词: 聚偏氟乙烯-六氟丙烯; 拉伸; 极化; 晶相转变

中图分类号: TB383

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2024)11-094-10

Effects of stretching rate and temperature on the piezoelectric properties of PVDF-HFP thin films

WANG Yang, WU Liangke

(College of Aerospace Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China)

Abstract: Stretching is one of the most effective methods to improve the piezoelectric properties of PVDF-HFP films. In this study, PVDF-HFP piezoelectric films were prepared using the solution casting method, and the changes in morphology and crystal structure during stretching were studied by varying the stretching rate and temperature. The results indicate that tensile stress can induce a transformation of the matrix's internal structure from spherical crystals to fibrous crystals, thereby facilitating the transition from the non-polar α -phase to the polar β -phase. Under optimal conditions of a elongation ratio of 5, a stretching temperature of 60 °C, and a stretching rate of 10 mm/min, the relative β -phase content exceeds 90%, and the calibrated open circuit voltage reaches 1.50 V under a maximum poling electric field E_{\max} of 60 MV/m. Furthermore, when the maximum poling electric field is increased to 100 MV/m, the calibrated open circuit voltage rises to 2.24 V. The higher poling field improves the orientation of dipole moments within the matrix, leading to enhanced piezoelectric performance.

Keywords: PVDF-HFP; stretching; poling; phase transformation

收稿日期: 2024-04-09

基金项目: 中央高校基本科研业务费资助项目(2020CDJQY-A008)。

Supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities(2020CDJQY-A008).

作者简介: 汪洋(1998—), 男, 硕士研究生, 主要从事 PVDF-HFP 压电复合材料研究, (E-mail) 202031021031@cqu.edu.cn。

通信作者: 吴良科, 男, 副教授, 硕士生导师, (E-mail) wuliangke@cqu.edu.cn。

PVDF-HFP 的压电性能高度依赖于极性 β 相的含量与偶极矩的取向,而溶液浇铸成膜的主要晶体是热力学最稳定的非极性 α 相,因此, β 相的形成以及 α - β 相的转变引起了学者的广泛关注。拉伸是一种直接的诱导相变方法^[1-2],然而,拉伸工艺中有较多参数,如拉伸温度、拉伸率、拉伸速率、拉伸方式(单轴或双轴)等,拉伸参数的不同往往导致薄膜性能的差异。因此,为制备高性能 PVDF-HFP 压电薄膜,需要对拉伸工艺的参数进行优化。

拉伸温度是影响相变的一个极其重要的参数。Sencadas 等^[3]研究了不同温度(80~140 °C)拉伸过程中 α - β 相转变,分析了在 80 °C 拉伸时的应力-应变曲线,随着拉伸率增加,试样经历了屈服、颈缩和强化 3 个阶段,最大应力出现在屈服硬化后和断裂前的塑性阶段,随着拉伸的进行,材料内部可以发生相变,对于较大变形,微观机制表现为从球晶结构向微纤维状晶相结构的转变,同时层状形态遭到破坏。Li 等^[4]研究了不同拉伸温度、拉伸速率和拉伸伸长率下 α - β 相的转变,结果表明,拉伸温度 100 °C 为最佳相变温度,随着拉伸伸长率的增加,相应的结晶度也会增加,并在拉伸伸长率为 3 时达到最大,而拉伸速率对相变影响较小。Debili 等^[5]分析了在拉伸伸长率为 4 时,不同拉伸温度对薄膜相变的影响,对比发现,80 °C 左右可诱导产生较多的 β 相,聚合物在此温度下形成单 β 相,当温度大于 80 °C 时,诱导产生较少的 β 相,并形成(α + β)双相体系。拉伸速率也是影响晶相形成的一个重要因素。Magniez 等^[6]用熔融纺丝法制备了高 β 相 PVDF 纤维,拉伸温度保持在 120 °C,在不同拉伸速率(500、900 mm/min)和拉伸伸长率(1.25、1.50、1.75)下进行单轴拉伸。结果表明,当拉伸伸长率为 1.25,拉伸速率为 500 mm/min 时样品 β 相含量最高,这是因为熔体应力拉伸诱导 β 相形成,在低流速下产生的细丝在纺丝孔处会受到较高的熔体应力,而在高速率拉伸时,随着熔体纺丝孔聚合物流量的增加,纤维直径增加, β 相含量降低。

综上所述,拉伸工艺的参数往往能较大程度地影响薄膜 β 相含量和结晶度,基于 Jin 等^[7]的研究,拉伸伸长率 $R=5.00$ 时,PVDF-HFP 薄膜可获得最高的 β 相含量。目前对于拉伸速率和拉伸温度相关参数的研究存在较大差异,不同的工艺可能会产生不同的结果。因此,笔者采用溶液浇铸法制备初结晶薄膜后,以拉伸速率和拉伸温度为变量,探究薄膜拉伸前后形貌和晶体结构的变化,并确定拉伸工艺的最佳参数。

1 实验

1.1 材料

聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP):阿科玛公司(Arkema Inc.)产,型号为 Kynar Flex 2801,熔融温度为 125~164 °C。N,N-二甲基甲酰胺(DMF):上海泰坦公司产,纯度 $\geq 99.5\%$ (GC)。

1.2 PVDF-HFP 压电薄膜的制备

PVDF-HFP 薄膜的制备过程主要包括溶液浇铸法制膜、单轴拉伸、油浴极化 3 个步骤(图 1)。

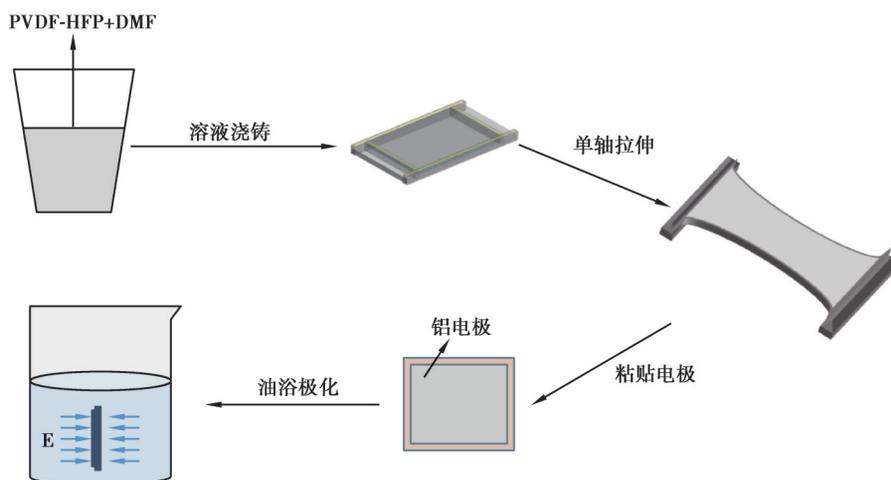


图 1 PVDF-HFP 压电薄膜制备过程

Fig. 1 Preparation process of PVDF-HFP piezoelectric films

1) 将 8 g PVDF-HFP 粉末添加到 24 g DMF 溶液中,依次对混合溶液进行行星搅拌、超声搅拌和脱泡处理,之后将混合溶液缓慢倾倒在铝板上,并在 90 °C 下加热 2 h,得到初结晶薄膜;

2) 为探究拉伸参数对薄膜压电性能的影响,以单轴拉伸时的拉伸温度与拉伸速率为变量,基于 Jin 等^[7]的研究,将拉伸率保持在 5,在常温(26 °C 左右)、60、90 °C 的拉伸温度下,分别以 2、5、10、15 mm/min 的拉伸速率对 PVDF-HFP 薄膜进行拉伸;

3) 裁剪薄膜,尺寸为 2.5 cm×3.0 cm(拉伸方向),测量薄膜厚度,用导电环氧树脂胶(ITW CW2400)将铝箔粘贴在薄膜上下表面,固化 24 h,采用 Step-wise 方法(分步极化法)对薄膜进行极化,最大极化电场 $E_{\max} = 60 \text{ MV/m}$ 。

共计 12 种样品,采用统一方式对薄膜进行编号,T60 表示拉伸温度为 60 °C,下同;S2 表示拉伸速率为 2 mm/min,下同;拉伸温度相对误差不超过 2 °C,拉伸后的压电薄膜平均厚度在 50~70 μm ,标准差不超过 10 μm 。

1.3 测试

使用聚酰亚胺(polyimide, PI)薄膜封装极化后的压电薄膜,随后,用环氧树脂胶将 3 片压电薄膜粘在铝板,并连接导线,制得测试板如图 2 所示(之后的表述均为测试板)。利用振动悬臂梁测试系统测试薄膜压电性能的过程如下:由正弦信号激励的电磁铁使测试板做简谐振动,使压电薄膜沿测试板长度方向产生周期性变形,振动频率为测试板的一阶固有频率(25~27 Hz),测试板末端位移为 1 mm,薄膜工作模式为 3I 模式^[8],计算各薄膜的标准开环电压 V_c ,以消除厚度和振幅的影响。标准开环电压可由下式计算^[8]:

$$V_c = V \frac{u_0 t_0}{ut} \quad (1)$$

式中: V_c 为标准开环电压, V; u 为测试板末端实际振幅, mm; t 为薄膜的平均厚度, μm ; $u_0 = 1 \text{ mm}$ 为标准振幅; $t_0 = 100 \mu\text{m}$ 为薄膜标准厚度。

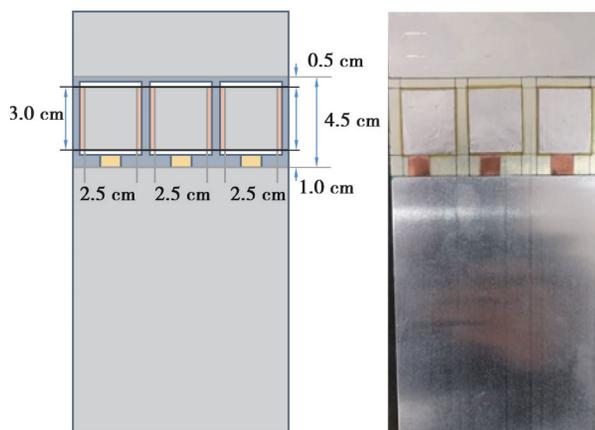


图 2 测试板的结构及尺寸

Fig. 2 Structure and size of the test plate

1.4 表征

偏光显微镜(Carl Zeiss AG, Axio Scope A1)可以观察到薄膜的结晶形态,用以区分极性相和非极性相。

傅立叶变换红外光谱仪(Thermo Fisher Scientific, Nicolet iS50)用于测量聚合物的构象,拉伸前后薄膜的 β 相相对含量 $F(\beta)$ 按以下公式计算^[8]:

$$F(\beta) = \frac{A_\beta}{\left(\frac{K_\beta}{K_\alpha}\right) A_\alpha + A_\beta} = \frac{A_\beta}{1.26A_\alpha + A_\beta} \quad (2)$$

式中: A_α 和 A_β 分别表示 765 cm^{-1} 和 840 cm^{-1} 的吸光度,可通过对特征峰 765 cm^{-1} 和 840 cm^{-1} 前后各 10 cm^{-1} 的区域积分得到; K_α 和 K_β 分别表示 α 相和 β 相的吸收系数, $K_\alpha = 6.1 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$, $K_\beta = 7.7 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$ 。

低温差示扫描量热仪(Mettler Toledo, DSC3+)用于计算聚合物薄膜的结晶度,通过以下公式计算在不同阶段下(拉伸前、拉伸后)的压电薄膜的结晶度^[8]:

$$X_c = \left(\frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\phi} \right) \times 100\% \quad (3)$$

式中: ΔH_m 表示所测薄膜的熔融焓, J/g, 可通过计算熔融峰曲线所包围的面积得出; ΔH_m^ϕ 是 100 % 结晶度的压电材料的理论焓值, 其值为 104.5 J/g。

2 结果与讨论

2.1 PVDF-HFP 薄膜的偏光显微镜 (polarization microscope, POM) 形貌

图 3 为 PVDF-HFP 薄膜拉伸前后的 POM 形貌图, 由图 3(a) 可见, 未拉伸薄膜(初结晶薄膜)的基体内部以球晶层状结构为主, 对应 α 相。拉伸后的薄膜内部显示出不同取向程度的纤维结构, 拉伸过程的微观表现是晶体结构的破坏和重组, 拉伸过程中层状结构被破坏, 然后在应力作用下发生结构重组, 诱导纤维状 β 相的形成^[9]。不同拉伸温度下, 纤维的取向程度有较大差异, 常温下, 并没有明显的纤维结构, 且取向程度不平整; 随着温度增加, T60 和 T90 的纤维取向度显著增强, 因此, 在一定拉伸温度下, 拉伸可诱导形成高度取向的纤维状 β 相结构。

图 3 中白框所圈出的黑点表示结构中空洞的形成, 在其他文献中也报道了类似的情况^[3, 10]。当薄膜被拉伸时, 层状结构被分离, 形成相互连接的空洞^[11], 而在高速拉伸时, 该情况有所改善, 如图 3(e)。在微观结构中, 可以观察到, 拉伸能有效促进纤维结构的取向, 但同时也会引入缺陷, 会一定程度影响薄膜的性能。

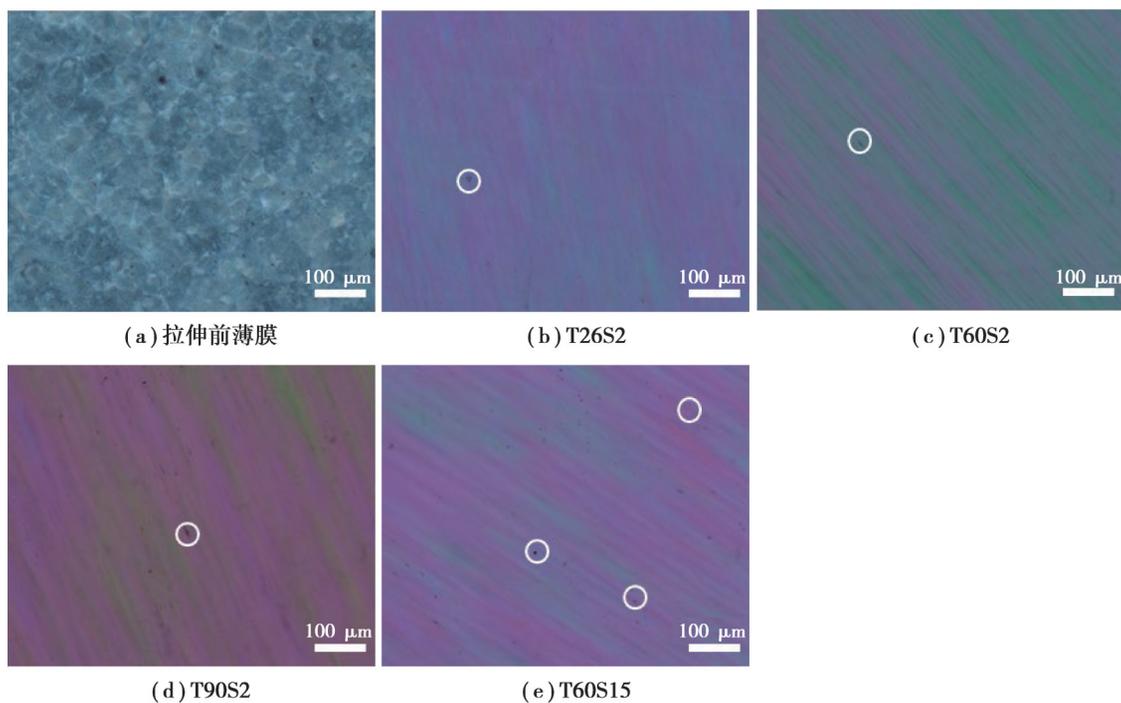


图 3 拉伸前后 PVDF-HFP 薄膜的 POM 形貌图

Fig. 3 POM images of unstretched and stretched PVDF-HFP films

2.2 PVDF-HFP 薄膜的傅里叶变换红外光谱 (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR) 表征

FT-IR 光谱图在 4000 cm^{-1} 到 400 cm^{-1} 的中红外区获得, 图 4 截取了波长范围从 1000 cm^{-1} 到 600 cm^{-1} 的光谱图, 分别表示在 26、60、90 $^{\circ}\text{C}$ 下, 以不同拉伸速率拉伸后的薄膜, 图中 615 、 765 、 795 、 975 cm^{-1} 处的峰为 α 相对应的特征峰, 840 cm^{-1} 处的峰为 β 相对应的特征峰^[12]。

在本实验的拉伸过程中, 薄膜的拉伸率统一设置为 5, 从图谱中可观察到, 拉伸后的薄膜 α 相特征峰明显减弱, β 相特征峰逐渐增强。对比各温度下不同拉伸速率下的薄膜不难发现, 在常温下拉伸的薄膜, 如图 4

(a)所示,其 α 相特征峰随着拉伸速率的增加而减弱, β 相对应特征峰逐渐增强。然而,在60、90 °C下,如图4(b)和图4(c)所示,拉伸速率对薄膜相变的影响并不显著。

为进一步探究拉伸参数对薄膜晶相转变的影响,利用式(2)计算所有薄膜试样内部 $F(\beta)$,得到拉伸试样的结果如表1所示。在室温下,未拉伸PVDF-HFP薄膜的 $F(\beta)$ 值为32.2%,由表1可知, $F(\beta)$ 随拉伸速率的增加而增加,在15 mm/min下 β 相含量增加最显著,达到78.1%。这是因为在常温下,薄膜表现较稳定,低速率拉伸还不足以使内部球晶 α 相充分转换为纤维状 β 相,而当拉伸速率达到15 mm/min时,较快的应变变化能引起晶体的充分破坏和重组,导致 β 相含量升高。而在温度较高时,拉伸速率对薄膜 $F(\beta)$ 变化影响不明显。

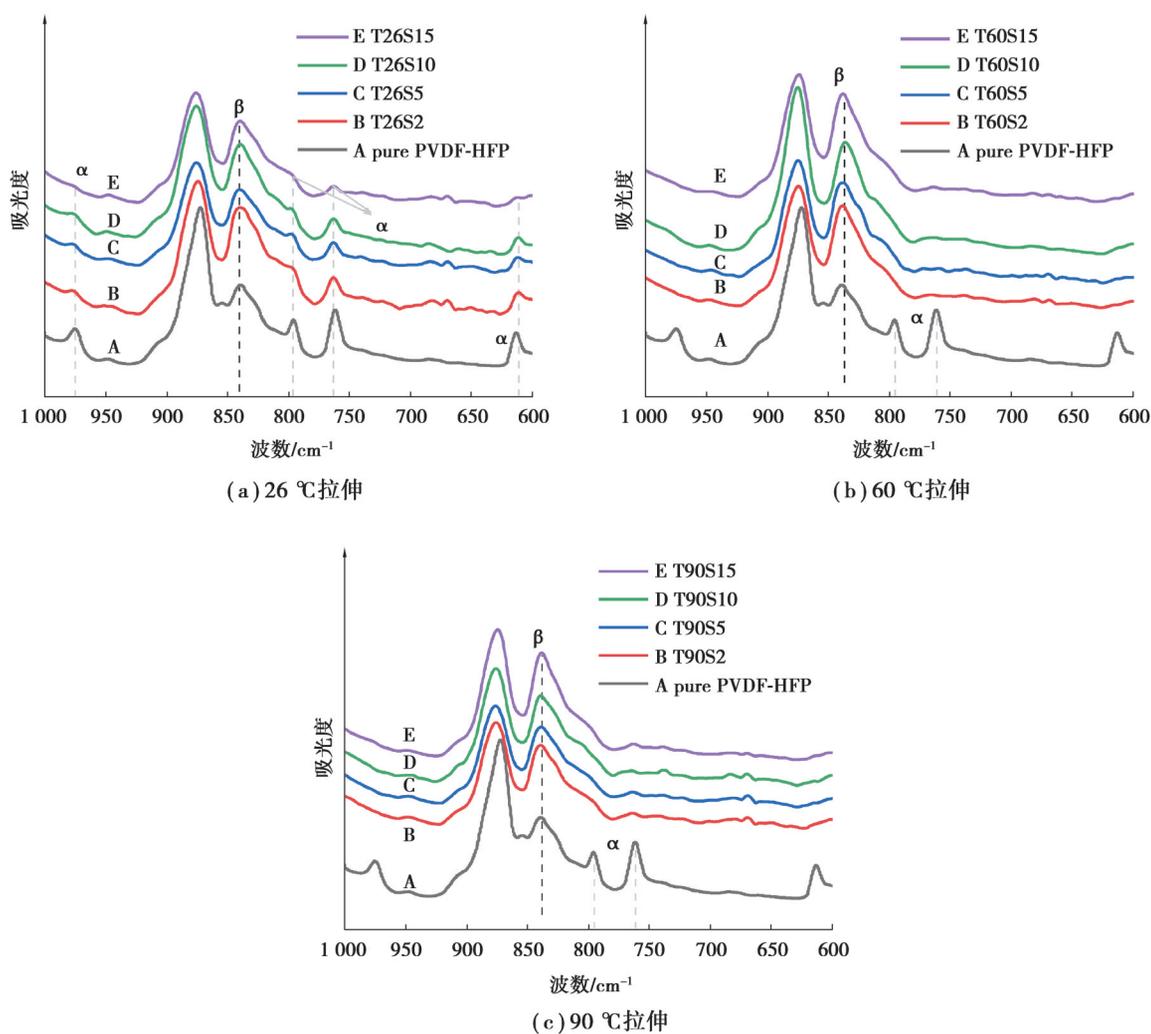


图4 不同拉伸参数下PVDF-HFP薄膜的FT-IR光谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of pure PVDF-HFP films under different stretching parameters

对比同一拉伸速率、不同拉伸温度下的薄膜发现, $F(\beta)$ 随温度的升高呈现先增加后减小的趋势,在60 °C下其 $F(\beta)$ 高达93.3%。这是因为在常温下,分子链活性较低,运动能力差,而球晶 α 相转变为纤维状 β 相的过程需要分子链的运动^[13],因此,常温下的拉伸,晶相转变效率不高;而随着温度升高,分子链运动较活跃,且温度升高会使得薄膜延展性提高,在应力作用下,更容易促使球晶 α 相转变为纤维状 β 相,因此,薄膜晶相转变效率大幅提高,实现了更高的 $F(\beta)$;然而,当温度过高时(90 °C),其 $F(\beta)$ 低于60 °C的薄膜,有报告表明,当拉伸温度低于75 °C时, α 相转变为单 β 相,而当拉伸温度超过80 °C时,形成双晶相($\alpha+\beta$)体系,即拉伸温度过高,转变效率反而下降^[5]。

整体而言,拉伸速率对薄膜 $F(\beta)$ 影响较小;而拉伸温度对薄膜 $F(\beta)$ 影响较大,拉伸温度在60 °C时 $F(\beta)$ 超过90%。

表 1 不同拉伸参数下 PVDF-HFP 薄膜的 $F(\beta)$

Table 1 The relative β -phase content of PVDF-HFP films under different stretching parameters

拉伸速率/(mm·min ⁻¹)	$F(\beta)/\%$		
	26 °C拉伸	60 °C拉伸	90 °C拉伸
2	66.2	92.7	84.9
5	63.8	92.5	85.5
10	65.8	93.3	88.4
15	78.1	93.3	89.3

2.3 PVDF-HFP 薄膜的差示扫描量热仪 (differential scanning calorimetry, DSC) 表征

图 5 显示了未拉伸薄膜以及不同拉伸工艺处理后的薄膜的 DSC 曲线。温度在 120 ~150 °C 时, PVDF-HFP 薄膜出现明显的熔融峰, 未拉伸的 PVDF-HFP 薄膜的晶体熔融峰更宽, 即熔限偏大, 这是因为未拉伸的薄膜内部存在更多不完善的晶体和小尺寸晶粒, 导致其结晶不完善, 在较低温度下开始发生熔融, 造成熔限偏大^[14]; 而拉伸后的薄膜, 晶体取向程度较高, 结晶更完善, 因此, 熔融温度 T_m 比较高。此外, 对比未拉伸薄膜与拉伸后薄膜的曲线发现, 未拉伸薄膜显示出较强的熔融峰强度, 结合 FT-IR 结果表明, 拉伸前的薄膜主要以较稳定的 α 相为主, 因此, 其熔融温度较为明显; 而拉伸后的薄膜 $\alpha+\beta$ 相共存, 2 种晶相熔点不同^[15], 因此, 熔融温度有偏移, 可能造成多个熔融峰, 曲线上表现为没有明显的熔融温度。

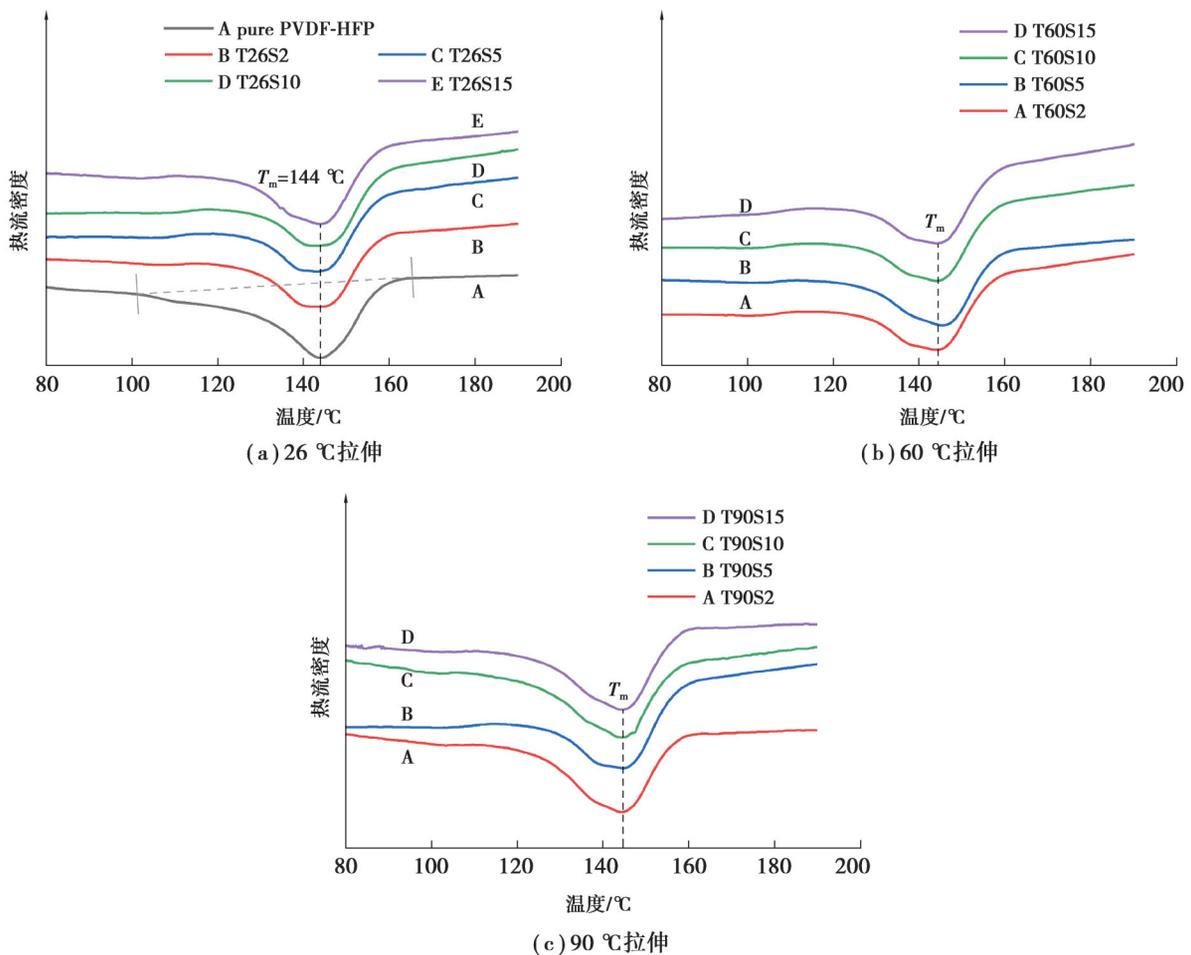


图 5 不同拉伸参数下 PVDF-HFP 薄膜的 DSC 图谱

Fig. 5 DSC thermograms of PVDF-HFP films under different stretching parameters

表2列出了通过式(3)计算的不同拉伸参数下PVDF-HFP薄膜的结晶度;未拉伸PVDF-HFP薄膜的结晶度为38.4%;不难发现,拉伸温度对结晶度的影响较大,在常温下,薄膜的结晶度降低,其主要原因是常温下薄膜的延展性较差,分子链活性较低,此温度下拉伸会对结晶区造成破坏,导致其结晶度下降。当温度高于60℃时,结晶度的变化规律并不明显,结合FT-IR结果,拉伸过程会引起聚合物基体结构的变化,沿拉伸方向取向增加,促进相变,然而在拉伸过程中,当材料达到屈服阶段后,拉伸会引入新的缺陷,从而产生内应力,导致晶片遭到破坏,内部完整性受损,因此,也可能引起结晶度的降低。在同等拉伸速率下,T60的薄膜结晶度均比T26的高,因此,60℃为本实验的最佳拉伸温度。

表2 不同拉伸参数下PVDF-HFP薄膜的结晶度

Table 2 Crystallinity degree of PVDF-HFP films under different stretching parameters

拉伸速率/(mm·min ⁻¹)	结晶度/%		
	26℃拉伸	60℃拉伸	90℃拉伸
2	36.2	39.2	36.0
5	34.2	38.0	37.8
10	35.8	37.6	35.8
15	33.6	39.2	39.6

2.4 不同拉伸温度下PVDF-HFP薄膜的应力-应变曲线分析

PVDF-HFP作为一种热塑性高分子聚合物^[6],不同温度下的拉伸对薄膜的应力-应变曲线影响较大,图6显示了不同拉伸温度下薄膜的应力-应变曲线。图6中, R 表示拉伸伸长率, $E(T26)$ 、 $E(T60)$ 、 $E(T90)$ 分别表示拉伸温度为26、60、90℃时的杨氏模量。

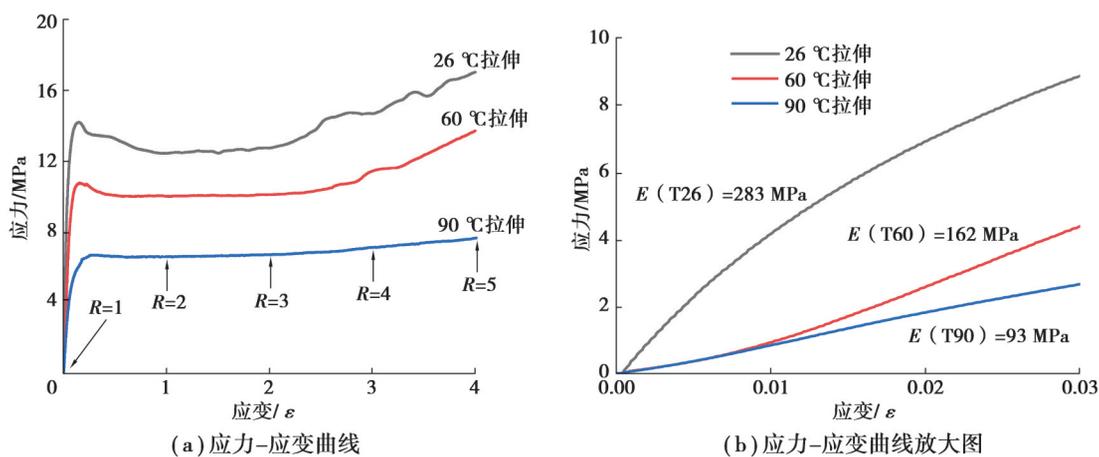


图6 不同拉伸温度下单轴拉伸PVDF-HFP薄膜的力学性质

Fig. 6 Mechanical properties of uniaxial stretched PVDF-HFP films at different stretching temperatures

由应力-应变曲线可以看出,随着应变增加,薄膜经历了弹性、屈服和强化阶段,对薄膜弹性阶段进行分析可以计算其在不同温度下的杨氏模量。图6(b)为薄膜在 $\varepsilon=0.00\sim 0.03$ 的应力-应变曲线放大图,对该区域进行线性拟合,得到其杨氏模量,由于PVDF-HFP是一种热塑性材料,其杨氏模量随温度变化较大,随温度的升高而降低。杨氏模量的差异说明薄膜在高温拉伸时,薄膜的延展性更好,且分子链迁移率高,因此,在不同温度下,薄膜的最大应力有较大差异。

图6(a)中标注了曲线中所对应的薄膜的拉伸伸长率,有研究表明^[3,17-18],PVDF薄膜拉伸变形初期,非晶相分子链开始伸长,晶粒开始在应力作用下取向,当拉伸伸长率 $R<3$ 时,薄膜开始由球晶结构转变为纤维状结构,并产生空洞,对应于应力-应变曲线中的弹性和屈服阶段,但在该阶段,薄膜的晶相转变并不完全;随着拉伸伸长率增加,薄膜进入强化阶段,更大的应力导致了更充分的分子链取向和伸长,诱导 β 相形成,因此,

该阶段对相变影响较大。对比不同拉伸温度下的曲线,常温下的曲线有较大波动,而在高温下,曲线更加光滑平整,此阶段发生塑性变形,因此,微小的波动也会导致较大的缺陷,影响相变的结果。结合晶相表征结果,当达到一定温度后(本实验为 60 °C),拉伸能更好地诱导相变。

2.5 PVDF-HFP 压电薄膜的压电性能测试

2.5.1 不同拉伸参数下 PVDF-HFP 薄膜的标准开环电压测试

图 7 中显示了不同拉伸参数下 PVDF-HFP 薄膜的标准开环电压。结果表明,不同拉伸温度下,薄膜的压电性能差异较大,常温拉伸时,标准开环电压随拉伸速率变化没有明显规律,且最高标准开环电压仅为 1.08 V,结合表征结果可知,在此温度下,分子链迁移率较低,且拉伸过程引入了较多的缺陷,整体结晶度降低,极性 β 相含量较低,导致其标准开环电压偏低。随着拉伸温度升高,薄膜内部 α - β 相转化效率大幅提高,分子链沿拉伸方向取向增加,压电性能更优异。

在 60 和 90 °C 拉伸时,标准开环电压随拉伸速率增加略有增加,T60S10 的开环电压达到 1.52 V。拉伸速率越大,体系中的分子链排列越有序,相同极化电场强度下,可以获得更高的偶极矩取向度。拉伸速率在 15 mm/min 时,标准开环电压降低可能是拉伸过程中缺陷引入导致的。整体来看,拉伸速率对压电性能的影响不大,这与晶相结构表征和结晶度分析结果一致。

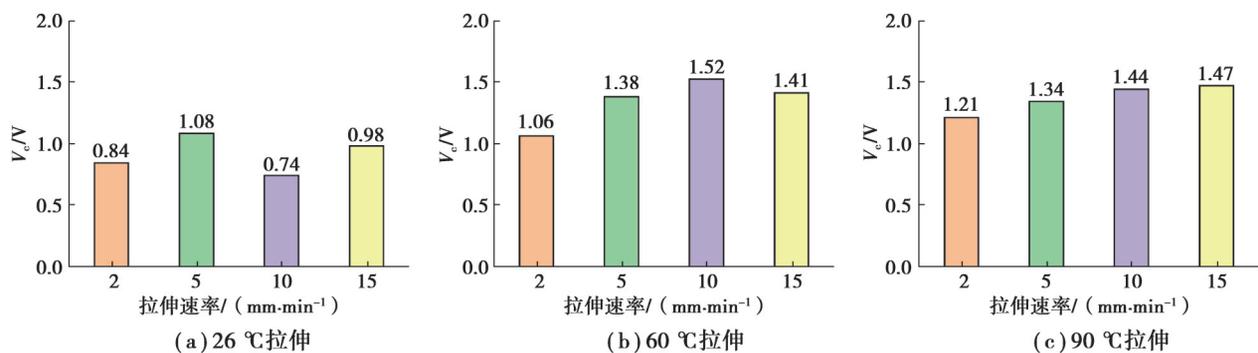


图 7 不同拉伸参数下 PVDF-HFP 薄膜的标准开环电压

Fig. 7 Calibrated open circuit voltage of PVDF-HFP films under different stretching parameters

2.5.2 不同极化电场下 PVDF-HFP 薄膜的标准开环电压测试

通过上述实验与分析可以确定最佳拉伸参数。尽管拉伸后的薄膜具有高含量的极性 β 相并且沿拉伸方向具有一定取向度,但其分子偶极矩仍是杂乱无序的,整体并不具有压电性或压电性极弱,因此,需要对薄膜进行极化以使分子链偶极矩高度取向。本节旨在进一步完善薄膜制备工艺,探究极化电场对薄膜压电性能的影响。图 8 显示了不同电场强度极化下 PVDF-HFP 薄膜的标准开环电压值(拉伸温度 60 °C、拉伸速率 10 mm/min)。

由图 8 可以看出,在相同的拉伸工艺下,薄膜极化电场不同造成了薄膜压电输出的差异,极化电场越高,薄膜的标准开环电压越高,在 $E_{\max}=100$ MV/m 时,其标准开环电压达到 2.24 V,比 $E_{\max}=60$ MV/m 下的薄膜电压(1.52 V)提高了 47%,可见极化对薄膜的压电性能有显著影响。为进一步分析极化电场对薄膜压电性能的影响,对不同电场极化的 PVDF-HFP 薄膜做了电滞回线测试,结果如图 9 所示。

电滞回线是判定晶体是否为铁电体的重要依据,在交流电源下施加正弦波或三角波,每变化一个周期,便显示出电滞回线^[9]。通过电滞回线可以得到剩余极化强度(P_r),即铁电体经过极化处理,撤除外电场后仍保留一定极化强度。一般情况下,剩余极化强度越大,压电性能越好。测试了不同极化电场下的薄膜在外加电场 60 MV/m 下的电滞回线,随着极化电场强度的增加, P_r 相应增大,从微观来讲,极化电场越高,聚合物分子偶极矩沿电场方向取向程度越高,极性越强,因此,表现出更大的剩余极化强度。其中,100 MV/m 电场强度极化下的薄膜 P_r 提升至 39.78 mC/m²,是 60 MV/m 电场极化下的薄膜极化强度(11.98 mC/m²)的 332%,其电压输出明显更高。

综上所述,理论上极化电场强度越大,薄膜剩余极化强度越高,压电输出也越高。然而,极高极化电场意味

着高击穿失效风险,对于纯PVDF-HFP薄膜而言,薄膜的厚度、缺陷往往会影响极化成功率,且由于内部载流子较少,需要高电场极化才能使偶极矩充分取向。

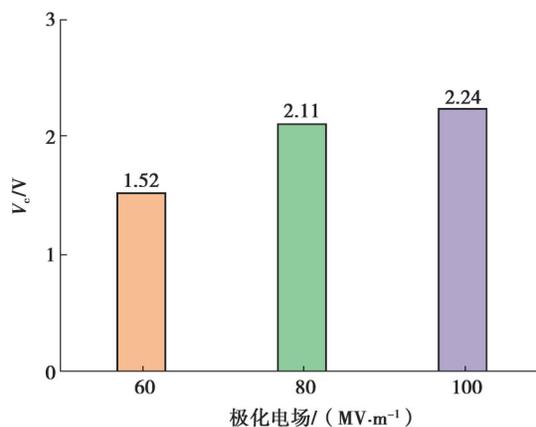


图8 不同极化电场下PVDF-HFP薄膜的标准开环电压

Fig. 8 Calibrated open circuit voltage of PVDF-HFP films under different poling electric field

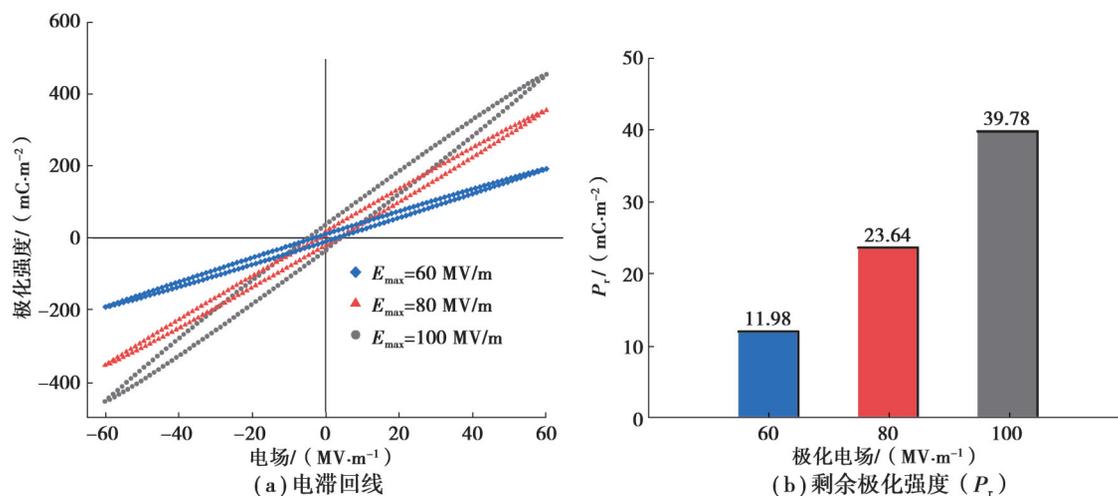


图9 不同极化电场强度下PVDF-HFP薄膜的电滞回线

Fig. 9 Hysteresis loops of PVDF-HFP films poled by different electric field

3 结 论

研究了拉伸速率和拉伸温度对PVDF-HFP薄膜的微观形貌、晶相结构和压电性能的影响,发现当拉伸温度高于60℃时,分子链取向度更加显著,但拉伸过程会使材料内部产生空洞,引起更多缺陷;拉伸温度对薄膜相变效率有较大影响,在60℃的拉伸温度、 $R=5$ 的拉伸伸长率下,薄膜的 β 相含量超过90%;在90℃时, β 相含量有所下降,拉伸速率对内部相变影响不大;当拉伸温度大于60℃时,拉伸不会引起薄膜结晶度的下降或者影响很小,而在常温下拉伸,结晶度会下降5%左右;标准开环电压结果表明,在60℃的拉伸温度、10 mm/min的拉伸速率、最大极化电场为60 MV/m时,薄膜的标准开环电压可达1.52 V;在100 MV/m的最大极化电场下,薄膜的压电输出提升明显,从1.52 V提升至2.24 V,说明极化对压电性能有较大的影响,其作用是使基体内杂乱的分子偶极矩沿电场方向取向,极化电场越高,取向越好,压电性能越好。

参考文献

- [1] Kim G H, Hong S M, Seo Y. Piezoelectric properties of poly (vinylidene fluoride) and carbon nanotube blends: beta-phase development[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2009, 11(44): 10506-10512.

- [2] He F A, Lin K, Shi D L, et al. Preparation of organosilicate/PVDF composites with enhanced piezoelectricity and pyroelectricity by stretching[J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 137: 138-147.
- [3] Sencadas V, Gregorio R Jr, Lanceros-Méndez S. α to β phase transformation and microstructural changes of PVDF films induced by uniaxial stretch[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 2009, 48(3): 514-525.
- [4] Li L, Zhang M Q, Rong M Z, et al. Studies on the transformation process of PVDF from α to β phase by stretching[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(8): 3938-3943.
- [5] Debili S, Gasmí A, Bououdina M. Synergistic effects of stretching/polarization temperature and electric field on phase transformation and piezoelectric properties of polyvinylidene fluoride nanofilms[J]. *Applied Physics A*, 2020, 126(4): 309.
- [6] Magniez K, Krajewski A, Neuenhofer M, et al. Effect of drawing on the molecular orientation and polymorphism of melt-spun polyvinylidene fluoride fibers: toward the development of piezoelectric force sensors[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 129(5): 2699-2706.
- [7] Jin Z N, Lei D, Wang Y, et al. Influences of poling temperature and elongation ratio on PVDF-HFP piezoelectric films[J]. *Nanotechnology Reviews*, 2021, 10(1): 1009-1017.
- [8] 吴良科. PVDF-HFP 复合材料压电性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
Wu L K. Research on the piezoelectricity of PVDF-HFP based composites[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016. (in Chinese)
- [9] Guo H L, Li J Q, Meng Y F, et al. Stretch-induced stable-metastable crystal transformation of PVDF/graphene composites[J]. *Polymer Crystallization*, 2019, 2(4): e10079.
- [10] Kim T H, Jee K Y, Lee Y T. The improvement of water flux and mechanical strength of PVDF hollow fiber membranes by stretching and annealing conditions[J]. *Macromolecular Research*, 2015, 23(7): 592-600.
- [11] Lee S. Carbon nanofiber/poly (vinylidene fluoride-hexafluoro propylene) composite films: the crystal structure and thermal properties with various drawing temperatures[J]. *Fibers and Polymers*, 2013, 14(3): 441-446.
- [12] Lanceros-Méndez S, Mano J F, Costa A M, et al. FTIR and DSC studies of mechanically deformed β -PVDF films[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 2001, 40(3/4): 517-527.
- [13] 闫静静, 肖长发, 王纯, 等. 拉伸过程中聚偏氟乙烯纤维晶体结构变化[J]. *高分子学报*, 2019, 50(7): 752-760.
Yan J J, Xiao C F, Wang C, et al. Crystalline structure changes of poly (vinylidene fluoride) fibers during stretching process[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2019, 50(7): 752-760.(in Chinese)
- [14] Marega C, Marigo A. Influence of annealing and chain defects on the melting behaviour of poly(vinylidene fluoride) [J]. *European Polymer Journal*, 2003, 39(8): 1713-1720.
- [15] Steinmann W, Walter S, Seide G, et al. Structure, properties, and phase transitions of melt-spun poly (vinylidene fluoride) fibers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 120(1): 21-35.
- [16] 黄楷焱. 碳纳米管/炭黑协同增强纳米复合材料的力-电效应研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2021.
Huang K Y. Research on the force-electrical effect of synergistic enhanced MWCNT/CB composites[D]. Chongqing: Chongqing University, 2021. (in Chinese)
- [17] Servet B, Broussoux D, Micheron F. Stretching induced γ to β transition in poly (vinylidene fluoride)[J]. *Journal of Applied Physics*, 1981, 52(10): 5926-5929.
- [18] Sencadas V, Moreira M V, Lanceros-Méndez S, et al. α - to β transformation on PVDF films obtained by uniaxial stretch[J]. *Materials Science Forum*, 2006, 514/515/516: 872-876.
- [19] 潘柏. 铁电薄膜电滞回线的动力学标度 [D]. 南京: 南京大学, 2003.
Pan B. Dynamical scaling of ferroelectric thin film hysteresis loops [D]. Nanjing: Nanjing University, 2003. (in Chinese)