

单向拉伸对 P(VDF-HFP)膜结晶相、介电和储能特性的影响

周振基, 夏卫民, 孙倩倩, 曹甜

(西安理工大学 印刷包装与数字媒体学院, 陕西 西安 710048)

摘要: 铁电聚合物的结晶区相变对其介电和储能性能有显著的影响。本文利用溶液流延法制得厚度为 20 μm 的 P(VDF-HFP)厚膜, 并通过单向拉伸工艺改变样品结晶性能。然后采用 X 射线衍射仪(XRD)和差热分析仪(DSC)研究了拉伸处理对 P(VDF-HFP)结晶相结构的影响, 利用阻抗分析仪和铁电测试仪分别比较了拉伸前后介电、聚合物能量存储和释放性能的变化。结果表明, 不同 HFP 摩尔含量的 P(VDF-HFP)厚膜拉伸后, 不仅非晶区分子链趋于有序, 聚合物膜缺陷减少, 而且晶区发生了从非极性的 α 相到高极性的 β 相的转变, 使介电响应降低, 耐电强度增强。拉伸后的 P(VDF-HFP)95.5/4.5 mol% 厚膜耐击穿电压高达 900 $\text{MV} \cdot \text{m}^{-1}$, 该电场下放电能量密度高达 27.7 $\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。经放电脉冲测试, P(VDF-HFP)95.5/4.5 mol% 拉伸膜在 500 $\text{MV} \cdot \text{m}^{-1}$ 电场下循环持续放电次数超过 1000 次, 放电能量密度接近 10 $\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。P(VDF-HFP)优异的能量存储和放电特性使其在高储能密度电容器领域有广阔的应用前景。

关键词: P(VDF-HFP); 储能密度; 介电性能

中图分类号: TM215.3 文献标志码: A 文章编号: 1006-4710(2018)02-0216-07

Uniaxial-stretching induced crystal phase transition and its effect on dielectric and energy storage properties of the P (VDF-HFP) copolymer films

ZHOU Zhenji, XIA Weimin, SUN Qianqian, CAO Tian

(School of Printing, Packaging Engineering and Digital Media Technology,

Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: The crystal phase transition of a ferroelectric polymer has a significant effect on the dielectric and energy storage performances. In this paper, the P(VDF-HFP) thick films with the thickness of 20 μm are obtained by the solution casting method, with their crystal structures further fabricated by an uniaxial-stretching processing. The X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimeter (DSC) are performed to express the changes of crystal phase structures of stretched films, with an impedance analyzer and ferroelectric testing system used to indicate the dependence of dielectric and energy storage performance of the crystal properties of the various samples. The results show that the amorphous of the polymer films is well aligned and that the crystal region has a phase transition from non-polar α to all trans β phase in stretched P(VDF-HFP). Interestingly, it has a higher discharge energy density of 27.7 $\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$ under 900 $\text{MV} \cdot \text{m}^{-1}$ and a favorable discharging energy density near 10 $\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$ for thousands of times at 500 $\text{MV} \cdot \text{m}^{-1}$ is achieved in stretched P(VDF-HFP) 95.5/4.5 mol% film, respectively. Consequently, the excellent charging-discharging properties of P(VDF-HFP) provide a prospect of application in the field of high energy storage density capacitors.

Key words: P(VDF-HFP); energy storage density; dielectric property

收稿日期: 2017-09-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51773168)

作者简介: 周振基,男,硕士生,研究方向为含氟聚合物的介电性能。E-mail:442402586@qq.com

通讯作者: 夏卫民,男,副教授,博士,研究方向为含氟聚合物结构与性能。E-mail:xiaweimin@xaut.edu.cn

高储能密度电容器(High Energy Density Capacitor)作为电容器中的重要成员之一,具有储能密度高、充放电速度快、抗老化、性能稳定等优点,可用于大功率储能设备(如现代武器与移动装备)的电源。电容器器件中电介质材料是能量存储的核心^[1-2]。

目前,用于电容器的介电材料主要有陶瓷、单晶和聚合物材料。陶瓷和单晶弹性模量大,介电常数高,损耗小,但其击穿电场强度低,不易加工。与之相比,聚合物材料虽然介电常数(ϵ_r)低,但耐电强度高,易加工,被广泛应用于电容器领域。如双向拉伸聚丙烯材料(BOPP)耐击穿电场强度可达700 MV·m⁻¹。然而,BOPP缺点是介电常数较低,在高电场下已无法获得较大的电位移值(D)。因此,根据能量密度计算公式 $U = \int DdE$,BOPP材料的储能密度(U)在500 MV·m¹电场(E)下只有2.7 J·cm⁻³。后来,在研究如何提高聚合物的储能密度过程中,Baojin Chu等^[3]发现,聚偏氟乙烯(PVDF)基氟聚合物和聚偏氟乙烯-三氟氯乙烯(P(VDF-CTFE)91/9 mol%,CTFE摩尔含量为9%)具有较高的介电常数($\epsilon_r > 10$),且击穿场强高于700 MV·m⁻¹,经单向电滞回线测试,P(VDF-CTFE)91/9 mol%在接近击穿电场时,储能密度可达21 J·cm⁻³,远远高于BOPP。此后,关于PVDF及其二元、三元共聚物储能的研究不断涌现,主要集中在PVDF基氟聚合物晶相结构和电性能的关系的建立,为该类聚合物在电容器领域的应用奠定了基础。在聚合物基相关储能材料研究领域,目前比较常见的是PVDF基聚合物/陶瓷复合材料用于能量收集和存储。西北工业大学樊慧庆教授^[4]采用静电纺丝工艺,将纳米Fe₃O₄颗粒嵌入PVDF纳米纤维中,研制出具有面积大、可穿戴式、柔性复合薄膜器件,用于新型磁电摩擦双耦合生物力驱动的纳米发电机。Peng Biaolin等^[5]采用溶胶-凝胶法在Pt/TiO_x/SiO₂/Si的衬底上制备出具有反铁电和铁电共存的(111)取向Pb_{0.8}Ba_{0.2}ZrO₃(PBZ)弛豫薄膜,室温下可获得40.18 J·cm⁻³的储能密度,效率为64.1%。Liu Guocai等^[6]采用固相烧结法制备出了Bi_{0.487}Na_{0.427}K_{0.06}Ba_{0.026}TiO_{3-x}CeO₂材料,在施加了7.5 MV·m⁻¹外部电场后,其获得了0.94 J·cm⁻³的储能密度。

根据其结晶条件,PVDF呈现出四种不同晶相,分别为 α 、 β 、 γ 和 δ 相。其中, α 相和 β 相是PVDF最常见的两种晶相, α 相可通过一般制备工艺获得,该相无极性,高电场下也不显示出铁电性能; β 相

PVDF可通过拉伸、低温成膜及快速冷却等方法获得,它具有较大的自发极化强度和良好的铁电性能。 γ 和 δ 相PVDF不常见,它们也具有一定的铁电性能^[7],但同电场下剩余极化强度(D_r)低于 β 相PVDF^[8-9]。随后研究发现,各种晶相PVDF的介电损耗高。因此,在不影响PVDF介电常数的基础上,可通过添加其他改性单体如TFE、HFP、CTFE等对PVDF进行共聚改性,以降低PVDF的介电损耗^[10]。偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物(P(VDF-HFP))是此类化学改性的电介质材料之一,HFP的引入对P(VDF-HFP)聚合物的结晶和介电性能有较大影响^[11]。有研究发现,P(VDF-HFP)二元共聚物在700 MV·m⁻¹电场时可释放能量密度为21~23 J·cm⁻³^[12]。此外,由于P(VDF-HFP)主要单元为VDF,它们的结晶区域具有PVDF的特征,熔体成膜的P(VDF-HFP)结晶区以 α 相为主,且 α 相含量随着HFP摩尔分数的增加而减少^[13-14]。此外,有学者研究发现,大尺度拉伸(>400%)可大大降低PVDF和P(VDF-CTFE)的缺陷,增加其耐电击穿强度,且拉伸处理后PVDF基含氟聚合物可发生结晶区相变^[15]。但目前尚未有机械拉伸对P(VDF-HFP)结晶态以及电性能影响的详细研究。

鉴于此,本文主要研究了单向拉伸处理对PVDF和P(VDF-HFP)的结晶相结构、介电、铁电和能量存储性能的影响。发现拉伸处理后P(VDF-HFP)厚膜结晶度降低,结晶区发生了从 α 或 γ 相到 β 相的相变,介电常数稍有下降。但经拉伸处理后,HFP摩尔含量为4.5%的P(VDF-HFP)厚膜耐击穿电场强度高达900 MV·m⁻¹,单向电滞回线结果表明该厚膜可释放能量密度接近28 J·cm⁻³。

1 实验

1.1 实验原料

PVDF和P(VDF-HFP)共聚物(HFP摩尔分数分别为4.5%、12%、15%和17%)分别从美国Solvay and Sigma Aldrich公司购得,N,N-二甲基甲酰胺(DMF,99.5%分析纯)由天津市富宇精细化工有限公司提供。在厚膜制备过程中所有原料都经过纯化处理。

1.2 P(VDF-HFP)膜的制备

将PVDF和P(VDF-HFP)共聚物溶于N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,经过滤膜进一步纯化,在室温条件下将聚合物溶液旋涂于载玻片上,在80℃的环境中烘干6 h,使溶剂完全挥发,为了进一步降低其结晶度,将膜在真空干燥箱中200℃保温2 h,

再将其迅速放入冰水中进行淬火,获得厚度 $20\mu\text{m}$ 左右的PVDF、P(VDF-HFP)95.5/4.5 mol%、P(VDF-HFP)88/12 mol%、P(VDF-HFP)85/15 mol%和P(VDF-HFP)83/17 mol%聚合物厚膜,分别记为S₀、S₁、S₂、S₃和S₄。然后使用TA RSA-G2动态热机械分析机(DMA, USA)将淬火后的膜在以下条件下单向拉伸:PVDF厚膜在100℃条件下5倍拉伸,P(VDF-HFP)厚膜均在室温下5倍拉伸。拉伸后的S₀、S₁、S₂、S₃和S₄分别记为S₀-P、S₁-P、S₂-P、S₃-P和S₄-P。

1.3 表征与测试

为了建立P(VDF-HFP)共聚物结构与电性能的关系,用X射线衍射仪(XRD, RIGAKUD/MAX-2400, Rigaku Industrial Corporation, JPN)测定了所有样品的晶体结构,X射线的波长为1.542Å(辐射源为Cu Ka,管压为40 kV,电流为100 mA,扫描速率为10°/min,2θ角度范围为10°~40°)。用TA-S2000型差热分析仪(DSC)检测了样品的熔融温度(T_m)和居里温度(铁电-顺电相转变温度($F-P$), T_c)。采用Agilent-4294型阻抗分析仪测试了样品介电频谱和温谱,测试前用日本电子JEOL-1600离子溅射仪在膜的两侧表面喷Au电极,电极面积为0.5 cm×0.5 cm,测试频率为100 Hz~1 MHz,温度范围为-20℃~140℃。用铁电测试仪(Poly k, USA)获得了样品电滞回线($D-E$ 曲线),电压为三角波形,频率10 Hz。

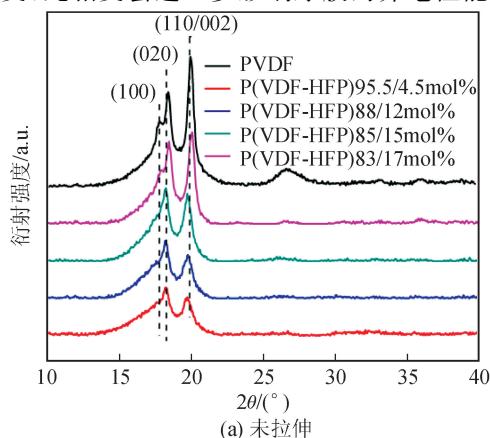
2 结果与讨论

2.1 单向拉伸对PVDF和P(VDF-HFP)晶体结构的影响

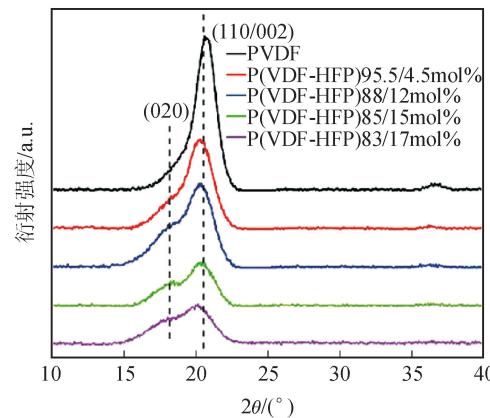
图1为单向拉伸前后PVDF和P(VDF-HFP)样品的XRD图。可以看出,拉伸前的厚膜S₀~S₄的XRD衍射特征峰位置出现在17.7°、18.4°和19.9°,这些特征峰分别对应于(100)、(020)和(110)晶面,是 α 晶相的典型特征峰; β 晶相特征峰并不明显,表明在拉伸前的P(VDF-HFP)厚膜中,结晶区以 α 晶相为主。此外,与拉伸前相比,在拉伸后S₀-P到S₄-P样品中, α 晶相特征峰完全消失,而 β 相特征峰于20.4°显著增强,表明在拉伸后的样品中,结晶区以 β 晶相为主。此外,拉伸后所有样品衍射峰强度均有下降趋势,说明拉伸后聚合物厚膜的结晶度下降。

为了进一步说明拉伸对PVDF和P(VDF-HFP)厚膜的晶相和结晶度的影响,用DSC分析了聚合物样品居里温度 T_c 和熔点 T_m 的变化情况。如图2所示,未拉伸的PVDF和所有P(VDF-HFP)

均显示两个峰(图2(a)),较高的峰值是 T_m ,峰值强度和样品结晶度呈正相关。随着HFP引入量的增加,有序分子链-CH₂-CF₂-排列趋于无序,使PVDF基共聚物结晶度减小,因此,PVDF的 T_m 从170℃(S₀)降低到140℃(S₄),同时 T_m 的强度相应的变弱。此外,S₀到S₄在55℃到60℃之间的 T_c 温度峰强度随着HFP单体增加而增强,表明极性相(β 相或极性低的 γ 相)增加,这是因为将HFP单元引入PVDF会阻碍VDF链的自由旋转和排列,使部分VDF分子链排列全部变成反式结构^[12]。大尺度拉伸后,因为分子链由无序变成有序排列,且大量晶粒被破坏,因此,如图2(b)所示,相比拉伸前的样品,S₀-P至S₄-P的 T_m 下降,峰强度也随之降低,并且S₀-P到S₄-P在166℃~170℃之间的 T_m 峰变宽。然而,尽管拉伸后PVDF和P(VDF-HFP)厚膜的 β 相含量有所增加,但此拉伸诱导的 β 相分子排列晶区晶片尺寸很小,不同于结晶导致的大尺寸 β 相晶粒,所以拉伸后样品的 T_c 变化不大,仅峰值有下降趋势。因此,XRD和DSC结果表明,在极化后的PVDF和P(VDF-HFP)厚膜中,均存在从 α 到 β 的相变,此相变会进一步影响厚膜的介电性能。



(a) 未拉伸



(b) 拉伸后

图1 PVDF和P(VDF-HFP)膜拉伸前后的XRD图谱
Fig. 1 XRD patterns of PVDF and P(VDF-HFP) films

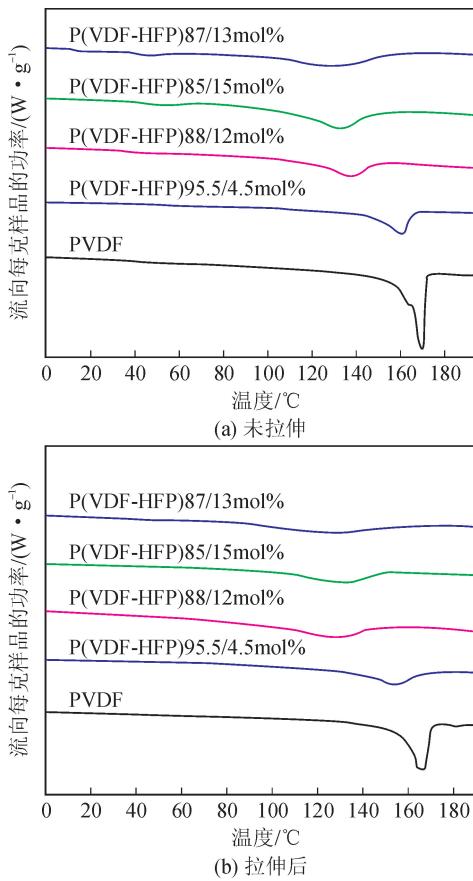


图 2 PVDF 和不同 P(VDF-HFP) 膜拉伸前后的 DSC 图谱
Fig. 2 DSC curves for PVDF and various P(VDF-HFP) films

2.2 拉伸前后 P(VDF-HFP) 的介电性能

拉伸前后 PVDF 和 P(VDF-HFP) 95.5/4.5 mol% 膜相对介电常数 ϵ_r 和损耗 $\tan\delta$ 随电场频率的变化情况见图 3。从图 3 可知, 拉伸后 PVDF 和 P(VDF-HFP) 95.5/4.5 mol% 厚膜的介电常数低于未拉伸样品。其次, 在 10 Hz ~ 100 kHz 频率范围内, PVDF 和 P(VDF-HFP) 95.5/4.5 mol% 厚膜的 ϵ_r 随频率的升高缓慢减小。在 100 kHz 后, 即外电场频率高于偶极子的弛豫频率时, ϵ_r 随频率升高迅速减小。这是因为 PVDF 是一种极性聚合物, 由偶极子取向极化为主的 ϵ_r 随电场频率的升高而减小, 在高频 (>100 kHz) 下偶极子转向已跟不上电场频率的变化, ϵ_r 随电场频率的升高而减小^[16]。此外, 如图 3 所示, 在低于 1 kHz 频率的情况下, 直流离子导电随频率的升高而减小, 进而造成了 $\tan\delta$ 的减小; 而在高于 15 kHz 频率的情况下, 偶极子弛豫导致了 $\tan\delta$ 随频率的升高而迅速增大, 这是弛豫铁电体的典型特征。

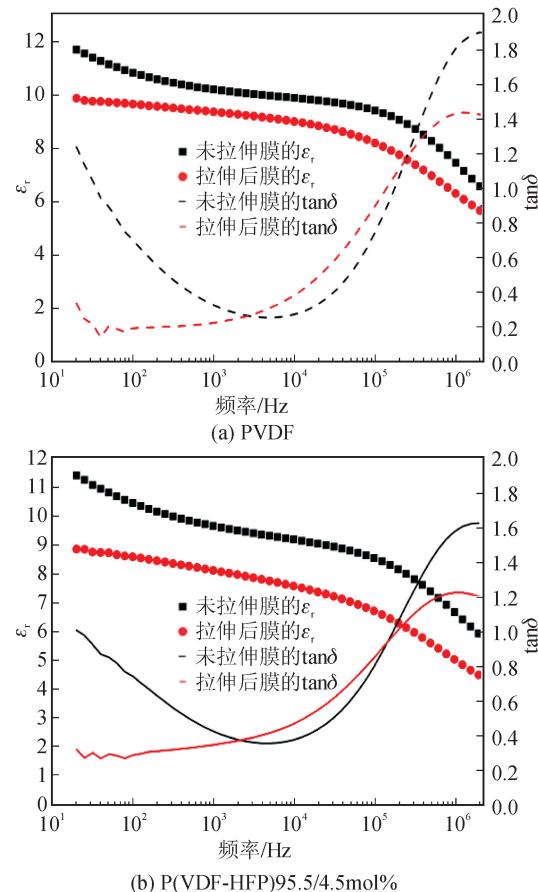


图 3 PVDF 和 P(VDF-HFP) 95.5/4.5 mol% 膜拉伸前后的频谱
Fig. 3 Comparing dielectric properties of unstretched and stretched films

图 4 为 P(VDF-HFP) 95.5/4.5 mol% 厚膜拉伸前后 ϵ_r 和 $\tan\delta$ 随频率以及温度的变化趋势。在未拉伸的 PVDF 中, ϵ_r 没有明显的峰(图 4(a)), 宽介电峰对应于偶极子极化随温度升高时产生的介电弛豫。这是因为该样品结晶区以非极性 α 相为主, 低频时随着频率的增加, 偶极子极化出现介电弛豫现象, S_1 的介电损耗峰值稍有增加^[17-18]。拉伸后, S_1 -P 发生了从 α 相到 β 相的相变, 因此, S_1 -P 的介电温谱曲线在大约 60 °C 时出现介电峰值, 此介电峰对应于 F-P 相变, 进一步验证了此前 XRD 结果。

此外, 如图 4 所示, P(VDF-HFP) 膜的介电常数随着频率的增加反而有所降低, 从极化角度来说, 当交流电场的频率很小时, 电介质中电子极化、原子极化、偶极子取向极化、界面极化等各种应有的极化方式均会作用, 各种极化方式都对介电常数有所贡献, 所以在低频下介电常数较高^[12-13]。当频率升高时, 偶极子取向极化赶不上频率的变化速度, 介电常数下降。频率进一步增加后, 偶极子取向极化进一步减弱, 这部分极化在高频下对电介质的介电常数贡献很小, 使高频下介电常数大大降低^[19]。

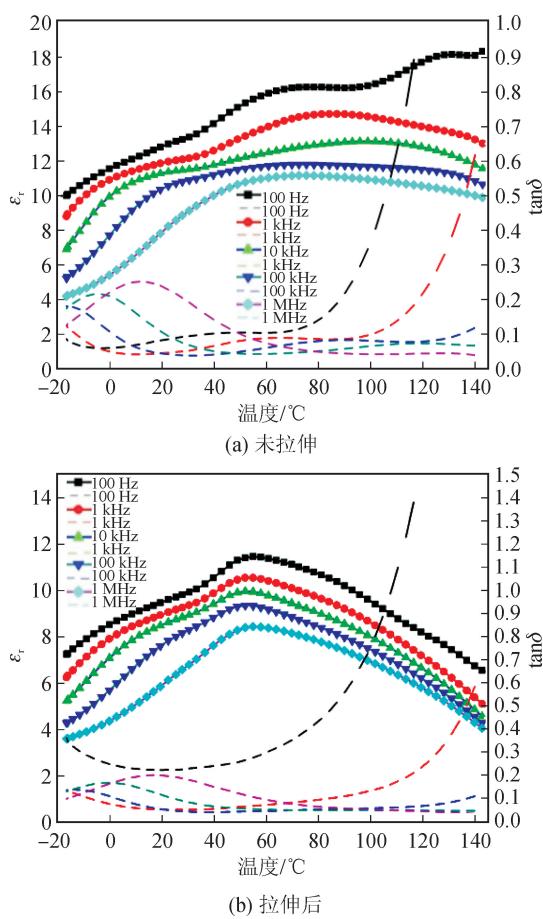


图 4 P(VDF-HFP) 95.5/4.5 mol% 膜拉伸前后的温谱
Fig. 4 Dielectric temperature properties of
P(VDF-HFP) 95.5/4.5 mol%

2.3 拉伸前后 P(VDF-HFP) 铁电和能量释放性能

为进一步验证单向拉伸对 PVDF 铁电性能的影响, 图 5 比较了拉伸前后 PVDF 的双向电滞回线。测试此电滞回线时, 电场由负值回零, 剩余极化值(D_r)是由不可恢复铁电畴所致, 再次施加电场时, 系统默认 D_r 为零。可以看出, D_r 和 D_m (电位移)均随电场强度的提高而不断增加, 表现出铁电弛豫体的特性, 这与之前的测试结果一致^[12,19]。拉伸后的 PVDF 厚膜发生了 α 相到铁电 β 相的相变, 如图 5(b), 不仅具有较大的 D_m , 而且由于 β 相的高极性, D_r 也有了明显增强。随着电场的增加, D_m 越来越大, 在最大电场为 $600 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$ 时, D_m 达到 0.135 C/m^2 。此时 D_m 为正向和反向电场达到最大时, 两个饱和极化强度绝对值的平均值。

图 6 为拉伸前后 P(VDF-HFP) 95.5/4.5 mol% 厚膜在不同电场强度下的单向电滞回线。拉伸前后该聚合物的 D_m 均随电场强度的提高而增加。如图 6(a)所示, 拉伸前, 样品的剩余极化强度随电场强度的增加而不断增大, 在 $400 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$ 电场时, 膜能释放的能量密度为 $18.6 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。但拉伸后, 在

$300 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1} \sim 900 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$ 的极化电场下, D_r 不再随电场的变化而变化, 这是由于拉伸后聚合物结晶度降低, 不断增大的极化电场并未使非晶区和微小的 β 相晶片束缚在电场方向上, 而是越来越多的偶极子随电场转向, 电场撤去后能恢复到原来状态。如图 6(b)所示, 极化电场达到 $900 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$ 时, P(VDF-HFP) 95.5/4.5 mol% 厚膜可释放能量密度高达 $27.7 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。此外, 图 6(a)中未拉伸样品存在较多的缺陷, 高电位移值包含了更多的界面极化和漏导, 所以同一电场下其电位移值高于拉伸后的样品(图 6(b))。同时, 该厚膜剩余极化强度(损耗)也高于拉伸后的样品, 而能量释放效率低于拉伸后的样品。

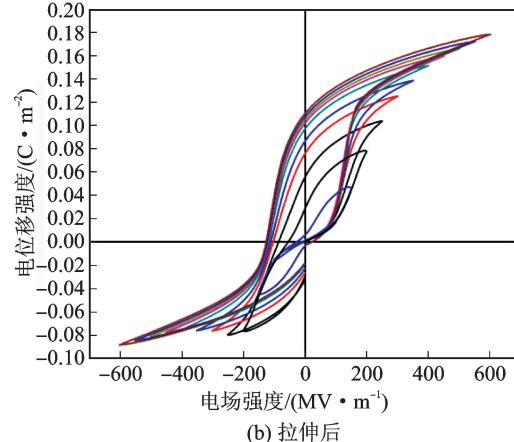
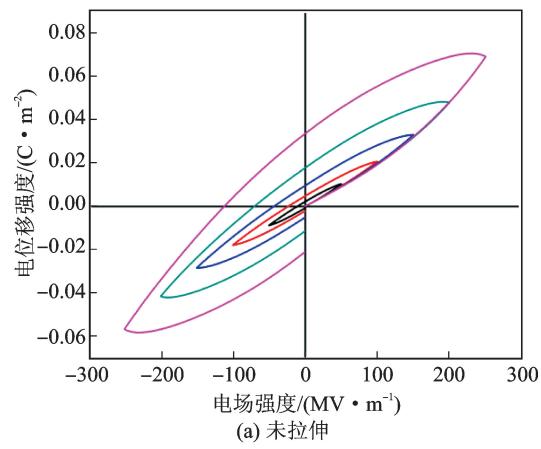


图 5 PVDF 膜拉伸前后的双向电滞回线
Fig. 5 Bipolar D-E loops of PVDF

对拉伸后 P(VDF-HFP) 95.5/4.5 mol% 厚膜放电性能的进一步测试结果(放电脉冲曲线)如图 7 所示。图 7 表明, P(VDF-HFP) 95.5/4.5 mol% 厚膜在 $500 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$ 的电场下 $4 \mu\text{s}$ 连续 1 次、10 次、100 次和 1000 次放电后, 仍能保持稳定的能量密度且均保持在 $9.5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$ 左右, 没有明显衰减。该结果说明 P(VDF-HFP) 95.5/4.5 mol% 厚膜经得起多次充放电测试。

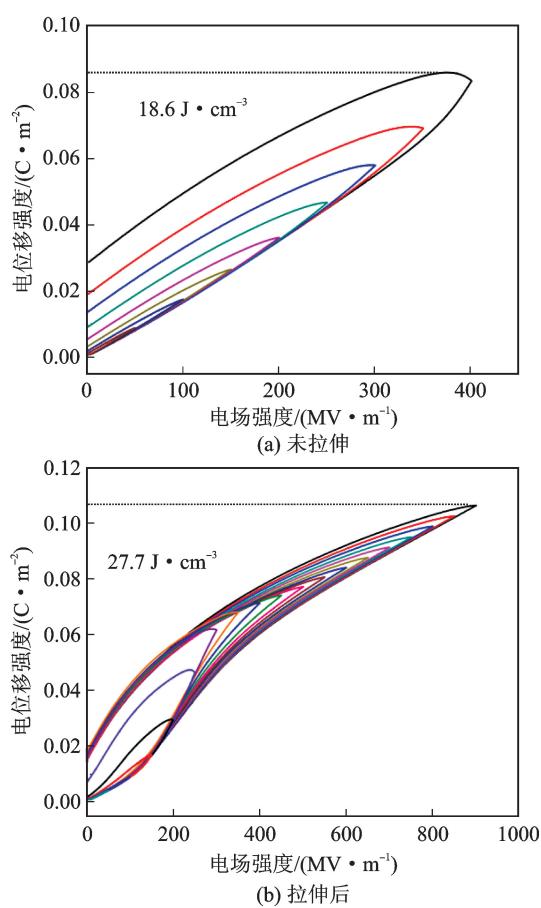


图 6 P(VDF-HFP)膜拉伸前后的单向电滞回线
Fig. 6 Unipolar D - E curves and discharging energy densities of P(VDF-HFP) 95.5/4.5 mol%

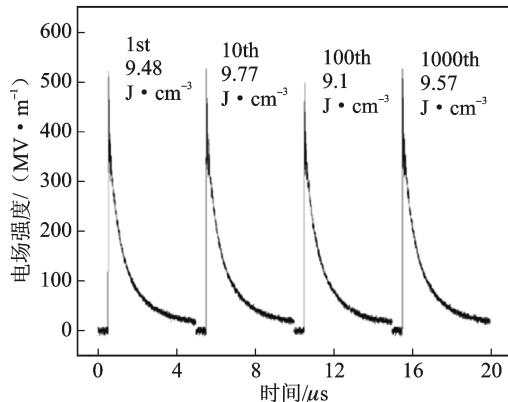


图 7 P(VDF-HFP)95.5/4.5 mol%膜的放电脉冲曲线
Fig. 7 Discharging pulse curves of P(VDF-HFP) 95.5/4.5 mol% films

3 结语

本文首先利用 XRD 和 DSC 研究了单向拉伸对 PVDF 和 P(VDF-HFP)厚膜结晶性能的影响,发现拉伸后 PVDF 和 P(VDF-HFP)膜发生了由 α 和 γ 相到铁电 β 相的相变,同时,聚合物膜晶片尺寸和结晶度下降。随后,介电测试显示,拉伸后 PVDF 基

共聚物的介电常数降低,电滞回线结果表明,机械拉伸虽不能提高聚合物的介电常数,但可通过相变和降低结晶度大大提高样品可释放能量密度。由于拉伸后 PVDF 和 P(VDF-HFP)厚膜发生了从顺电体到铁电体的转变, β 相的高极性致使 D_m 增加,但 D_r 并未随之增长,P(VDF-HFP)95.5/4.5 mol%厚膜在 900 MV·m⁻¹ 极化电场下的储能密度高达 27.7 J·cm⁻³。最后,放电脉冲曲线显示,该材料在 500 MV·m⁻¹ 电场下连续放电 1 000 次,可释放电能密度仍能保持在 9.5 J·cm⁻³ 左右。此结果高于同类研究成果,可为 PVDF 基氟聚合物在超级电容材料方面的应用奠定基础。

参考文献:

- [1] XIA W M, ZHANG Z C. PVDF-based dielectric polymers and their applications in electronic materials [J]. IET Nanodielectrics, 2018, 1(1): 17-31.
- [2] ZHAO X, SU P D. Latest research progress of electrode materials for super-capacitor [J]. Electronic Components and Materials, 2015, 34(1): 1-8.
- [3] CHU B, ZHOU X, REN K, et al. A dielectric polymer with high electric energy density and fast discharge speed [J]. Science, 2016, 313: 334-336.
- [4] REN X H, FAN H Q, WANG C, et al. Magnetic force driven noncontact electromagnetic-triboelectric hybrid nanogenerator for scavenging biomechanical energy [J]. Nano Energy, 2017, 35: 233-241.
- [5] PENG B L, ZHANG Q, LI X, et al. Large energy storage density and high thermal stability in a highly textured (111)-oriented $Pb_{0.8}Ba_{0.2}ZrO_3$ relaxor thin film with the coexistence of anti-ferroelectric and ferroelectric phases [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(24): 13512.
- [6] LIU G C, FAN H Q, DONG G Z, et al. Enhanced energy storage and dielectric properties of $Bi_{0.487}Na_{0.427}K_{0.06}Ba_{0.026}TiO_{3-x}CeO_2$, anti-ferroelectric ceramics [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 664: 632-638.
- [7] LI M Y, WONDERGEM H J, SPIJKMAN M J, et al. Revisiting the δ -phase of poly(vinylidene fluoride) for solution-processed ferroelectric thin films [J]. Nature Materials, 2013, 12(5): 433-438.
- [8] YANG J, WANG X L, TIAN Y, et al. Morphologies and crystalline forms of polyvinylidene fluoride membranes prepared in different diluents by thermally induced phase separation [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2010, 48(23): 2468-2475.
- [9] LOVINGER A J. Ferroelectric polymers [J]. Science, 1983, 220(4602): 1115-1121.

- [10] ZHANG T J, JIANG X L. Study on dielectric properties of poly(vinylidene fluoride) modified by copolymerization [J]. Chemical Production and Technology, 2014, 21(6): 5-7.
- [11] 孟竺, 叶会见, 卢铁梅, 等. 退火对P(VDF-HFP)共聚物薄膜结构和介电性能的影响[J]. 航天器环境工程, 2016, 33(4): 413-420.
- MENG Zhu, YE Huijian, LU Tiemei, et al. Effects of annealing on the structure and the dielectric property of vinylidene fluoride-hexafluoropropylene copolymer films [J]. Spacecraft Environment Engineering, 2016, 33(4): 413-420.
- [12] XIA W M, ZHOU Z J, LIU Y, et al. Crystal phase transition dependence of the energy storage performance of poly(vinylidene fluoride) and poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropene) copolymers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 5: 46306.
- [13] XIA W M, CHEN B, LIU Y, et al. Low Young's moduli induced D-E loop dispersion and its effect on the energy discharging performance of PVDF and P(VDF-co-HFP) films [J]. AIP Advances, 2018, 8: 035211.
- [14] GUAN F X, PAN J L, WANG J, et al. Crystal orientation effect on electric energy storage in poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) copolymers [J]. Macromolecules, 2010, 43(1): 384-392.
- [15] 徐任信, 陈文, 徐庆, 等. 拉伸速率对PVDF薄膜介电压电性能的影响[C]//国仪器仪表学会仪表材料分会. 第五届中国功能材料及其应用学术会议论文集Ⅲ. 重庆: 功能材料编辑部, 2004: 1525-1527.
- [16] LU X Y, SCHIROKAUER A, SCHEINBEIM J. Giant electrostrictive response in poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) copolymers [J]. IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control, 2000, 47(6): 1291-1295.
- [17] BHARTI V, HU H, CHENG Z Y, et al. Quantitative analysis of structural, relaxational and electrostrictive properties of PVDF-TrFE/PMMA films irradiated with high-energy electrons [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2001, 8(4): 718-724.
- [18] YANG L Y, ALLAHYAROV E, GUAN F X, et al. Crystal orientation and temperature effects on double hysteresis loop behavior in a poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene-co-chlorotrifluoroethylene)-graft-polystyrene graft copolymer [J]. Macromolecules, 2013, 46(24): 9698-9711.
- [19] 徐建华, 杨文耀. 储能聚合物电介质基础[M]. 北京: 科学出版社, 2016: 40-41.

(责任编辑 周 蓓)

(上接第215页)

- [6] 秦新强, 李秋芳. 对流占优扩散方程一种新的特征差分算法[J]. 西安理工大学学报, 2003, 19(2): 139-144.
QIN Xinqiang, LI Qiufang. A new kind of characteristic-difference algorithm for convection-diffusion equations [J]. Journal of Xi'an University of Technology, 2003, 19(2): 139-144.
- [7] HAN H, HUANG Z, KELLOGG R B. The tailored finite point method and a problem of P. Hemker: proceedings of the International Conference on Boundary and Interior Layers Computational and Asymptotic Methods, University of Limerick, Ireland, July 28-August 1, 2008 [C]. 2008.
- [8] HUANG Zhongyi, YANG Yi. Tailored finite point method for parabolic problems [J]. Computational Methods in Applied Mathematics, 2016, 16(4): 543-562.
- [9] TSAI C C, SHIH Y T, LIN Y T, et al. Tailored finite point method for solving one-dimensional Burgers' equation [J]. International Journal of Computer Mathematics, 2017, 94(4): 800-812.
- [10] 戴嘉尊, 邱建贤. 微分方程数值解法[M]. 南京: 东南大学出版社, 2001.

(责任编辑 王绪迪)