

DOI:10.19322/j.cnki.issn.1006-4710.2020.02.010

# PVDF 基含氟聚合物压电传感器声发射性能

孙倩倩<sup>1,2</sup>, 田 昕<sup>1</sup>, 邢俊红<sup>2</sup>, 任鹏刚<sup>2</sup>, 安宁丽<sup>2</sup>, 夏卫民<sup>2</sup>

(1. 中国工程物理研究院 化工材料研究所, 四川 绵阳 621900; 2. 西安理工大学 印刷包装与数字媒体学院, 陕西 西安 710048)

**摘要:** 为研究 PVDF 基含氟聚合物膜压电性能并用于声发射传感器, 系统比较了不同 VDF 含量的 P(VDF-TrFE) 共聚物和单向拉伸的 PVDF 膜在结晶、介电、铁电和压电性能方面的差异。首先采用溶液流延法制备了 P(VDF-TrFE) 和 PVDF 膜; 然后使用 XRD 和 DSC 等相关设备分析膜的晶型, 并利用宽频介电频谱仪和铁电测试仪分别比较了不同 P(VDF-TrFE) 与 PVDF 膜的介电性能和高电场下的电极化性能; 最后构建了一种模拟声发射和接收性能的传感器测试装置, 对压电传感器进行了基于断铅声发射信号测试。结果表明, 和其它样品相比, P(VDF-TrFE) 80/20 mol% 膜在  $200 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$  下具有最高的剩余极化值 ( $P_r = 11.4 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), 极化后产生较大的压电应变常数 ( $d_{33} = -25 \text{ pC} \cdot \text{N}^{-1}$ ), 最大断铅信号接收峰值电压达到 14 mV, 表现出良好的声发射电信号接收响应。此外, 此 P(VDF-TrFE) 80/20 mol% 膜具有较高的 Curie 温度点 ( $T_c = 135.7 \text{ }^\circ\text{C}$ ), 说明此样品具有更宽的服役温度范围。综上分析, P(VDF-TrFE) 含氟聚合物膜铁电和压电性能优于拉伸 PVDF 膜, 可作为优异的声发射传感器材料, 该研究也为其后续在压电传感器方面推广应用提供了参考。

**关键词:** P(VDF-TrFE); 介电; 铁电; 压电; 声发射**中图分类号:** TM215.3**文献标志码:** A**文章编号:** 1006-4710(2020)02-0205-09

## Acoustic emission performance of the PVDF-based fluoropolymer piezoelectric sensors

SUN Qianqian<sup>1,2</sup>, TIAN Xin<sup>1</sup>, XING Junhong<sup>2</sup>, REN Penggang<sup>2</sup>, AN Ningli<sup>2</sup>, XIA Weimin<sup>2</sup>

(1. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;

2. School of Printing, Packaging Engineering and Digital Media Technology, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

**Abstract:** To explore the performances of the PVDF-based fluoropolymer films using as an acoustic emission sensor, we systematically investigate the crystallization, dielectric, and ferroelectric piezoelectric properties of the P(VDF-TrFE) films with different VDF/TrFE compositions and compare them with stretched PVDF films. P(VDF-TrFE) and PVDF films are prepared by the solution casting method. The wide range frequency dielectric spectrometer and ferroelectric property testing system are used to compare the dielectric and polarizing properties of the P(VDF-TrFE) and PVDF films in various electric fields. In addition, a sensor device stimulating an application scenario of acoustic emission and reception performance is constructed to perform the pencil lead break acoustic emission test. The results show that the P(VDF-TrFE) 80/20 mol% film has a high residual polarization value ( $P_r = 11.4 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) under the  $200 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$  and piezoelectric strain constant ( $d_{33} = -25 \text{ pC} \cdot \text{N}^{-1}$ ), with the polarized piezoelectric film showing a good signal response. The obtained waveform diagram interrupts the voltage of broken pencil led signal reaching to 14 mV. Moreover, it has the highest  $T_c$  point of  $135.7 \text{ }^\circ\text{C}$ , referring to the ferroelec-

**收稿日期:** 2019-10-23; **网络出版日期:** 2020-05-26**网络出版地址:** <https://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1294.N.20200525.1421.002.html>**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(51773168); 陕西省自然科学基金资助项目(2020JM-465); 西安市高校人才服务企业项目(2019217814GXRC014CG015-GXYD14.9)**第一作者:** 孙倩倩, 女, 硕士生, 研究方向为含氟聚合物的电性能。E-mail: 1912909770@qq.com**通信作者:** 夏卫民, 男, 博士, 教授, 硕导, 研究方向为含氟聚合物结构与性能。E-mail: xiaweimin@xaut.edu.cn

tric-paraelectric phase transition point, which means that it has a wider temperature range than other films. Based on the above P(VDF-TrFE) piezoelectric film's sensitive response to broken pencil led signals and the characteristics of high temperature resistance applications, it indicates that the P(VDF-TrFE) is suitable to prepare an acoustic emission sensor, providing a reference for this fluoropolymer material used in the piezoelectric sensor devices.

**Key words:** P(VDF-TrFE); dielectric; ferroelectric; piezoelectric; acoustic emission

声发射检测是利用声波信号检测材料内部缺陷的技术,因为材料或构件因受力产生变形或断裂时,声波以弹性波的形式释放出应变能<sup>[1-2]</sup>,该能量可被传感器探测。由于声发射传感器的应用环境复杂,因而对传感器的灵敏性、耐用性以及服役温度范围等要求较高。

声发射设备的核心器件是压电传感器,其工作原理基于固体电介质材料的压电效应,分为正压电效应和逆压电效应。当压电材料受到外力作用并产生应变时,晶体内部出现电极化,材料两电极表面产生符号相反的电荷,称为正压电效应;当压电材料在电场作用下,晶体内部偶极矩在电场作用下发生变化,导致材料发生机械变形,为逆压电效应,压电传感器利用正压电效应工作。

压电效应仅存在于无对称中心的晶体中,压电性是此类固态晶体材料的本征固有性质。石英是自然界中最先被研究的压电材料,此后无机单晶和陶瓷压电材料如钛酸钡(BT)、锆钛酸铅(PZT)、铌镁酸铅(PMN)系列被广泛关注并大规模应用,在国防和民用的换能、传感和驱动领域发挥着巨大作用。有机聚合物偏二氟乙烯(PVDF)压电性最早是 Kawai 于 1969 年提出的,随后有机压电材料尤其是 PVDF 相关聚合物压电性的被广泛关注。与无机材料相比,PVDF 系压电聚合物具有高击穿电场、良好的机械弹性、易于制膜,成本低和自修复能力强等优点,目前在压电器件如压电触觉传感器<sup>[3]</sup>、压力或加速度计传感器<sup>[4]</sup>、有机太阳能电池<sup>[5]</sup>、纳米发电机<sup>[6-7]</sup>和非易失性存储器<sup>[8]</sup>等领域得到了初步应用。

PVDF 的铁电和压电性质源自于偏氟乙烯(VDF)的高极性偶极子 C-F 和 C-H 键的方向分布<sup>[5]</sup>。在 PVDF 的  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$  四种晶型中  $\beta$  相显示全反式(TTTT)链构象,偶极子沿其垂直于分子链的方向平行排列,导致最大的自发极化并表现出优异的铁电和压电性能<sup>[9]</sup>, $\beta$ -PVDF 可对  $\alpha$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$  三相 PVDF 大尺度拉伸获得,拉伸后的 PVDF 膜系统熵最小。因此, $\beta$ -PVDF 作为压电传感器在使用中发现, $\beta$ -PVDF 压电传感器会出现随时间推移和温度升高等因素压电性能减弱甚至消失等缺陷。这是由于 PVDF 的  $\beta$  晶型本是经大尺度拉伸获得,在机械

应力下强行取直的分子链会受外部温度、压力和电场影响发生解取向现象,致使  $\beta$ -PVDF 压电传感器性能降低。

除拉伸 PVDF 外,20 世纪 80 年代 Lovinger 等<sup>[10]</sup>制备出了 P(VDF-TrFE),当 TrFE 含量调节到 20~50 mol% 时,P(VDF-TrFE)具有良好的  $\beta$  相,这些共聚物直接结晶后晶区以  $\beta$  晶型为主,无需像 PVDF 一样再进一步加工或后处理<sup>[11]</sup>。近年来,国内外众多学者相继研究 P(VDF-TrFE)在信号接收传感器方面的应用,如国世上<sup>[12]</sup>将铁电共聚物 P(VDF-TrFE)膜经过电子辐照后,报到了其在超声传感器中的应用;Jeong 等<sup>[13]</sup>提出了将用于衬层的导电环氧树脂直接粘合到 P(VDF-TrFE)膜上的换能器改进制造技术,降低了脉冲回声信号噪声,研究了 P(VDF-TrFE)膜制造高频换能器的方法;Park 等<sup>[14]</sup>对 P(VDF-TrFE)膜的制备工艺进行了优化和单轴拉伸后制成的超声换能器,与未拉伸的相比灵敏度与带宽提高了 4.5 dB 和 24.3%。以上研究均基于对 P(VDF-TrFE)结晶结构调控,由此可见 PVDF 基含氟聚合物的结晶结构对聚合物的压电和铁电性能起决定性作用<sup>[15]</sup>。事实上,PVDF 分子量和 TrFE 引入到 PVDF 单体的含量都是决定 PVDF 基含氟聚合物的熔点、Curie 转变温度、柔韧性等物性参数的重要因素,而其物性参数的优劣又是判定是否符合声发射传感器使用要求的标准。

鉴于此,本研究首先制备了 20~50 mol% TrFE 含量不同的五组 P(VDF-TrFE)膜和单向拉伸的不同分子量的 PVDF 膜。然后利用 XRD、DSC、铁电和介电测试设备研究了 PVDF 和 TrFE 含量不同的五组 P(VDF-TrFE)膜之间的结晶、介电、压电性能和铁电性能差异,总结其中的规律;最后构建了用压电膜作为传感材料的声发射(AE)传感信号和接收实验装置,进行断铅实验测试膜的信号响应,论证了用 PVDF 基含氟聚合物材料制备声发射传感器应用研究的可行性。

## 1 实验

从美国 Solvay and Sigma Aldrich 公司购买 PVDF 粉末,分子量( $M_w$ )分别为 1.1 百万、0.9 百

万和 0.7 百万;从法国 Piezoelectric 公司购得 P(VDF-TrFE)共聚物,VDF/TrFE 摩尔比分别为:50/50、55/45、70/30、75/25 和 80/20 mol%;N,N-二甲基甲酰胺(DMF,99.5%分析纯)由天津市富士精细化工有限公司提供。在膜制备过程中所有原料都经过如下纯化处理:首先将 PVDF 粉末溶于丙酮溶液中,使用磁力搅拌器上搅拌至完全溶解;对溶液进行水洗,将溶液以一定的速率滴入旋转的去离子水中搅拌,过程中滴入几滴浓盐酸使其与某些杂质离子反应;捞取去离子水中的白色絮状物,放在 60 °C 的烘箱内 24 h,烘干为止。

将 PVDF 和 P(VDF-TrFE)共聚物溶于 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶剂中,搅拌 8 h 得到搅拌均匀的溶液,使用有机溶液滤头将溶液过滤以得到高质量杂质少的溶液。吸取 10 ml 溶液涂覆在 8 cm×8 cm 的载物玻璃片上,置于 70 °C 的加热板挥发溶剂,溶剂挥发后得到厚度为 45 μm 的膜,标记样品后置于烘箱进行退火处理,时间 4 h,退火温度 150 °C,退火完成后随烘箱冷却。PVDF 膜在 100 °C 条件下 5 倍拉伸,拉伸速率为 10 mm/min。

为建立 PVDF 和 P(VDF-TrFE)共聚物结构与电性能关系,用 X 射线衍射仪(XRD,D8 Advance)测定样品的晶体结构,X 射线的波长为 1.542 Å(辐射源为 Cu Kα,管压为 40 kV,电流为 100 mA,扫描速率为 10°/min)。用 NETZSCH DSC 200 PC 型差热分析仪检测了样品的熔融温度  $T_m$  和 Curie 温度  $T_c$ (铁电-顺电相转变温度(F-P))。采用安捷伦公司的 4284A 型精密阻抗分析精密 LCR 测试仪进行介电性能测试,测试前用日本电子 JEOL-1600 离子溅射仪在膜的两侧表面喷涂 Au 电极,电极面积为半径为 0.5 cm 的圆,测试频率为 100 Hz~1 MHz,温度范围为 20 °C~180 °C。使用铁电测试仪(Radiant Technologies, Premiere II)获得了样品电滞回线(D-E 曲线),电压为三角波形,频率为 10 Hz。

在进行声发射断铅实验前,需要将样品进行高压极化处理。首先在膜的表面用离子溅射仪喷涂 11 mm×11 mm 的正方形电极;然后将样品膜夹在平行电极之间,浸入二甲基硅油中;最后在两电极上施加直流电压,根据不同样品厚度,在 125 MV·m<sup>-1</sup> 极化电场下保持 10 分钟。为研究两种压电膜对振动信号的灵敏性,本文设计了一种模拟声发射源和接收性能的断铅实验平台,用直径 0.5 mm 的铅笔芯在有机玻璃板表面断铅来模拟声发射源。断铅实验按照 Nielsen-Hsu 断铅法<sup>[2]</sup>进行,沿被检件表面倾斜 30°进行断铅,每次断开铅芯长度为 2.5 mm,

铅笔芯断裂将产生一个阶跃函数形式的点源力,并且断铅信号的频率范围为 10~100 kHz。该断铅法是声发射检测技术中最常用的模拟声发射源的方法,具有广泛的代表性。将断铅实验平台与声发射采集器连接,使用声发射采集系统(AMSY-6 Vallen Systeme GmbH)采集和分析来自传感器的声信号,并通过 PZT 声发射传感器的信号响应来对比 P(VDF-TrFE)压电膜传感器接收的信号的能力。实验测试系统原理图见图 1。

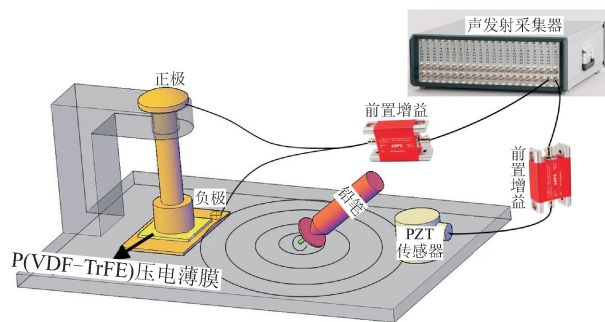


图 1 P(VDF-TrFE)压电膜传感器声发射信号测试系统原理图

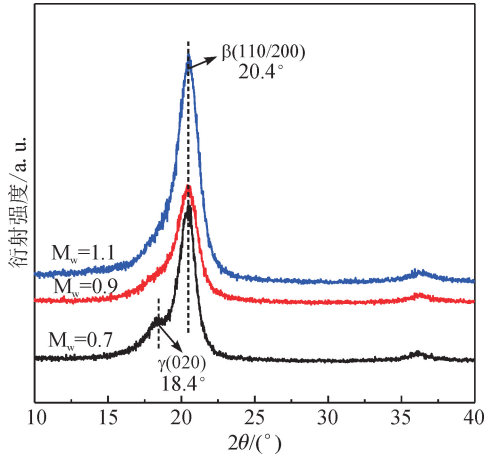
Fig. 1 Schematic diagram of P(VDF-TrFE) piezoelectric film sensor acoustic emission signal test system

## 2 结果与讨论

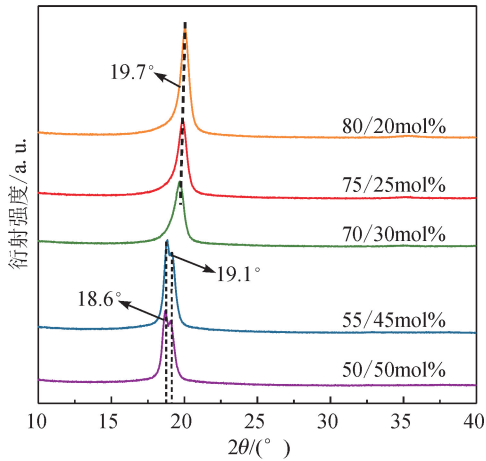
### 2.1 PVDF 和 P(VDF-TrFE)晶体结构

图 2 为不同分子量的 PVDF 和 P(VDF-TrFE)膜的 X 射线衍射图谱,可以看出,拉伸 PVDF 膜的 XRD 衍射特征峰位置为 20.4°,对应于(110)/(200)晶面的 Bragg 衍射,是全反式构象 β 晶相的特征峰。然而,P(VDF-TrFE)膜的特征峰与拉伸 PVDF 有明显的差异,80/20mol%, 75/25mol% 和 70/30 mol%的 P(VDF-TrFE)膜在 19.7°附近显示单个衍射峰,与拉伸 PVDF 相比略微向左移动,对应于全反式构象的铁电 β 相的特征峰。除 β 相的特征峰外,图 2(b)中三个 P(VDF-TrFE)无其它衍射峰出现,说明此三个组份的 P(VDF-TrFE)膜晶区均以 β 晶型为主。此外,P(VDF-TrFE) 50/50mol% 和 55/45 mol%的 XRD 图谱在 18.6°和 19.1°出现两个衍射峰,其中在低衍射角 18.6°处的第一峰是由 3/1-螺旋链的六边形(或假六角形)堆积而成,19.1°处的第二个峰由相似的跨平面链堆积产生<sup>[16]</sup>。Liu 等<sup>[17]</sup>认为,在  $C_{VDF} \approx 49$  mol%的 TrFE-TrFE 链段中立构规整度分布的临界变化导致跨平面相和 3/1-螺旋相之间的竞争,出现了像钙钛矿中的 MPB 那样的过渡区域。这种两相竞争现象不是

简单的两相混合,而是新形成的 3/1-螺旋相的连续生长,进而出现跨平面相峰。因此,从图 2(b)可以看出, P(VDF-TrFE) 50/50 mol% 和 55/45 mol% 的跨平面相位峰值的峰值强度低于 3/1-螺旋相峰值,且随着 VDF 含量的增加,分子间晶格间距的增加,19.1°处的峰位置逐渐向高角度移动<sup>[16]</sup>。



(a) 具有不同分子量的拉伸PVDF膜



(b) 150°C退火温度下的P(VDF-TrFE)膜

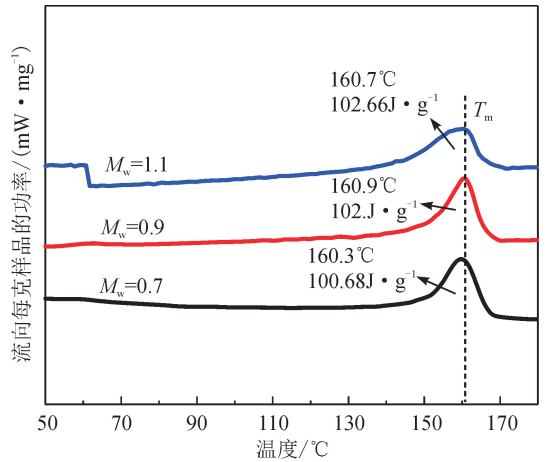
图2 拉伸PVDF和P(VDF-TrFE)膜的XRD图谱  
Fig. 2 XRD patterns of stretched PVDF and P(VDF-TrFE) films

图3为拉伸PVDF和不同组分的P(VDF-TrFE)膜DSC曲线,分别给出了两种样品Curie温度 $T_c$ 和熔点 $T_m$ 的变化情况。在DSC曲线中,熔融峰的面积即为聚合物结晶部分的熔融焓 $\Delta H_f$ ,结晶度越高, $\Delta H_f$ 则越大; $\Delta H_f^*$ 为聚合物100%结晶时的熔融焓,PVDF聚合物的 $\Delta H_f^*$ 值<sup>[18]</sup>为 $105 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ,由结晶度( $X_c$ )的计算公式(1)可以计算出膜的结晶度 $X_c$ 。

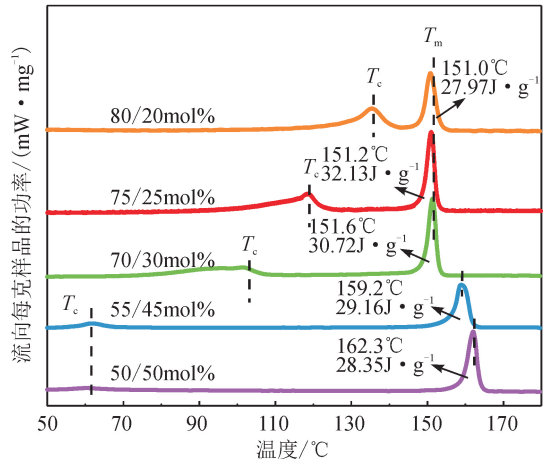
$$X_c = \Delta H_f / \Delta H_f^* \times 100\% \quad (1)$$

用Origin软件对 $T_m$ 点附近的熔融峰作积分,积分面积即为聚合物的熔融焓 $\Delta H_f$ 。利用式(1)计算得到的拉伸PVDF膜的结晶度 $X_c$ 分别为: $X_c(M_w = 1.1) = 97.7\%$ 、 $X_c(M_w = 0.9) = 97.1\%$ 、 $X_c(M_w =$

$0.7) = 95.8\%$ 。



(a) 具有不同分子量的拉伸PVDF膜



(b) 150°C退火温度下的P(VDF-TrFE)膜

图3 拉伸PVDF和P(VDF-TrFE)膜的DSC曲线  
Fig. 3 DSC patterns of stretched PVDF and P(VDF-TrFE) films

见图3(a),结合XRD图谱,拉伸后不同分子量的PVDF膜 $\beta$ 相的结晶度接近,熔融温度 $T_m$ 在160°C附近。此外,在计算P(VDF-TrFE)膜结晶度时,由于引入TrFE单体,无法准确获得100%结晶时的P(VDF-TrFE)膜的熔融焓 $\Delta H_f^*$ ,所以对于所有P(VDF-TrFE)膜,可以认为 $\Delta H_f^*$ 数值相同。在评价不同P(VDF-TrFE)膜结晶度时,只需比较 $\Delta H_f$ 的大小。P(VDF-TrFE)薄熔融峰积分得到熔融焓分别为: $\Delta H_f(80/20) = 27.97 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $\Delta H_f(75/25) = 32.13 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $\Delta H_f(70/30) = 30.72 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $\Delta H_f(55/45) = 27.17 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $\Delta H_f(50/50) = 28.35 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。并结合XRD图谱可以看出,80/20 mol%、75/25 mol%和70/30 mol%的P(VDF-TrFE)膜结晶区以 $\beta$ 晶型为主,且结晶度较高。此外,P(VDF-TrFE)75/25 mol%膜具有较高的 $T_m$ 和熔融焓。

见图3(b),随着VDF含量的增加P(VDF-TrFE)膜的 $T_c$ 点向高温移动, $T_m$ 峰向低温移动。根据

Yagi 等<sup>[19-20]</sup>的解释,由于  $\beta$  相的增加,铁电相 Gibbs 自由能减少,进而会导致具有高含量 VDF 的 P(VDF-TrFE) 中  $T_c$  的升高,而高含量的 TrFE 引入 PVDF 引起的间断偶极子将使得顺电相的 Gibbs 自由能减少,  $T_m$  升高。如果 P(VDF-TrFE) 用于压电传感器,当服役温度高于  $T_c$  时, P(VDF-TrFE) 膜转化为顺电体,失去其铁电性和压电性。因此, VDF/

TrFE 摩尔比为 75/25 mol% 和 80/20 mol% 的 P(VDF-TrFE) 的膜  $T_c$  分别为 120 °C 和 135.7 °C, 并高于其它样品, 表明此两种膜有更宽的温度使用范围。

## 2.2 介电性能

图 4 给出了拉伸 PVDF 和 P(VDF-TrFE) 75/25 mol% 的相对介电常数  $\epsilon_r$  和介电损耗  $\tan\delta$  随温度的变化趋势。

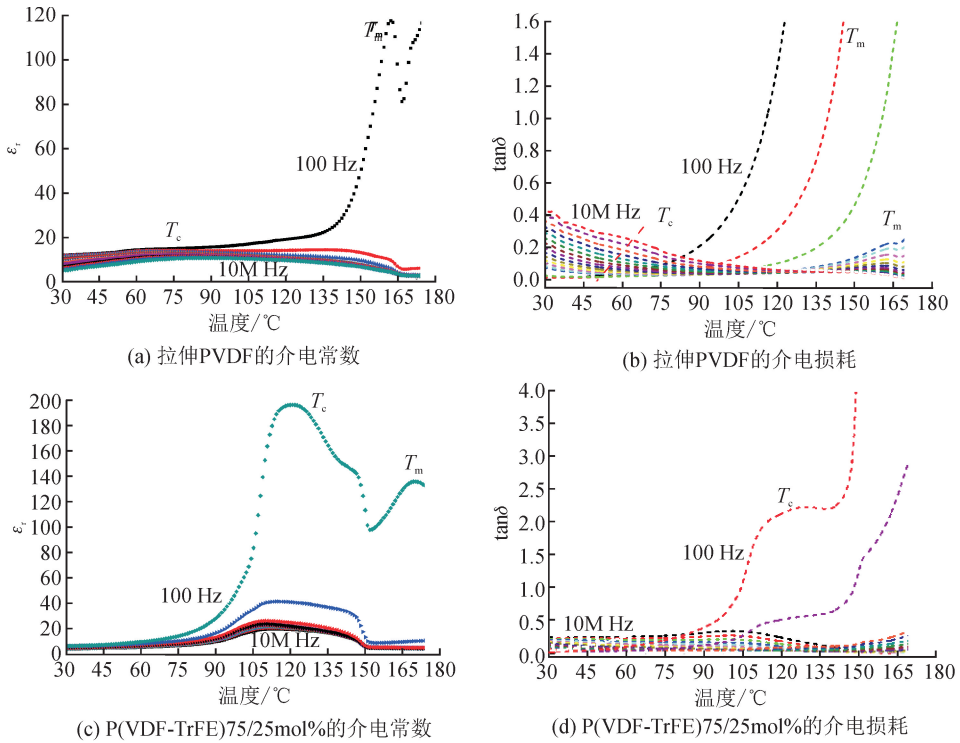


图 4 拉伸 PVDF 和 P(VDF-TrFE) 膜介电温谱图

Fig. 4 Dielectric constant-temperature patterns of stretched PVDF and P(VDF-TrFE) films

从图 4(a) 和 (c) 中可以看出, 所有膜的介电常数  $\epsilon_r$  随着频率从 100 Hz 到 10 MHz 不断减小, 这与偶极子在高温下的响应降低有关<sup>[21]</sup>。此外, 在温度低于 100 °C 时, PVDF 和 P(VDF-TrFE) 75/25 mol% 膜的  $\tan\delta$  随频率的增加而增加, 见图 4(b) 和 (d)。在高于 110 °C 时, 由于高温下偶极子的弛豫增加以及杂质离子和缺陷导致的导电损失增加, 损耗  $\tan\delta$  与温度的变化趋势相反并随频率增加, 因此拉伸 PVDF 和 P(VDF-TrFE) 75/25 mol% 膜在低频下  $\tan\delta$  大于高频测得结果<sup>[22]</sup>。介电温谱还可用于分析聚合物铁电相变性能, 见图 4(a), 拉伸 PVDF 的  $\epsilon_r$  在 60~80 °C 的温度范围内出现介电峰, 峰值温度从 100 Hz 到 10 MHz 随着频率逐渐升高, 此峰对应于铁电-顺电相变<sup>[23]</sup>。然而, 见图 4(c), P(VDF-TrFE) 膜的介电常数  $\epsilon_r$  在 120 °C 附近出现比拉伸 PVDF 强度更大、形态更窄的峰, 也对应于铁电-顺电相变(F-P 相变), 在  $\epsilon_r$  在 100 Hz 时达到 200。此外, 拉伸 PVDF 和 P(VDF-TrFE) 膜的  $\epsilon_r$  和  $\tan\delta$  在

高于 150 °C 后出现了其它峰, 该峰为样品熔融峰  $T_m$ , 与 DSC 图测得的结果一致。

## 2.3 铁电和压电性质

图 5(a) 和 (b) 分别为拉伸的 PVDF 和不同 P(VDF-TrFE) 膜在 200 MV·m<sup>-1</sup> 电场下的电滞回线。图 5(b) 表明, P(VDF-TrFE) 膜的电滞回线显示出典型铁电体的特征, 其中 P(VDF-TrFE) 80/20 mol% 膜的饱和极化值  $P_m$  和剩余极化值  $P_r$  最高, 分别达到了 15.1  $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  和 11.4  $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。此外 P(VDF-TrFE) 膜的  $P_m$  和  $P_r$  随着 VDF 含量的增加而增加。这是因为较多 TrFE 单体的引入会降低有效  $\beta$  相偶极子的体积, 进而使得  $\beta$  相结晶度下降。因此, P(VDF-TrFE) 80/20 mol% 膜的  $P_m$  高达 15.1  $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 而 P(VDF-TrFE) 50/50 mol% 仅为 9.6  $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 见表 1,  $P_r$  从 11.4  $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  降低至 4.1  $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

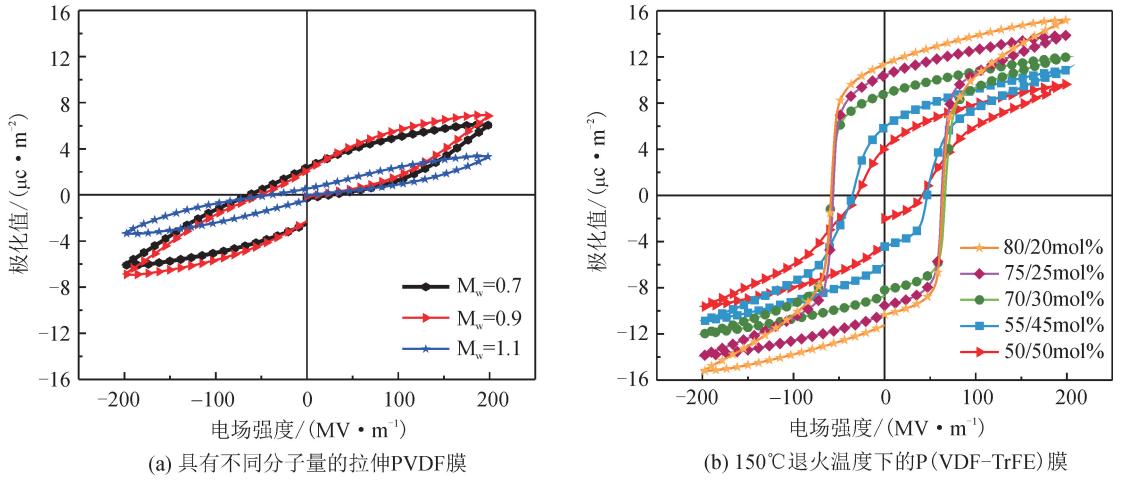


图5 拉伸PVDF和P(VDF-TrFE)膜的电滞回线

Fig. 5 D-E loops of stretched PVDF and different P(VDF-TrFE) films

表1 各种P(VDF-TrFE)和PVDF膜的介电、铁电性能和声发射参数

Tab.1 Crystal, dielectric, ferroelectric and acoustic emission parameters for various P(VDF-TrFE) and PVDF films

P(VDF-TrFE)/(mol%)	$T_m^\dagger/(^\circ\text{C})$	$T_c^\dagger/(^\circ\text{C})$	$P_m/(\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2})^\ddagger$	$P_r/(\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2})^\ddagger$	$\epsilon_r^\#$	幅值/mV
50/50	162.3	60.4	9.6	4.1	24.8	1.80
55/45	159.1	61.6	10.9	5.9	25.2	4.00
70/30	151.6	101.6	12.0	8.8	14.1	4.20
75/25	151.3	118.7	14.0	10.4	12.8	5.00
80/20	151.1	135.7	15.2	11.4	11.9	14.00
PVDF	160.9	—	6.8	2.1	24.8	1.70

<sup>†</sup>退火温度 150 °C; <sup>‡</sup>在电场强度 200 MV·m<sup>-1</sup>下; <sup>#</sup>在 40 °C、100 Hz 下

此外,图5(a)显示在拉伸PVDF膜中发生了 $\alpha$ 相到 $\beta$ 相的相变<sup>[24]</sup>,但在200 MV·m<sup>-1</sup>时不表现为铁电性,而是表现出弛豫铁电体的特性。这是因为拉伸得到的 $\beta$ 相晶区并非由大尺寸晶粒组成,而是由 $\beta$ 晶区构成<sup>[17]</sup>,晶格距离大于P(VDF-TrFE),而200 MV·m<sup>-1</sup>的电场不足以逆转由VDF的长直线分子链组成的大部分嵌段区域,所以拉伸的PVDF膜在200 MV·m<sup>-1</sup>以下的 $P_m$ 和 $P_r$ 远低于P(VDF-TrFE)。由此可以看出,低TrFE含量(20~30 mol%)的P(VDF-TrFE)的样品具有优异的铁电

性能,同时会有优异的压电和声发射接收性能。

利用铁电测试的设备对聚合物膜进行10次电极化之后,表2比较了不同VDF含量的P(VDF-TrFE)和拉伸PVDF膜随着极化电场的增加压电应变常数 $d_{33}$ 的变化。P(VDF-TrFE)和拉伸PVDF膜的 $d_{33}$ 随着极化电场的增加而增加。在150 MV·m<sup>-1</sup>电场下 $d_{33}$ 达到最高值,150 MV·m<sup>-1</sup>电场以上不再增加,因为此电场强度足以使晶体内大部分偶极子沿电场方向取向。在铁电性能较好的P(VDF-TrFE)80/20 mol%膜中, $d_{33}$ 最高达到-25 pC·N<sup>-1</sup>。

表2 拉伸PVDF和P(VDF-TrFE)膜极化10次后的压电应变常数 $d_{33}$ Tab.2 Piezoelectric coefficient  $d_{33}$  of stretched PVDF and P(VDF-TrFE) films polarized 10 times

P(VDF-TrFE)/ mol%	不同电场强度(mV·m <sup>-1</sup> )下的压电应变常数/(pC·N <sup>-1</sup> )						
	50	75	100	125	150	175	200
50/50	0	-1.5	-5.0	-12.5	-15.0	-16.0	-16.2
55/45	0	-1.8	-7.5	-14.1	-15.0	-16.0	-16.2
70/30	-1.5	-7.2	-18.2	-22.5	-22.5	-22.5	-22.5
75/25	-1.5	-13.8	-17.5	-22.5	-23.5	-23.2	-23.2
80/20	-2.2	-13.1	-18.2	-25.0	-25.0	-25.0	-25.0
拉伸PVDF	-1.5	-7.2	-10.0	-17.5	-18.2	-18.0	-18.0

## 2.4 P(VDF-TrFE)传感器的声发射特性

为探究 P(VDF-TrFE)和 PVDF 系列压电传感器的声发射接收性能,应充分考虑和厚度模型压电特性相关的两个关键参数,即压电应变常数  $d_{33}$  和压电电压常数  $g_{33}$ 。 $d_{33}$  是衡量压电晶体材料发射性能的重要参数,代表压电传感器根据力学产生振动机械波转换为电力的能力。 $d_{33}$  越大,压电膜作为发射源发射性能越好,发射灵敏度越高<sup>[22]</sup>。相反  $g_{33}$  对应于压电膜的接收性能,其也指从机械信号到压电传感器的电脉冲(电压或电荷)的转换能力,其值大,接收性能好,接收灵敏度越高。因此,为评估声发射接收性能,必须考虑压电材料的压电电压常数  $g_{33}$ ,式(2)给出了  $d_{33}$  和  $g_{33}$  的关系<sup>[25]</sup>。

$$g_{33} = d_{33} / \epsilon_{33} \quad (2)$$

在聚合物膜中, $\epsilon_{33}$  也表示为厚度方向的  $\epsilon_r$ ,不同压电膜的  $\epsilon_r$  (见表 1)。 $d_{33}$  是准静态参数,已在表 2

给出。此外如表 2 所示,P(VDF-TrFE) 80/20 mol%,75/25 mol% 和 70/30 mol% 膜具有较高的  $d_{33}$  值,分别为  $-25$ 、 $-24$  和  $-22 \text{ pC} \cdot \text{N}^{-1}$ 。然而,三种压电膜的  $\epsilon_r$  在  $40^\circ\text{C}$  和  $100 \text{ Hz}$  下分别为 11.9、12.8 和 14.1,随 VDF 含量减小呈增大的趋势。由式(2)可以得出,P(VDF-TrFE)膜压电电压常数  $g_{33}$  随 VDF 含量的减小而逐渐减小,P(VDF-TrFE) 80/20 mol% 膜具有较低的  $\epsilon_r$ ,为 11.9,会产生比其他样品更高的信号峰值幅度,见图 6(c)~(e) 信号波形图,P(VDF-TrFE) 80/20 mol% 膜具有最大的振幅值  $14 \text{ mV}$ ,明显高于其他样品。此外,见图 6(a)~(b),较低的  $d_{33}$  和较大的  $\epsilon_r$  对 P(VDF-TrFE) 55/45 mol% 和 50/50 mol% 膜的声发射接收性能有负面影响,它们声发射信号较弱。同样见图 6(f),拉伸的 PVDF 薄膜  $d_{33}$  小, $\epsilon_r$  较大,其信号峰值幅值仅为  $1.5 \text{ mV}$ 。

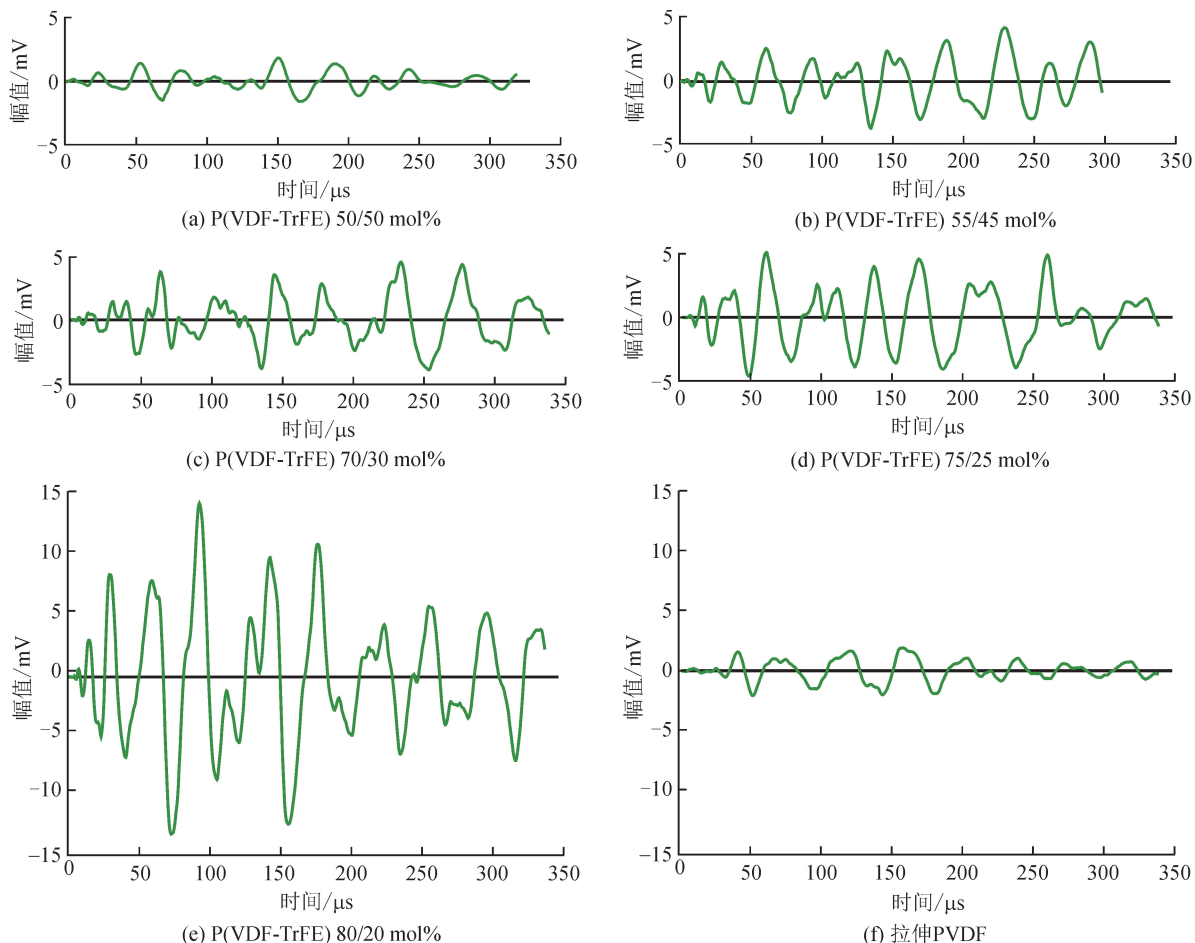


图 6 声发射信号时域波形图

Fig. 6 Temporal waveform diagrams of acoustic emission signals

## 3 结论

本文通过 XRD、DSC、介电和铁电等测试方法

研究对比了 VDF/TrFE 摩尔比不同的五组 P(VDF-TrFE)和拉伸 PVDF 聚合物在结晶、介电、铁电和压电性能方面的差异。发现 P(VDF-TrFE)聚

合物具有比拉伸 PVDF 更完美的  $\beta$  相,更有利于提升铁电和压电性能。特别是在 VDF 单体为 80 mol% 的 P(VDF-TrFE)膜中,200 MV  $\cdot$  m<sup>-1</sup> 电场下饱和极化值达到 15.2  $\mu$ C  $\cdot$  cm<sup>-2</sup>,剩余极化值达到 11.4  $\mu$ C  $\cdot$  cm<sup>-2</sup>,高于其他样品。在电场 125 MV  $\cdot$  m<sup>-1</sup> 极化之后,获得了较高的压电应变常数  $d_{33}$  (-25 pC  $\cdot$  N<sup>-1</sup>),同时 P(VDF-TrFE) 80/20 mol% 显示出相对较小的介电常数,更有利于提升其压电电压系数  $g_{33}$ 。因此,P(VDF-TrFE) 80/20 mol% 膜具有高的声发射传感器接收信号性能。此外,P(VDF-TrFE) 80/20 mol% 具有较高的  $T_c$  点 (135.7  $^{\circ}$ C),即铁电-顺电相变,意味着它比其它样品膜具有更宽的温度使用范围。综上表明,P(VDF-TrFE)压电膜具有对断铅信号的响应灵敏高和服役温度范围宽的特点,可以用于制备性能优异的声发射传感器。

#### 参考文献:

- [1] KAISER J. Untersuchungen über das auftreten gerauschen beim zugversuch [D]. München: Technische Hochschule, 1953.
- [2] MILLER R K. Nondestructive testing handbook: acoustic emission testing[M]. 2nd. Columbus OH: American Society for Nondestructive Testing, 1987: 74-76.
- [3] LI Chunyan, WU Peiming, LEE S, et al. Flexible dome and bump shape piezoelectric tactile sensors using PVDF-TrFE copolymer[J]. Journal of Microelectromechanical Systems, 2008, 17(2): 334-341.
- [4] SHIRINOV A V, SCHOMBURG W K. Pressure sensor from a PVDF film[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2008, 142(1): 48-55.
- [5] ZHANG Lin, SHAN Xiaobing, BASS P, et al. Process and microstructure to achieve ultra-high dielectric constant in ceramic-polymer composites[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 35763.
- [6] REN Xiaohu, FAN Huiqing, WANG Chao, et al. Wind energy harvester based on coaxial rotatory free-standing triboelectric nanogenerators for self-powered water splitting[J]. Nano Energy, 2018, 50: 562-570.
- [7] REN Xiaohu, FAN Huiqing, WANG Chao, et al. Magnetic force driven noncontact electromagnetic-triboelectric hybrid nanogenerator for scavenging biomechanical energy[J]. Nano Energy, 2017, 35: 233-241.
- [8] XU Meili, XIANG Lanyi, XU Ting, et al. Low-voltage operating flexible ferroelectric organic field-effect transistor nonvolatile memory with a vertical phase separation P(VDF-TrFE-CTFE)/PS dielectric[J]. Applied Physics Letters, 2017, 111(18): 183302.
- [9] AMEDURI B. From vinylidene fluoride (VDF) to the applications of VDF-containing polymers and copolymers: recent developments and future trends[J]. Chemical Reviews, 2009, 109(12): 6632-6686.
- [10] LOVINGER A J, JOHNSON G E, BAIR H E, et al. Structural, dielectric, and thermal investigation of the Curie transition in a tetrafluoroethylene copolymer of vinylidene fluoride[J]. Journal of Applied Physics, 1984, 56(9): 2412-2418.
- [11] RIBEIRO C, COSTA C M, CORREIA D M, et al. Electroactive poly(vinylidene fluoride)-based structures for advanced applications[J]. Nature Protocols, 2018, 13(4): 681-704.
- [12] 国世上. 电子辐照铁电共聚物 P(VDF-TrFE)及超声传感器的研究[D]. 武汉:武汉大学,2004. GUO Shishang. Study on electron irradiation ferroelectric copolymer P(VDF-TrFE) and ultrasonic sensor [D]. Wuhan: Wuhan University, 2004.
- [13] JEONG J S, SHUNG K K. Improved fabrication of focused single element P(VDF-TrFE) transducer for high frequency ultrasound applications[J]. Ultrasonics, 2013, 53(2): 455-458.
- [14] PARK C H, DUONG Q V, MOON Y J, et al. Enhanced thermo-electro-mechanical characteristics of purified P(VDF-TrFE) films for ultrasonic transducers [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2018, 279: 586-592.
- [15] 夏卫民,曹从军,邢俊红,等. 热处理方式对 P(VDF-co-TrFE)压电、介电及铁电性能的影响[J]. 西安理工大学学报,2012,28(2):173-177. XIA Weimin, CAO Congjun, XING Junhong, et al. Influence of thermal processing on piezoelectric, dielectric and ferroelectric properties of a poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) copolymers[J]. Journal of Xi'an University of Technology, 2012, 28(2): 173-177.
- [16] DAVIS G T, FURUKAWA T, LOVINGER A J, et al. Structural and dielectric investigation on the nature of the transition in a copolymer of vinylidene fluoride and trifluoroethylene(52/48 mol %)[J]. Macromolecules, 1981, 15(2): 329-333.
- [17] LIU Y, AZIGULI H, ZHANG B, et al. Ferroelectric polymers exhibiting behaviour reminiscent of a morphotropic phase boundary [J]. Nature, 2018, 562(7725): 96-100.
- [18] NAKAGAWA K, ISHIDA Y. Annealing effects in poly(vinylidene fluoride) as revealed by specific volume measurements, differential scanning calorimetry,



- and electron microscopy[J]. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, 1973, 11(11): 2153-2171.
- [19] YAGI T, TATEMOTO M. A fluorine-19 NMR study of the microstructure of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymers[J]. *Polymer Journal*, 1979, 11(6), 429-436.
- [20] YAGI T, TATEMOTO M, SAKO J. Transition behavior and dielectric properties in trifluoroethylene and vinylidene fluoride copolymers[J]. *Polymer Journal*, 1980, 12(4): 209-223.
- [21] SUN Qianqian, XIA Weimin, LIU Yang, et al. The dependence of acoustic emission performance on the crystal structures, dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of the P(VDF-TrFE) sensors[J]. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 2020, 67(5): 975-983.
- [22] ZHOU Zhenji, LI Jinglei, XIA Weimin, et al. Enhanced piezoelectric and acoustic performances of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) films for hydroacoustic applications[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(10): 5711-5722.
- [23] XIA Weimin, SUN Qianqian, XIN Junhong, et al. Comparisons of ferroelectric and dielectric behavior of polyvinylidene fluoride and polyvinylidene fluoride trifluoroethylene[C]//2019 IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF), Lausanne, Switzerland, 2019: 1-3.
- [24] 周振基,夏卫民,孙倩倩,等. 单向拉伸对 P(VDF-HFP)膜结晶相、介电和储能特性的影响[J]. *西安理工大学学报*, 2018, 34(2): 216-222.
- ZHOU Zhenji, XIA Weimin, SUN Qianqian, et al. Uniaxial-stretching induced crystal phase transition and its effect on dielectric and energy storage properties of the P(VDF-HFP) copolymer films[J]. *Journal of Xi'an University of Technology*, 2018, 34(2): 216-222.
- [25] OR S W, CHAN H L W, CHOY C L. P(VDF-TrFE) copolymer acoustic emission sensors[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2000, 80(3): 237-241.

(责任编辑 王绪迪)

(上接第 181 页)

- [9] DEB K, PRATAP A, AGARWAL S, et al. A fast and elitist multiobjective genetic algorithm: NSGA-II[J]. *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*, 2002, 6(2): 182-197.
- [10] DEB K, PRATAP A, AGARWAL S, et al. A fast elitist non-dominated sorting genetic algorithm for multi-objective optimization: NSGA-II [C]//International Conference on Parallel Problem Solving from Nature, 2000.
- [11] CHANG L C, CHANG F J. Multi-objective evolutionary algorithm for operating parallel reservoir system[J]. *Journal of Hydrology*, 2009, 377(1/2): 12-20.
- [12] 刘攀,郭生练,郭富强,等. 清江梯级水库群联合优化调度图研究[J]. *华中科技大学学报(自然科学版)*, 2008, 36(7): 63-66.
- LIU Pan, GUO Shenglian, GUO Fuqiang, et al. Derivation of the optimal operating curve rules for Qingjiang cascade reservoirs[J]. *Journal of Huazhong University of Science and Technology (Nature Science)*, 2008, 36(7): 63-66.
- [13] 吴恒卿,黄强,徐炜,等. 基于聚合模型的水库群引水与供水多目标优化调度[J]. *农业工程学报*, 2016, 32(1): 140-146.
- WU Hengqing, HUANG Qiang, XU Wei, et al. Multi-objective optimal operation for multi-reservoirs for water diversion and supply by using aggregation model[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2016, 32(1): 140-146.
- [14] GONG Wei, DUAN Qingyun, LI Jianduo, et al. Multiobjective adaptive surrogate modeling-based optimization for parameter estimation of large, complex geophysical models[J]. *Water Resources Research*, 2016, 52(3), 1984-2008.
- [15] ZHANG Jingwen, WANG Xu, LIU Pan, et al. Assessing the weighted multi-objective adaptive surrogate model optimization to derive large-scale reservoir operating rules with sensitivity analysis[J]. *Journal of Hydrology*, 2017, 544: 613-627.
- [16] 王学斌,畅建霞,孟雪姣,等. 基于改进 NSGA-II 的黄河下游水库多目标调度研究[J]. *水利学报*, 2017, 48(2): 135-145, 156.
- WANG Xuebin, CHANG Jianxia, MENG Xuejiao, et al. Research on multi-objective operation based on improved NSGA-II for the lower Yellow River[J]. *Journal of Hydraulic Engineering*, 2017, 48(2): 135-145, 156.

(责任编辑 王绪迪)