

压电高分子材料

欧阳萌 龚克成

(华南理工大学高分子系, 广州, 510641)

提要 本文介绍了有关压电性高分子材料研究的新进展及近几年来对于聚偏腈乙烯、聚酰胺、聚氯乙烯、聚磷腈等压电性的研究结果, 并就高分子偶极结构、结晶性等因素与其压电性的关系进行了讨论。

关键词 压电高分子, 偶极结构, 结晶性

1 前言

有研究证实, 几乎所有聚合物经极化后, 都会呈现一定程度的压电性^[1]。但是, 压电应变常数 d 值达到 10^{-12} C/N 数量级的聚合物从目前来看仍屈指可数^[2,3]。虽然压电聚合物的压电性不及大多数压电晶体、压电陶瓷, 但是其力学性能独特(如良好的柔韧性)、密度小、声阻抗低、介电常数小、介电强度高、去极化电场高及易于加工等特点使其不但在某些应用方面可与压电晶体、压电陶瓷竞争, 而且还拓展了压电材料的应用领域。在制造大面积薄膜状的、柔性的、形状复杂的压电元器件方面则更是脆性的压电晶体和压电陶瓷所不及的^[4~6]。研究还表明, 象聚合物的力学性能、介电性能一样, 其压电性也具有松弛的性质, 这就为研究聚合物微观结构及大分子运动提供了新的手段^[7]。近几年来在压电聚合物方面, 无论是基础性研究、应用性研究或是产品开发等都颇为活跃。压电聚合物已成功地用于制造各种用途的压电传感器和换能器, 如力敏传感器、微振动传感器、冲击波传感器、机器手敏感皮肤、麦克风、扬声器、超声换能器等等^[8]。

2 聚合物的偶极矩

研究表明, 非极性聚合物(如聚乙烯、聚苯乙烯)极化后, 压电常数低、稳定性及重复性差, 其压电性被认为是在加工和极化过程中注入聚合物内实电荷的不对称分布所引起的^[1]。只有强极性聚合物极化后, 才会显示出明显的压电性, 这说明聚合物的偶极矩对压电性的产生具有重要作用。一些典型的极性基团及相应的聚合物列于表1^[3]。

根据极性基团偶极子与大分子主链的连接关系, 可将聚合物分为3种类型^[9]。

A型聚合物 偶极子与主链方向一致或与主链刚性连接并与其平行。

B型聚合物 偶极子与主链刚性连接并与其垂直。

C型聚合物 偶极子与侧基相连并能自由旋转或独立于主链而运动。



欧阳萌 华南理工大学高分子材料系讲师。于1990年12月获华南理工大学工学博士学位。目前主要从事高分子材料能量转换功能及应用的研究, 发表研究论文近10篇。

A 型聚合物(如聚醚类)偶极子的取向被认为与大分子链的运动或大分子链末端距的变化相关。B 型聚合物(如聚偏氟乙烯)偶极子的取向被认为与大分子链段的运动相关。C 型聚合

表 1 典型的极性基团及相应的聚合物

极性基团	偶极矩 (Debye)	聚合物	化学结构
C—F	1.9	聚 氟 乙 烯 (PVF)	$\text{-(CH}_2\text{—CHF)}_n$
		聚偏氟乙烯 (PVDF)	$\text{-(CH}_2\text{—CF}_2\text{)}_n$
		聚三氟乙烯 (PF ₃ E)	$\text{-(CF}_2\text{—CFH)}_n$
		聚四氟乙烯 (PF ₄)	$\text{-(CH}_2\text{—CF}_2\text{)}_n$
		聚 氟 乙 烯 (PVC)	$\text{-(CH}_2\text{—CHCl)}_n$
C—Cl	2.1	聚偏氯乙烯 (PVDC)	$\text{-(CH}_2\text{—CCl}_2\text{)}_n$
		聚酰胺 (PA)	$\text{-(NH(CH}_2\text{)}_x\text{—CO)}_n$
$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{H} \\ \parallel \quad \\ \text{C—N} \end{array}$	3.7		$\text{-(NH(CH}_2\text{)}_x\text{—NH—CO—(CH}_2\text{)}_y\text{—CO)}_n$
		聚 丙 烯 腈 (PAN)	$\text{-(CH}_2\text{—CHCN)}_n$
C≡N	3.9		

物(如聚甲基丙烯酸甲酯)偶极子的取向则与侧基的运动相关。可独立于主链而运动。

3 结晶性聚合物的压电性

关于压电聚合物,至今研究得最为系统的还只限于聚偏氟乙烯及偏氟乙烯与其它氟代乙烯的共聚物,这可能是因为聚偏氟乙烯体系仍是到目前为止已发现的压电性最强的聚合物(参见表 2)^(10~12)。

关于聚偏氟乙烯的压电机理,说法颇多。但大致可分为两种理论。一种理论认为聚偏氟乙烯的压电性是源于极化过程中,由电极注入的实电荷被 β 晶相内部或表面上的陷阱所捕获。这种陷阱是在电场作用下形成的,而且给注入电荷以极其稳定的位置。另一种理论认为聚偏

表 2 几种聚合物的压电性

聚 合 物	d	g
	10^{-12}C/N	$10^{-3}\text{V} \cdot \text{m/N}$
聚(偏氟乙烯-三氟乙烯)	$d_{31}=49$	$g_{31}=140$
聚偏氟乙烯	$d_{31}=28$	$g_{31}=200$
尼龙 11	$d_{31}=6$	
聚氟乙烯	$d_{31}=1$	$g_{31}=20$
聚丙烯腈	$d_{31}=1$	
聚碳酸酯	$d_{31}=0.5$	
聚(偏腈乙烯-醋酸乙烯)	$d_{31}=7$	
聚(偏腈乙烯-苯乙烯)	$d_{31}=5$	
聚氯乙烯	$d_{31}=1$	
聚甲基丙烯酸甲酯	$d_{13}=0.43$	
聚乙烯(浇铸膜)	$d_{12}=0.007$	

* 同一聚合物由于制样和极化条件的不同,在不同文献中报道的压电常数会略有差异。

氟乙烯与压电晶体、压电陶瓷等类似,其压电性是起因于偶极子取向。 β 晶相的结构特点使其偶极矩最大而又有利于极化,但其居里温度仍是一个有争议的问题。压电性的聚偏氟乙烯已在不少高技术领域获得了应用⁽⁸⁾。

奇数的聚酰胺具有特殊的氢键结构和高偶极矩的酰胺基团,被认为是一种可能具有较强压电性的结晶性聚合物。1969 年, F. Kawai 曾经报道尼龙 11 压电常数 d_{31} 为 $0.5 \times 10^{-12}\text{C/N}$ 。1986 年, S. C. Mathur 在其博士论文中报道了他的研究结果,对尼龙 11,由熔体缓慢冷却的薄膜压电常数 d_{31} 为 $0.03 \times 10^{-12}\text{C/N}$ 。如果由熔体急冷淬火,则 d_{31} 增加到 $3.2 \times 10^{-12}\text{C/N}$ 。如果由熔体急冷淬火处理和拉伸取向,其 d_{31} 可增加到 $4.3 \times 10^{-12}\text{C/N}$ 。将尼龙 11 制成溶液,并加入增塑剂,再进行浇铸成膜,然后热压并急冷淬火,可使 d_{31} 值达到 $8.1 \times 10^{-12}\text{C/N}$ 。用类似的方法处理尼龙 7,其 d_{31} 值达到 $9.2 \times 10^{-12}\text{C/N}$ 。值得一提的是,奇数的聚酰胺的压电性随结晶度的下降而提高,与聚偏氟乙烯有所不同,这也说明聚合物的压电机理远非完善⁽³⁾。

聚丙烯腈含有高偶极矩的极性基团,但并未显示很强的压电性,这被认为是其过大的分子间作用力妨碍了偶极子的取向^[13]。

4 非晶性聚合物的压电性

早在 60 年代就已经注意到了一些非晶的(无定形)极性聚合物极化后,具有相对明显而且稳定的压电性。由于后来发现了聚偏氟乙烯的强压电性以及压电性与其 β 晶相含量成正比的关系,使得强压电性似乎只是与晶体性质联系在一起。但是,1980 年 S. Miyata 等人报道了偏腈乙烯 $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})_2]$ 与乙烯类单体的共聚物经同一拉伸和极化条件处理后,显示出与聚偏氟乙烯相当的压电性。偏腈乙烯的均聚物是不稳定的,易于水解,但与乙烯类单体共聚后却是稳定的。偏腈乙烯与醋酸乙烯酯共聚物的压电常数 d_{31} 为 $7 \times 10^{-12} \text{C/N}$,而与苯乙烯的共聚物,其 d_{31} 为 $5.2 \times 10^{-12} \text{C/N}$ 。偏腈乙烯与异丁烯、甲基丙烯酸甲酯的共聚物也显示了压电性,不过 d_{31} 值要小些。这些偏腈乙烯与乙烯类单体的共聚物有一个共同特征就是其不规则的构型使其无法结晶^[14]。偏腈乙烯与醋酸乙烯酯共聚物 $[\text{P}(\text{VDCN}/\text{VAc})]$ 最近已由日本的三菱油化公司作为压电高分子材料开发生产^[15]。

结晶性的聚丙烯腈压电常数 d_{31} 为 $1 \times 10^{-12} \text{C/N}$ 。如果将丙烯腈与 $\sim 7\%$ 的甲基丙烯酸甲酯共聚,形成非晶性的聚合物,其拉伸薄膜的压电常数 d_{31} 可提高到 $3 \times 10^{-12} \text{C/N}$,不过 d_{31} 会随时间而下降^[16]。

我们对聚氯乙烯的研究结果表明,极化聚氯乙烯薄膜的压电应变常数 d_{33} 值为 $2.1 \times 10^{-12} \text{C/N}$,压电电压常数 g_{33} 达到 $73.9 \times 10^{-3} \text{V} \cdot \text{m/N}$,与经典的压电材料石英晶体的压电性相当(见图 1)^[17]。

非晶性聚合物的极化条件,与结晶性聚合物比较,无太大差别,只是极化温度要设置在玻璃化转变温度附近。对于非晶性极性聚合物压电性的解释,类似于结晶性极性聚合物。一般也有两种说法,即“实电荷”理论和“偶极子取向”

理论。不同的只是非晶极性聚合物无论是实电

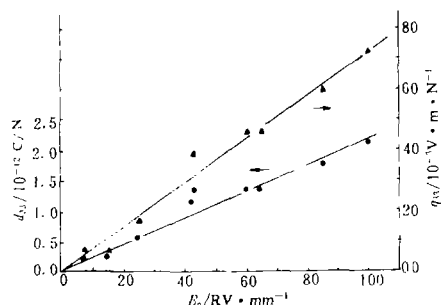


图 1 聚氯乙烯薄膜的压电常数 d_{33} 和 g_{33} 对极化电场 E_p 的依赖关系; $T_p = 80^\circ \text{C}$, $t_p = 30 \text{min}$

荷还是偶极子取向都被认为是一种非热力学平衡态,这是因为实电荷或偶极子取向的稳定是通过冻结而不是结晶来实现的,但动力学上是稳定的。现在看来,持“偶极子取向”观点的人似乎更多些,因为这一观点在指导寻找新的压电聚合物时比较成功。

表 3 A 型偶极结构的聚合物 *cis*-PI 与 PPPN 的压电常数实验值与理论值

试样	FE 含量 mol%	极化电场 kV/mm	$d_{31} \cdot 10^{-12} \text{C/N}$	
			实验值	理论值
PPPN-1	10	10	5.0 ± 2	930
PPPN-2	50	10	20 ± 10	930
<i>cis</i> -PI	—	0.35	0.05	0.47

* FE 含量:聚苯氧基磷腈中被氟代乙氧基置换的量。

例如,日本学者小高忠男研究了属于 A 型偶极结构的聚合物顺式聚异戊二烯(*cis*-PI)和聚磷腈橡胶(PPPN)。依据大分子链取向、大分子末端距与其偶极矩的关系进行极化处理,使既不是结晶态,又不是玻璃态,而是高弹态的聚磷腈橡胶获得了可观的压电性。公布的结果见表 3^[9]。这一结果在压电理论和应用上都极有意义。

5 参考文献

- 1 R Hayakawa. *Advances in Polymer Science*, 1973, 11: 1
- 2 A J Lovinger. *Science*, 1983, 220(4602): 1115
- 3 P E Dunn. *MRS Bulletin*, 1989, XIV(2): 22
- 4 J Jarzynski. *J. Appl. Phys.*, 1984, 55: 3243

(下转第 90 页)

- 1793
- 28 Burchard W, Kajiwara K. *Proc. Roy. Soc. London*, 1970, A316,185
- 29 Burchard W, *Macromolecules*, 1977, 10:919
- 30 Garg S K, Stivala S S. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1978, 16: 1419
- 31 Mattoussi H, et al. *Europhys. Lett*, 1986, 2(3): 233
- 32 Inoue T, et al. *Macromolecules*, 1971, 4:50
- 33 Dettenmaier M, Kausch H H. *Polymer*, 1980, 21:1232
- 34 Kausch H H, *Advance in Polymer Science*, 52/53, *Crazing in Polymers*, 1983
- 35 Steger T R, Nielsen L E. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1978, 16:613
- 36 Flory R G, Yoon D Y. *Macromolecules*, 1984, 17:862; *ibid*, 868
- 37 Strobl G R, Schneider M. J. *Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1980, 18:1343
- 38 莫志深, 张宏放等. *理学 X 射线衍射仪用户协会论文集*, 1990, 2: 16
- 39 Yu Xuehal, et al. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1985, 23:2319
- 40 Tyagi D, et al. *Polym. Eng. Sci*, 1986, 20:1371
- 41 Hashimoto T, et al. *Macromolecules*, 1980, 13:1237; *ibid*, 1660
- 42 Meier D, *Polym. Perprints*, 1974, 15: 171
- 43 Helfand E. *Macromolecules*, 1975, 8:552
- 44 Longworth R, Vanghan D J. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr*, 1968, 9: 525
- 45 Marx C L, Caulfield D F, Cooper S L. *Macromolecules*, 1973, 6:344
- 46 Cooper S L, et al. *Macromolecules*, 1988, 21: 998; *ibid*, 1990, 23: 525
- 47 Macknight W J, Taggart W P, Stein R S. *J. Polym. Sci., Part C*, 1974, 45:113
- 48 朱育平, 杨昌正等. *理学 X 射线衍射仪用户协会论文集*, 1988, 2: 70; *ibid*, 1991, 1:67

Application of Small Angle X - Ray Scattering in Polymer Science

Zhu Yuping

(Center of Materials, Analysis Nanjing University, Nanjing 210008)

Summary The theory of small angle X - ray scattering reviewed by the paper. Besides the theoretic consideration, the paper also introduced the applications of the technique in the polymer science including the area of polymer solutions, partially crystalline polymers, block polymers and ionomers etc.

Key words Small angle X - ray scattering, Mean square electron density fluctuation, Correlation function, Interfacial thickness

(上接第 107 页)

- 5 P H Brown. *Ferroelectrics*, 1984, 60:251
- 6 K Kimura. *IEEE Trans.*, 1985, su-32:566
- 7 C C Hsu. *Polym. Commun*, 1986, 27:105
- 8 Raymond. *Ferroelectrics*, 1987, 75(3)
- 9 小高忠男. *机能材料*, 1988, (11):5
- 10 B Daudin. *Ferroelectrics*, 1988, 81:1321
- 11 A J Radi. *Ferroelectrics*, 1987, 73:343
- 12 S J Yong. *Polym. J*, 1987, 19:769
- 13 A J Lorigner. *Macromolecules*, 1982, 15:323
- 14 Y Inoue. *Polym. Commun*, 1988, 29:105
- 15 机能材料. 1991, (2):64
- 16 H V Berlepsch. *Ferroelectrics*, 1988, 81:1317
- 17 欧阳萌. *应用科学学报*, 1992, 10(1)

Advances in Piezoelectric Polymer Research

Ouyang Meng, Gong Kecheng

(Department of Polymer Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

Summary The recent progress in piezoelectric polymer research is reviewed in this paper. The research results in recent years related to the piezoelectricity in poly(vinylidene cyanide), polyamine, poly(vinyl chloride) and polyphosphazenes are mainly introduced. The relation of piezoelectricity in polymers with their dipole structure and crystallinity is briefly discussed.

Key words Piezoelectric polymer, Dipole structure, Crystallinity