

## 有机高聚物的压电性

吴报铤 沈寿彭 吴林生 陈秉启

(中国科学院上海有机化学研究所)

1924年 Brain 曾提到各种绝缘体的压电性, 1956年 Fukada 开始研究了生物高分子如木材、羊毛、骨等的压电性。此后, 压电高分子的研究工作便逐渐推广到合成高聚物。首先提出高聚物驻极体中有压电效应的是 Adams。1969年 Kawai<sup>[1]</sup>发现单轴拉伸的聚偏氟乙烯有较大的压电性, 压电效应与压电晶体石英在同一数量级, 引起了人们对压电高聚物的兴趣。近年来国内外对聚偏氟乙烯及其共聚物薄膜的压电性、热释电性和铁电性进行了大量的研究工作。

### 一、高聚物的压电性和热释电性

当高聚物薄膜承受角频率 $\omega$ 的正弦规律变化的形变时, 在薄膜两面的电极上可以观察到相同频率的开路电压或短路电流, 这就称为薄膜的压电效应。当薄膜电极被短路并均匀加热, 使分子获得高活性, 在外电路中可以观察到电流时称为热释电效应。

生物大分子一般具有内在压电性, 它们属于面剪切型压电晶体, 自然的生长条件使微晶具有特定的取向, 木和骨都属于这一类的典型例子。

对于合成高聚物压电效应的兴趣是由聚偏氟乙烯引起的。Kawai 将拉伸到原长度五倍的聚偏氟乙烯薄膜在 90°C 时, 施加 300—500kV/cm 的电场强度进行极化, 保持一段时间后, 在维持原电场状态下使温度降至室温。这时, 薄膜显示出较大的压电效应, 要比石英的压电性强 3 至 5 倍。

聚偏氟乙烯除了呈现压电性之外还具有热释电性。一般驻极体在受热后, 其极化电荷将全部丧失, 但聚偏氟乙烯却具有  $0.1\mu\text{C}/\text{cm}^2$  的稳定电荷密度, 还显示出可逆的极化效应, 并可保持到几个加热循环之后, 类似于晶态热释电体。因此, 聚偏氟乙烯薄膜可用作热电探测器的元件。聚偏氟乙烯薄膜还具有非线性光学性质, 与铌酸锂之类的铁电单晶十分相似。

聚偏氟乙烯分子结构比较简单:  $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_n$ 。结晶性聚偏氟乙烯有两种晶型, 一种是极性晶型 I, 也称为  $\beta$  晶型, 另一种是反极性晶型 II, 也称为  $\alpha$  晶型。 $\alpha$  晶型为 TGTG' 型螺旋结构, 每个晶胞有两个链与四个单体单元, 晶胞的合成电矩平行于链轴方向。 $\beta$  晶型是 TTT 型平面锯齿结构, 每个晶胞有两个链与两个单体单元, 分子链沿拉伸方向平行排列,  $\text{CF}_2$  的偶极子与分子链成直角 (图 1), 其取向是无规的。

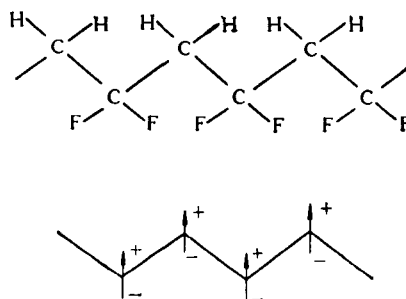


图 1 聚偏氟乙烯的  $\beta$  构型分子结构

$\alpha$  晶型的聚偏氟乙烯是由其熔体结晶而成。在一定温度下进行拉伸是改变  $\alpha$  晶型与  $\beta$  晶型相对数量的有效手段。一般以  $530\text{cm}^{-1}$  与

510cm<sup>-1</sup> 的红外光谱带的吸收强度之比作为  $\alpha$  晶型与  $\beta$  晶型相对数量的量度<sup>[2]</sup>。最近还有人报道<sup>[3]</sup> 利用电晕放电产生的高压电场来影响这种晶型转变。

Myrayama<sup>[4]</sup> 曾报道  $\beta$  晶型的试样的压电常数比  $\alpha$  晶型的要大 100 倍, Ohigashi<sup>[5]</sup> 则认为  $\alpha$  晶型的压电常数仅为  $\beta$  晶型的一半。可能在施加外电场时,  $\beta$  晶型中的偶极子与外电场互相平行, 产生一个稳定的极性晶型, 而显示较大的压电性。Kocharyan 和 Kawai 等发现聚甲基丙烯酸甲酯和聚氯乙烯经极化后, 虽有表面的稳定电荷, 但压电效应不大, 故压电效应还可能与高聚物的偶极矩有关<sup>[6]</sup>(图 2)。

Sussner 等<sup>[7]</sup> 将含有 90% 的  $\alpha$  晶型的聚偏氟乙烯进行极化, 也显示出压电性。在研究极化动力学时, Sussner 采用未经拉伸的  $\alpha$  晶型聚偏氟乙烯, 而 Myrayama 采用  $\beta$  晶型, 两者结果十分符合, 这似乎说明压电性与晶型无关。

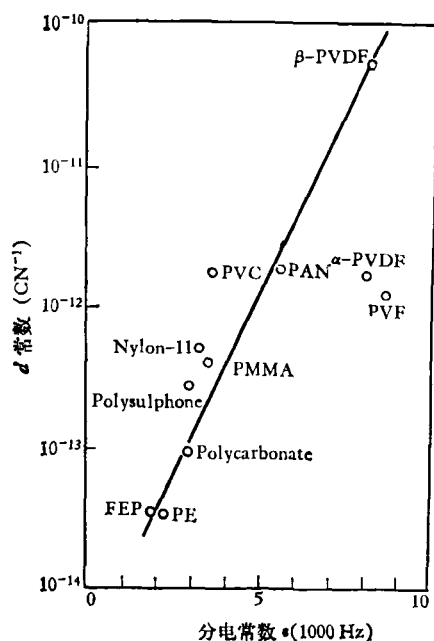


图 2 高聚物压电常数与介电常数的对应关系<sup>[6]</sup>  
 FEP 为全氟乙烯丙烯; PE 为聚乙烯; PC 为聚碳酸酯;  
 Polysulphone 为聚砜; PMMA 为聚甲基丙烯酸甲酯;  
 Nylon-11 为尼龙 11; PVC 为聚氯乙烯; PAN 为聚丙烯腈;  
 PVF 为聚氟乙烯; PVDF 为聚偏氟乙烯

Tamura 和 Kepler 等曾分别观察了极化前后的聚偏氟乙烯薄膜的红外和 X 射线衍射的图

物理

谱, 发现差别很小, 故认为压电性来源于偶极子的取向, 证据似还不足。但进行了将 X 射线衍射强度作为试样取向函数的研究之后, 说明驻极过程中使聚偏氟乙烯薄膜中晶态产生了转变。

Myrayama 等<sup>[8]</sup> 曾提出有关离子杂质迁移的机制, 即晶体内部或晶体表面的离子在有限距离内迁移, 将导致聚偏氟乙烯的极化, 故极化的发生需要一个较长的时间, 压电常数也逐渐增加。但 100°C 时聚偏氟乙烯中的离子电荷迁移率为 10<sup>-8</sup>cm<sup>2</sup>/V-sec, 若电场强度为 5 × 10<sup>5</sup>V/cm, 则一个离子电荷穿过 6μm 厚的薄膜只需 100 μs。此外 Sussner 还观察到慢驻极过程的活化能仅为 0.1eV, 故压电常数随极化时间逐渐增加并非表明离子杂质的漂移。Sussner 认为压电性的起因必须包括在金属-聚合物接触处发生的物理过程, 即电荷由电极注入<sup>[7]</sup>。空穴从带正电荷的金属电极注入, 然后被聚合物俘获造成了不均匀的极化。然而为什么只是空穴而不是电子注入到聚偏氟乙烯薄膜中去? 而又为什么只是聚偏氟乙烯能大量极化而别的聚合物却不能? 究竟是聚偏氟乙烯单体中的“氟侧”还是“氢侧”对着金属? 这在能量上是不可能相当的, 这些问题尚有待进一步研究。

Broadhurst 等<sup>[9]</sup> 曾提出了用于计算压电性及热释电性的模型。这一模型由晶体薄片的阵列构成, 具有晶片上排列的偶极子与晶体表面上的补偿空间电荷形成的净电矩。他们认为聚合物的压电效应主要产生于体积尺寸的变化, 而不是分子偶极矩的变化。

Kepler 等<sup>[10]</sup> 用 200ps 的激光脉冲将聚偏氟乙烯薄膜加热, 并测量了热电荷出现与时间的依赖关系。实验表明初级热释电性产生的电荷出现于试样开始加热的瞬间, 二次热释电性产生的电荷则与在更高温度下试样的松弛时间有关。初级热释电性是指在试样大小固定而温度变化时观察到的热释电性, 二次热释电性是在加热下, 试样大小改变时观察到的额外热释电性。Kepler 等认为初级热释电性不是聚偏氟乙烯热释电性的主要部份。他们还指出结晶度随

温度的可逆依赖性可能对热释电性有重要的影响。

## 二、压电高聚物的应用

压电高聚物可用于声电换能器,水声换能器,热电检测器,火焰检测传感器(火灾报警器),热电摄像管靶材,开关或存储器材料等;还可用于测量脉冲冲击力响应,脉冲激光束能量的分布。压电高聚物已成为一种新兴的,很有前途的功能材料。

1974年日本首先制得了聚偏氟乙烯声电换能器并作为商品出售。这种换能器的特点是结构简单,机械性能好,重量轻,音质好,失真小,特别适用于立体声耳机和扬声器。

压电薄膜耳机一般在薄膜下衬垫聚氨酯泡沫塑料,使压电薄膜略呈弯曲,借蒸发在膜上的金属导电层引出信号。这样做成的立体声耳机不需要偏压,频响平坦(图3),在高输入功率时也不会产生噪音,且灵敏度不受湿度变化的影响<sup>[11]</sup>。

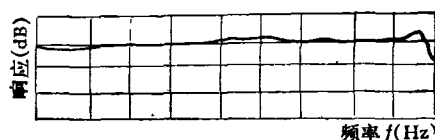


图3 SE-500型立体声耳机的频响曲线

日本先锋电子公司用聚偏氟乙烯压电薄膜生产了HPM-100和HPM-200型扬声器组合箱,灵敏度高而音质好。用厚度 $30\mu\text{m}$ ,直径 $10\text{mm}$ 聚偏氟乙烯薄膜制成的传声器,灵敏度为 $-74\text{dB}$ ( $0\text{dB} = 1\text{V}/\mu\text{bar}$ ),电容量约为 $700\text{pF}$ ,比静电型传声器约大两个数量级,信噪比也较高<sup>[12]</sup>。美国“微声”公司用聚偏氟乙烯压电薄膜生产了QDC-1型拾音器芯座。

聚偏氟乙烯压电薄膜可以应用于亚声频到微波超声的宽广频率范围内。Ohigashi曾报道纵向超声波的有效换能器和超声波光调制器均采用了聚偏氟乙烯压电薄膜,面积为 $15 \times 10\text{mm}^2$ ,工作频率达 $15.8\text{MHz}$ ,另用面积为 $10 \times 10\text{mm}^2$

的薄膜在水中,对 $6328\text{\AA}$ 的光波进行超声调制,都取得较好的结果。

Noriyoshi等<sup>[13]</sup>曾将一对面积为 $6 \times 9\text{cm}^2$ ,厚为 $30\mu\text{m}$ 的聚偏氟乙烯压电薄膜粘贴在铝制凹形同心共焦的表面上,组成共焦超声发射和检测系统,其中放置外径为 $15\text{mm}$ ,壁厚为 $1\text{mm}$ 的玻璃管,管内充水作为声场介质,超声发射和检测的频率范围为 $15\text{—}55\text{MHz}$ ,并可用于扫描声学显微镜中。

Alique等<sup>[14]</sup>采用双向拉伸薄膜,在 $1.3\text{K}$ 时获得了频率高达 $9360\text{MHz}$ 微波超声的发射和检测。超声波延迟器方面的应用也有报道。

近年来聚偏氟乙烯压电薄膜在水声换能器方面的应用也有不少研究。聚偏氟乙烯压电薄膜的特性阻抗( $3.5 \times 10^6\text{rayl}$ )与水的特性阻抗( $1.5 \times 10^6\text{rayl}$ )十分接近,因此有较好的声阻抗匹配。若使薄膜在厚度伸张模(TE)上谐振,则谐振频率很高。实验证明 $50\mu\text{m}$ 厚的薄膜的平坦响应可从 $0$ 到 $10\text{MHz}$ ,比一般陶瓷换能器的平坦响应带宽得多<sup>[15]</sup>。此外,聚偏氟乙烯压电薄膜的压电常数 $g_{33}$ 是很高的,所以能够制成很灵敏的水听器,灵敏度达 $-200\text{dB}/1\text{V}/\mu\text{Pa}$ <sup>[16]</sup>。

1973年Bloomfield利用撞击对聚偏氟乙烯薄膜产生的输出电脉冲来触发军械引信系统<sup>[17]</sup>。将 $30$ 层 $25\mu\text{m}$ 厚的聚偏氟乙烯压电薄膜叠层在 $10$ 吨左右的脉冲压力下(开关时间为 $10\mu\text{s}$ )能在 $4\Omega$ 的负载上得到 $0.32\text{mJ}$ 的电能量,可应用于炮弹引信。将叠层在静止弹道环境和不利弹道环境下进行测试时发现其输出信号相当平滑,即使撞击也不碎裂,这些都是PZT压电引信装置所不及的。

聚偏氟乙烯压电薄膜制成的开关元件可直接产生大于 $10\text{V}$ 的输出电压,其输出功率足以直接启动高阻抗逻辑电路和液晶显示器件,对袖珍装置很是有利。

此外,高聚物压电薄膜还出现类似晶态铁电体的滞后效应。图4表示聚偏氟乙烯压电薄膜的压电常数 $e_{31}^*$ 在不同偏压电场下的变化,它启发人们可以将它用作开关或储存器的材料。

Day等应用聚偏氟乙烯薄膜制成了红外探

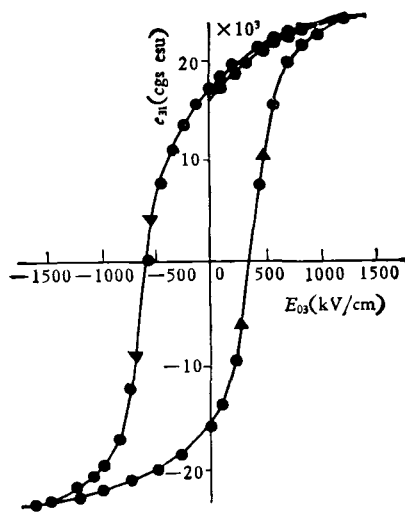


图4 压电常数  $e_{31}$  随偏压场强的变化

测器元件,特别适用于要求高检测度,宽频谱响应和大面积场合。在大部份场合下,检测器薄膜悬挂在空中,保持自由状态,典型探测器的大小是  $1\text{cm}^2$ ,但也有加工到  $64\text{cm}^2$  的。 $1\text{cm}^2$  面积的红外探测元件在  $4\text{Hz}$  的调制频率下,检测灵敏度  $D^* = 1 \times 10^9 \text{cmHz}^{1/2} \text{W}^{-1/2}$ 。由于聚偏氟乙烯薄膜对周围声音的干扰有响应,因此可将探测器进行密封包装,这样可使噪声忽略不计。利用上述探测仪的性能,还制成了辐射测量的仪器,其中最重要的是电校正热电辐射仪,还有激光和光发射二极管功率测量的辐射仪等。若在聚偏氟乙烯薄膜上蒸发 50 个单元的热电接收电极组成的检测列阵,对脉冲激光能量分布测量具有快速响应的特点,在短激光脉冲( $\sim 10\mu\text{s}$ )下,响应灵敏度可达  $100\text{nCJ}^{-1/2}$ 。

应用高分子薄膜还可作为火焰检测器,入侵者报警器和视野监视系统等<sup>[20]</sup>。聚偏氟乙烯

薄膜还可作为高分辨率和高响应的热电摄像管的靶面材料( $1\text{Hz}$  的调制光)。

高聚物压电材料还可用来制造抗噪声传声器,其灵敏度在  $-65\text{dB} \cdot \text{V}/\text{Nm}^{-2}$ 。在医学上,可用于心音、胎音、脉搏及血压测量等传感器。对送话器,材料应变测试仪,动态压力测量等方面的应用也有报道。

### 参 考 文 献

- [1] H. Kawai, *Jap. J. Appl. Phys.*, 8-7(1969), 975.
- [2] J. B. Lando, *J. Polym. Sci.*, A1-4(1966), 941.
- [3] P. D. Southgate, *Appl. Phys. Lett.*, 28-5(1976), 250.
- [4] N. Myrayama, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 13(1975), 1033.
- [5] H. Ohigashi, *J. Appl. Phys.*, 47-3(1976), 949.
- [6] N. Myrayama, *Ultrasonics*, 14-1(1976), 15.
- [7] H. Sussner, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 16-3(1978), 529.
- [8] N. Myrayama, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 13(1975), 929.
- [9] M. G. Broadhurst, *J. Appl. Phys.*, 49-10(1978), 4992.
- [10] R. G. Kepler, *J. Appl. Phys.*, 49-9(1978), 4918.
- [11] M. Tamura, *J. Audio Eng. Soc.*, 23-1(1975), 21.
- [12] M. Tamura, K. Ogasawara and T. Yoshimi, *Ferroelectrics*, 10(1976), 125.
- [13] C. Noriyoshi and S. Toshio, *Jap. J. Appl. Phys.*, 16(1977), 2259.
- [14] C. Alquie, J. Lewiner and C. Fridman, *Appl. Phys. Lett.*, 29(1976), 69.
- [15] B. Woodward, *Electrocomponent Sci. Technol.*, 15-3(1978), 149.
- [16] T. D. Sullivan and J. A. Powers, *J. Acoust. Soc. Am.*, 63(1978), 1396.
- [17] P. E. Bloomfield, AD-A024368, AD-A025987.
- [18] G. W. Day, C. A. Hamilton, R. L. Peterson, R. J. Phelan Jr. and L. O. Mullen, *Appl. Phys. Lett.*, 24(1974), 456.
- [19] J. G. Edwards, H. R. Gallantree and R. M. Quilliam, *J. Phys. E.*, 10(1977), 699.
- [20] W. R. Peters, AD-A032316/2GA.