



压电高聚物

上海科学技术文献出版社

前 言

近年来, 压电性与热电性作为高分子的新物理特性引起了人们的注意。许多国家都开展了高聚物压电材料的基础研究及应用研究, 并取得了很大进展。对压电性及热电性的基础研究有助于对高聚物微观结构的深入了解, 在应用方面的研究可使高聚物用作新的功能材料。

高分子压电性的早期研究始于生物物质, 后来则扩大到合成高聚物: 如聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯等, 由于压电性不高, 均无实用意义。1969年 Kawai 报道了聚偏氟乙烯具有强压电性, 它要比晶体石英强三至五倍, 此后, 许多学者以极大的兴趣对聚偏氟乙烯的压电性和热电性进行了研究。

对聚偏氟乙烯压电性的来源曾假设过三种不同的机制: (1) 由于聚偏氟乙烯 β 晶型中偶极子的取向; (2) 由离子杂质的迁移; (3) 由电极注入的电荷引起。但到目前为止, 对压电性真正的起因了解很少, 还需进行大量工作。

高聚物压电材料具有过去用脆性而昂贵的晶体所不能实现的新用途, 潜力很大。就以聚偏氟乙烯而言, 于1974年在日本已有声电换能器的商品, 它结构简单、重量轻、失真小、音质也好。又由于聚偏氟乙烯的特性阻抗与水很接近, 预期能做成很好的水声换能器。聚偏氟乙烯压电薄膜用作热电检测器也很理想, 检测度很高, 频谱响应也较宽。聚偏氟乙烯还有类似于晶态铁电体的滞后效应, 可试验用作开关或储存的新材料。

本译丛以聚偏氟乙烯压电材料为主选译了有关聚合物压电

性及热电性基础研究方面的文章(原文参考文献均从略), 包括对压电机制不同观点的探讨。介绍了压电性和热电性研究的新方法。同时也编译了有关聚偏氟乙烯压电材料应用方面的资料。限于译者的水平, 缺点错误在所难免, 希望读者提出宝贵意见。

吴报铎 沈寿彭 史观一 吴林生等

前 言

近年来, 压电性与热电性作为高分子的新物理特性引起了人们的注意。许多国家都开展了高聚物压电材料的基础研究及应用研究, 并取得了很大进展。对压电性及热电性的基础研究有助于对高聚物微观结构的深入了解, 在应用方面的研究可使高聚物用作新的功能材料。

高分子压电性的早期研究始于生物物质, 后来则扩大到合成高聚物: 如聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯等, 由于压电性不高, 均无实用意义。1969年 Kawai 报道了聚偏氟乙烯具有强压电性, 它要比晶体石英强三至五倍, 此后, 许多学者以极大的兴趣对聚偏氟乙烯的压电性和热电性进行了研究。

对聚偏氟乙烯压电性的来源曾假设过三种不同的机制: (1) 由于聚偏氟乙烯 β 晶型中偶极子的取向; (2) 由离子杂质的迁移; (3) 由电极注入的电荷引起。但到目前为止, 对压电性真正的起因了解很少, 还需进行大量工作。

高聚物压电材料具有过去用脆性而昂贵的晶体所不能实现的新用途, 潜力很大。就以聚偏氟乙烯而言, 于1974年在日本已有声电换能器的商品, 它结构简单、重量轻、失真小、音质也好。又由于聚偏氟乙烯的特性阻抗与水很接近, 预期能做成很好的水声换能器。聚偏氟乙烯压电薄膜用作热电检测器也很理想, 检测度很高, 频谱响应也较宽。聚偏氟乙烯还有类似于晶态铁电体的滞后效应, 可试验用作开关或储存的新材料。

本译丛以聚偏氟乙烯压电材料为主选译了有关聚合物压电

性及热电性基础研究方面的文章(原文参考文献均从略), 包括对压电机理不同观点的探讨。介绍了压电性和热电性研究的新方法。同时也编译了有关聚偏氟乙烯压电材料应用方面的资料。限于译者的水平, 缺点错误在所难免, 希望读者提出宝贵意见。

吴报铎 沈寿彭 史观一 吴林生等

TM22
3

目 录

1. 聚合物薄膜的压电性和其他有关性能(1)
 2. 有机聚合物的压电性(53)
 3. 聚偏氟乙烯中的持久极化——
 - I. 聚偏氟乙烯热驻极体的表面电荷与压电性.....(71)
 4. 聚偏氟乙烯中的持久极化——
 - II. 聚偏氟乙烯热驻极体的压电性(93)
 5. 聚合物中的压电效应与驻极体效应(110)
 6. 金属-聚合物界面对聚偏氟乙烯压电性的重要性.....(117)
 7. 聚偏氟乙烯中的热电性(137)
 8. 聚偏氟乙烯中的铁电性(156)
 9. 结晶聚合物的压电性和热电性(165)
 10. 尼龙 11 的热电性和压电性.....(193)
 11. 一种用介电加热来测定聚合物
薄膜热电系数的新方法(204)
 12. 聚偏氟乙烯压电薄膜的应用(207)
-

1. 聚合物薄膜的压电性和 其他有关性能

R. Hayakawa, Y. Wada

一、引 言

自 1880 年居里(J. 和 P. Curie)发现了某些不对称晶体(类似石英)的压电性以来, 各种晶体的压电性由于它对科学和技术的重要性都得到了广泛的研究(Cady, 1964; Mason, 1950)。关于聚合物压电性的早期著作出现于 Brain (1924 年)的论文中, 他研究过各种绝缘体(包括硬橡胶, 橡皮, 赛璐珞)的压电性。在 1965 年, Harris, Allison 和 Hauver 从实验上和理论上研究过塑料的冲击感应极化。

许多作者[Shamos 和 Lavine 1967; Fukada (1)和(2), 1968]广泛地研究了生物高分子的压电性, 如 Fukada (1956), Bazhenov (1961), Fukada, Date 和 Hara (1969)研究了木头, Fukada (1956)研究了丝, Martin (1951)研究了羊毛, Fukada 和 Yasuda (1957), Bassett (1965) 和 Lang (1966)研究了骨头, Fukada 和 Yasuda (1964)和 Athenstaedt (1970)研究了骨胶原, Fukada 和 Ueda (1970)研究了肌肉, Duchesne 等 (1960), Polonsky 等 (1960) 和 Ando, Fukada (1971)研究了 DNA 和 RNA。

本文中所叙述的关于压电性的发生原因在理论上的探讨和解释, 都可用于大体积的生物物质和聚合材料, 但本文中所讨论

的实验结果将限于合成聚合物薄膜，在这方面近来几年进行了大量的工作。

当聚合物薄膜以角频率 ω 随时间按正弦规律变形时，在薄膜两面电极间观察到相同频率的开路电压或是短路电流。这个现象就称为薄膜的压电现象。变形通常是沿着薄膜平面上一根轴的拉伸振动，有时是弯曲振动。

聚合物薄膜的压电性及其逆效应，即由于施加电压而产生的应变，已在浇铸薄膜、定向薄膜以及在静电场极化了的薄膜上观察到了。目前确信所有聚合物薄膜都多少显示压电性。

在各种聚合物中压电常数是很分散的，就定向的聚(γ -甲基 L-谷氨酸酯)薄膜而言，当与拉伸轴成 45° 方向拉伸时，其压电应变常数(d -常数)竟高达 10×10^{-8} 厘米克秒静电单位(Fukada, 1970)，它与 x 方向切割石英的 $d = 6.5 \times 10^{-8}$ 厘米克秒静电单位不相上下。另一方面，高密度聚乙烯的 d -常数却低到 8×10^{-10} 厘米克秒静电单位(Furukawa 等, 1968)。

定向聚合物薄膜压电性的各向异性在各种聚合物中差别相当大。定向多肽薄膜的压电效应当沿着与延伸轴成 45° 方向拉伸时为最大。相反，对滚拉的聚偏氟乙烯薄膜则是沿着延伸轴拉伸时，压电效应最为显著。

这些事实告诉我们在所有聚合物中聚合物薄膜压电性的起因是不相同的。本文将对聚合物薄膜的压电性进行概述与分类，并对迄今所得的结果作理论的说明。

聚合物薄膜的压电常数通常是与所加应变的频率有关，而压电常数用一个复数来表示。换句话说，在薄膜的两面的开路电压与所施加的应变不是同相的，而短路电流与应变率也不是同相的。在本文中用不可逆热力学和复合体系理论来分析讨论这种首先由Fukada等发现的效应。

正如理论中所指出的那样, 电致伸缩效应对聚合物薄膜的压电效应起着重要的作用。此外, 有关复电致伸缩常数随频率变化的知识揭示了聚合物松弛性质的一个新方面。本文将介绍在频率变化的情况下, 测定复电致伸缩常数的一个新方法, 并提出有关聚偏氟乙烯的一些结果。

当薄膜被短路并加热到使分子获得足够活动性的高温时, 在外电路中出现电流。这个现象称为热电效应, 或热刺激电流, 若薄膜在测量前用静电场极化, 则称之为去极化电流。热电性的传统定义是自发极化 P_s 与温度的依赖关系, 而热电常数定义为 $\partial P_s / \partial \theta$ ($\theta =$ 温度)。本文中这个术语的定义要比通常的更广。热电流是由薄膜中真正电荷的运动和/或极化电荷的运动而产生的。因为在某些情况下, 聚合物薄膜的压电性是由这两种电荷引起的, 因此压电性和热电性之间的关系是压电性来源的重要线索。

二、聚合物薄膜压电性的理论方面

1. 压电性和电致伸缩效应的基本关系

由均匀应变 S 导致的压电效应的基本方程式如下:

$$\begin{cases} D = 4\pi eS + \epsilon^s E \end{cases} \quad (1)$$

$$\begin{cases} T = G^E S - eE \end{cases} \quad (2)$$

式中 D 是电位移, E 是电场, T 是应力, e 是压电应力常数。 ϵ^s 是钳制介电常数以及 G^E 是短路弹性模量。这个效应也可用压电应变常数 d 来表示为:

$$\begin{cases} D = 4\pi dT + \epsilon^T E \end{cases} \quad (3)$$

$$\begin{cases} S = \frac{1}{G^E} T + dE \end{cases} \quad (4)$$

式中 ϵ^T 是自由介电常数。 d -常数和 e -常数的关系如下:

$$d = \frac{e}{GE}$$

压电效应可通过各种不同的方式表现出来。当薄膜在表面电极短路($E=0$)的情况下,以角频率 ω 振动时, D (即电极单位面积上的电荷)按相同的频率 ω 来变化,导致外电路内的电流。这时 $(\partial E/\partial S)_E$ 的值为 $4\pi e$ 。另一方面,如果实验条件为 $D=\text{常数}$,则 E (即两面电极的开路电压)按 ω 变化。这时 $(\partial E/\partial S)_D$ 的值为 $-4\pi e/\epsilon^S$ 。逆压电效应是通过施加按正弦规律变化的电压和观察所发生的相同频率的应力或应变而注意到的。

方程式(1)的张量形式(Tensor form)为:

$$D_i = 4\pi e_{iK} S_K + \epsilon_{ij}^S E_j \quad (6)$$

式中 $i, j=1, 2, 3$ 分别对 x, y 和 z 而言,而 $K=1, 2, \dots, 6$ 分别对双下标 xx, yy, zz, yz, zx, xy 而言。

压电常数 e_{iK} 是一个三度张量,当材料有对称中心时,它就成为零。但是,当应变为不均匀的情况时,一个高阶的压电性就与应变梯度成正比而出现(Kogan, 1964):

$$D_i = 4\pi \left(e_{iK} S_K + e'_{ijk} \frac{\partial S_K}{\partial r_j} \right) + \epsilon_{ij}^S E_j \quad (7)$$

式中 $r_j (j=1, 2, 3)$ 分别对 x, y 和 z 而言,高阶压电常数 e' 即使在材料有对称中心时也不等于零。因为 e' 是一个四度张量。当薄膜受弯以及有冲击波通过大体积样品传播时,应变梯度是存在的。

介电常数通常是应变的函数,

$$\epsilon^S = \epsilon_0^S + \frac{\partial \epsilon^S}{\partial S} S \quad (8)$$

我们称 $\partial \epsilon^S / \partial S$ 为电致伸缩常数(四度张量),并在下面用 K 表示。利用式(8)可把式(1)写成

$$D = 4\pi eS + \varepsilon_0^s E + KSE \quad (9)$$

在 $E=0$ 的情况下, S 随频率 ω 变化时, D 的变化仅由于压电效应而引起。当材料用直流电场 E_0 偏置时, 表观压电常数表示如下:

$$\tilde{e} = e + \frac{K}{4\pi} E_0 \quad (10)$$

在通常实验中, $E_0=0$, 只要使电感应与机械激发具有相同频率, 式(9)中 KSE 项则无足轻重。但是如以后第2和第4节中叙述的那样, 聚合物薄膜的压电常数有时是电致伸缩常数的函数, 它在压电效应的各向异性和松弛性质方面起重要作用。

即使对于具有高压电常数 ($d=10^{-7}$ cgsesu) 的聚 (γ -甲基-L谷氨酸盐), 机电偶合常数 K 定义为:

$$K = \left(\frac{4\pi G^E d^2}{\varepsilon^T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

其值约为 3.5%, 小于石英的 K 值 = 9.5%。在大部分聚合物薄膜中 ε^T 和 ε^s 的差以及 G^E 和开路弹性模量 G^D 的差是很小的。

2. 关于聚合物薄膜中压电性来源的绪言

正如大家公认的那样, 非极性晶体的压电性是由晶体中的内应变所引起的。内应变就是同晶格变形无关的原子位移。对不导电的并可能埋藏着电荷的聚合物薄膜, 其压电性的说明不仅考虑到晶格中的内应变, 而且也考虑到同整个体系的平均变形无关的电荷位移。

让我们来考虑薄膜中在 $x=\xi$ 处的一个原子, 电荷为 q (图1), 设想薄膜的其它原子形成一个连续体, 具有均匀的介电常数 ε , 当薄膜两面电极被短路时, 电极上的感应电荷 q_1 和 q_2 为:

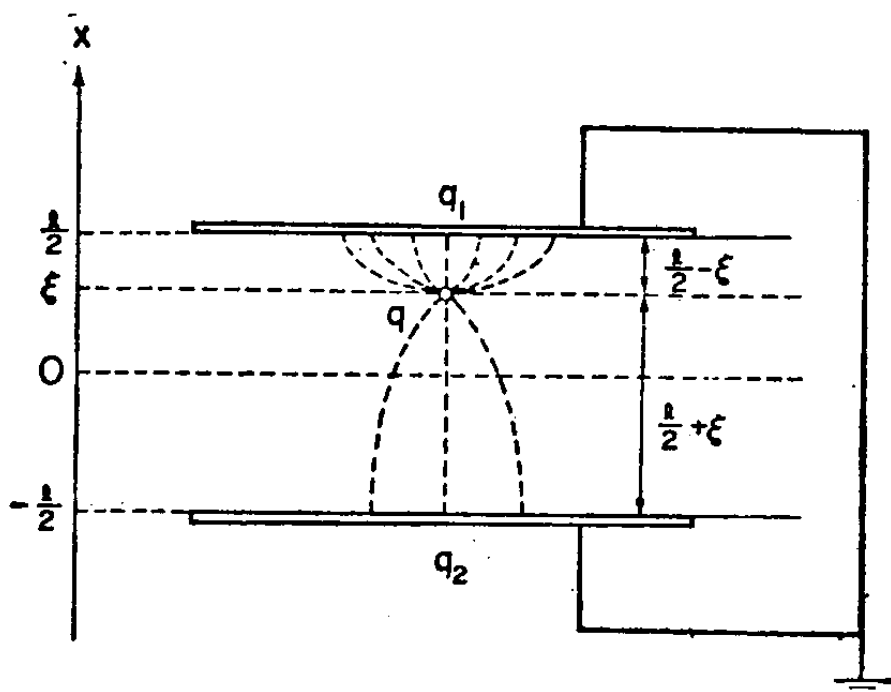


图1 薄膜中带电荷原子和电极上诱导电荷的图示

$$q_1 = -q \frac{C}{C_2}, \quad q_2 = -q \frac{C}{C_1}, \quad q = -(q_1 + q_2) \quad (12)$$

式中 C 是电极间的电容量。 C_1 是上电极与平面 $x = \xi$ 间的电容量。 C_2 是下电极和平面 $x = \xi$ 间的电容量。

当薄膜被施加应变时, 比值 C_1/C 和 C_2/C 随着变化, 而 q_1 和 q_2 按式(12)变化, 这种变化产生压电电流, $i = -dq_1/dt = dq_2/dt$ 。由于 C_1/C 与 $l/(l/2 - \xi)$ 成正比, 如果应变是均匀的, 并且 $l/(l/2 - \xi)$ 保持不变, 就没有压电性。发生压电性的两种可能性是: (A) 整个薄膜均匀地变形(例如薄膜的伸长), 但由于薄膜中的弹性不均匀性, 应变也是局部不均匀, (B) 薄膜不均匀地变形(例如薄膜的弯曲)。如我们用一个单独的晶体来代替聚合物薄膜, 则(A)的情况相当于内应变, (B)的情况相当于式(7)中由应变梯度引起的压电性。

必须注意到上述(A)的情况是假定材料具有弹性非均匀性而其介电性能是均匀的。如果我们假定电致伸缩常数是不均匀的, 则 C_1/C 随应变而变化, 保持 $l/(l/2 - \xi)$ 为常数, 并且就引起

了压电性的另一可能性;但在下面我们将不考虑这个复杂因素。

Hayakawa 和 Wada 按照上述思路对压电性已作了一般描述^[1](1971),并将在下节中进行叙述。

3. 聚合物薄膜中压电性的一般叙述

厚度为 l 的聚合物薄膜,假定在垂直于 x -轴(厚度方向)的平面中是均匀的,并且所有的量仅为 x 的函数(图 2)。电位移(x -方向的分量) D 与电场 E 和极化 P (都是 x -方向的分量)的关系如下:

$$D(x) = E(x) + 4\pi P(x) \quad (13)$$

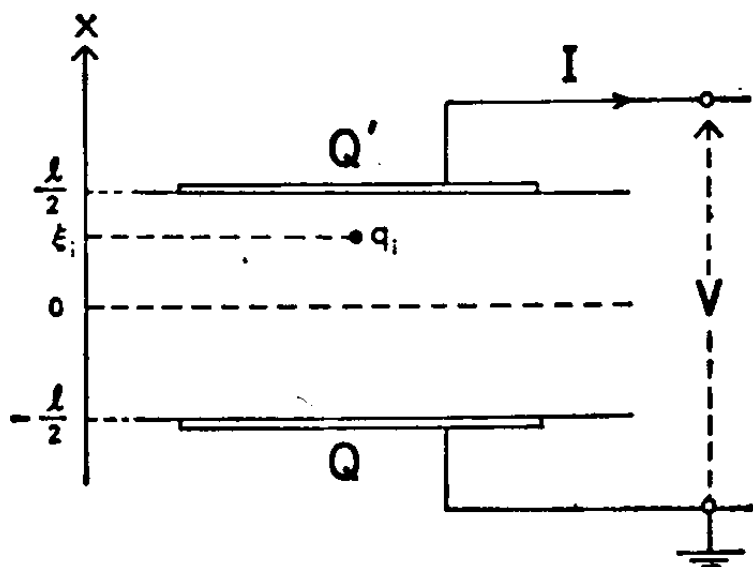


图 2 一个在薄膜中 $x = \xi_i$ 处的带电荷质点 q_i 和在电极上的真电荷 Q 和 Q'

当把薄膜看作是带电微粒的组合物时,

$$P(x) = \sum_i q_i \xi_i \quad (14)$$

式中 q_i 是在 ξ_i (微观坐标)处的第 i 个微粒子电荷, x 为包括足够大量微粒宏观点的坐标。在式(14)中,应对单位体积中的全部微粒求总和,但孤立的电荷,或是通常所说的真正电荷除外。

当施加一个电场 E 时, $\sum q_i \xi_i$ 的变化量与 E 成正比,通常表示为 $(\epsilon - 1)E/4\pi$, 式中 ϵ 是介电常数。当施加一个应变到薄

膜上去时, ξ_i 的变化及因此极化的变化, 分成两个分量: 1. 等于宏观位移和 2. 剩余位移。后者是内应变, 它引起了固有的压电性。内应变对 P 的效应用 eu 表示, 而 e 是固有的压电常数, u 是沿 x -轴的伸长应变, 所以 D 的位移可写成:

$$D(x) = \varepsilon(x)E(x) + 4\pi e(x)u(x) + 4\pi P_0(x) \quad (15)$$

式中 P_0 是极化度, 它不包括由于电场和固有压电性所引起的极化。必须着重指出, P_0 并不直接相当于自发极化 P_s , 因为由应变引起的 P_s 变化包括在 $4\pi eu$ 这一项中。

从 Maxwell 方程式

$$\frac{\partial D}{\partial x} = 4\pi [Q_{el}(x) + Q_t(x)] \quad (16)$$

式中 Q_t 是聚合物薄膜中真正电荷的密度, Q_{el} 是电极上的电荷密度, 后者利用 δ 函数来表示如下:

$$Q_{el}(x) = \frac{Q}{A} \delta(x + l/2) + \frac{Q'}{A} \delta(x - l/2) \quad (17)$$

式中 A 是电极面积, Q 和 Q' 分别为上下电极的总电荷。

从式(15), 上电极对下电极的电位 V 是:

$$\begin{aligned} V &= - \int_{-l/2}^{l/2} E(x) dx \\ &= - \int_{-l/2}^{l/2} \frac{D(x) - 4\pi P_0(x)}{\varepsilon(x)} dx + 4\pi \int_{-l/2}^{l/2} \frac{e(x)u(x)}{\varepsilon(x)} dx \end{aligned} \quad (18)$$

利用式(17)将式(16)积分成:

$$D(x) = \frac{4\pi Q}{A} + 4\pi \int_{-l/2}^x Q_t(x) dx \quad (19)$$

而利用由 P_0 引起的极化电荷 Q_P ($Q_P = -\partial P_0 / \partial x$), 以同宏观位移相似方式移动的总有效电荷是

$$Q(x) = Q_t(x) + Q_P(x) \quad (20)$$

将式(19)和(20)代入(18),我们可以得到

$$V = -\frac{4\pi Q}{A} \int_{-l/2}^{l/2} \frac{dx}{\varepsilon(x)} - 4\pi \int_{-l/2}^{l/2} \frac{dx}{\varepsilon(x)} \int_{-l/2}^x Q(x) dx + 4\pi \int_{-l/2}^{l/2} \frac{e(x)u(x)}{\varepsilon(x)} dx \quad (21)$$

假定介电常数和压电常数与应变的关系如下:

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon(x) &= \varepsilon_0 + \frac{\partial \varepsilon}{\partial u} u(x) = \varepsilon_0 + Ku(x), \quad K = \frac{\partial \varepsilon}{\partial u} \\ e(x) &= e_0 + \frac{\partial e}{\partial u} u(x) \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

式中 K 为电致伸缩常数。利用式(22)并假定 ε_0 , K , 和 e_0 与 x 无关, 式(21)就变换成下式:

$$V = -\frac{A_0(Q+Q_s)}{AC_0 \left[1 - \left(1 - \frac{K}{\varepsilon_0} \right) \frac{\delta l}{l_0} \right]} - \frac{4\pi \left(1 - \frac{K}{\varepsilon_0} \right)}{\varepsilon_0} \times \int_{-l_0/2}^{l_0/2} dx \left[u(x) - \frac{\delta l}{l_0} \right] \int_{-l_0/2}^x Q_0(x) dx + \frac{4\pi e_0}{\varepsilon_0} \delta l \quad (23)$$

式中 A_0 , l_0 和 $Q_0(x)$ 是在 $u=0$ 时的量, δl 等于 $l-l_0$, C_0 是在 $u=0$ 时的电容量 ($C_0 = \varepsilon_0 A_0 / 4\pi l_0$), Q_s 定义为

$$Q_s = \frac{A_0}{l_0} \int_{-l_0/2}^{l_0/2} dx \int_{-l_0/2}^x Q_0(x) dx \quad (24)$$

Q_s 是通过薄膜中应变为零时的电荷分布 Q_0 求得, 而式(24)可分解成两项如下:

$$Q_s = \frac{A_0}{2} \int_{-l_0/2}^{l_0/2} Q_0(x) dx - \frac{A_0}{l_0} \int_{-l_0/2}^{l_0/2} x Q_0(x) dx \quad (25)$$

式中右边第一项代表薄膜中总电荷的一半, 第二项为电荷的偶极矩除以 l_0 。

令式(23)中的 Q 为常数, 就得到薄膜的开路电压。在通常

实验中, 电极在实验前首先被短路 ($V=0$ 当 $u=0$ 和 $\delta l=0$ 时) 因此, $Q=-Q_s$ 所以开路电压是

$$V_{\text{open}} = \frac{4\pi \left(1 - \frac{K}{\varepsilon}\right)}{\varepsilon} \int_{-l/2}^{l/2} dx \left[u(x) - \frac{\delta l}{l} \right] \int_{-l/2}^x Q(x) dx + \frac{4\pi e_{\text{int}}}{\varepsilon} \delta l \quad (26)$$

在式(26)中, 为了简化将下标 0 省略, 并且 e_0 被 e_{int} 取代。在式(23)中, 对 $V=0$ 时, 令 $I_{\text{short}} = dQ/dt$, 则可得到短路电流。利用式(26)的 V_{open}

$$I_{\text{short}} = C \frac{dV_{\text{open}}}{dt} = - \frac{\left(1 - \frac{K}{\varepsilon}\right) A}{l} \int_{-l/2}^{l/2} dx \left[u(x) - \frac{i}{l} \right] \times \int_{-l/2}^x Q(x) dx + \frac{A e_{\text{int}}}{l} i \quad (27)$$

上述理论说明了聚合物薄膜压电性的来源可以分成四种情况: (A) 由于晶体中内应变而产生的固有压电性, (B) 由于同自发极化有关的应变所引起的固有压电性, (C) 由于同永久极化 P_0 无关的应变而产生的极化电荷 Q_P 所引起的压电性, (D) 来自埋藏于薄膜中的真正电荷 Q_t 的压电性, 必须着重指出的是对于 (C) 和 (D) 的情况, 在薄膜中必须存在不均匀应变

$$\Delta u = \left(u - \frac{\delta l}{l} \right)$$

当 $Q(x)$ 是 x 的奇函数时, Δu 中为 x 的偶函数的分量对压电性有贡献, 反之, 当 $Q(x)$ 是 x 的偶函数时, Δu 的奇数分量, 例如薄膜受弯, 对压电性是有效的。

图 3 表示 (C) 和 (D) 压电性的两种简单特殊情况。在图 3(a) 中, 薄膜内的电荷是均匀分布的, 当薄膜受弯时, 不均匀应变

$\Delta u = \left(u - \frac{\delta l}{l}\right)$ 对不带电的面 $x=0$ 是反对称的, 而开路电压与凸面的电荷具有相同的极性。在图 3(b) 中, 电荷分布是反对称的。例如当薄膜受拉伸时, 由于接近表面部分的变硬, 会产生对称的不均匀应变。在这种情况下可预期在正电荷的表面出现负极性。

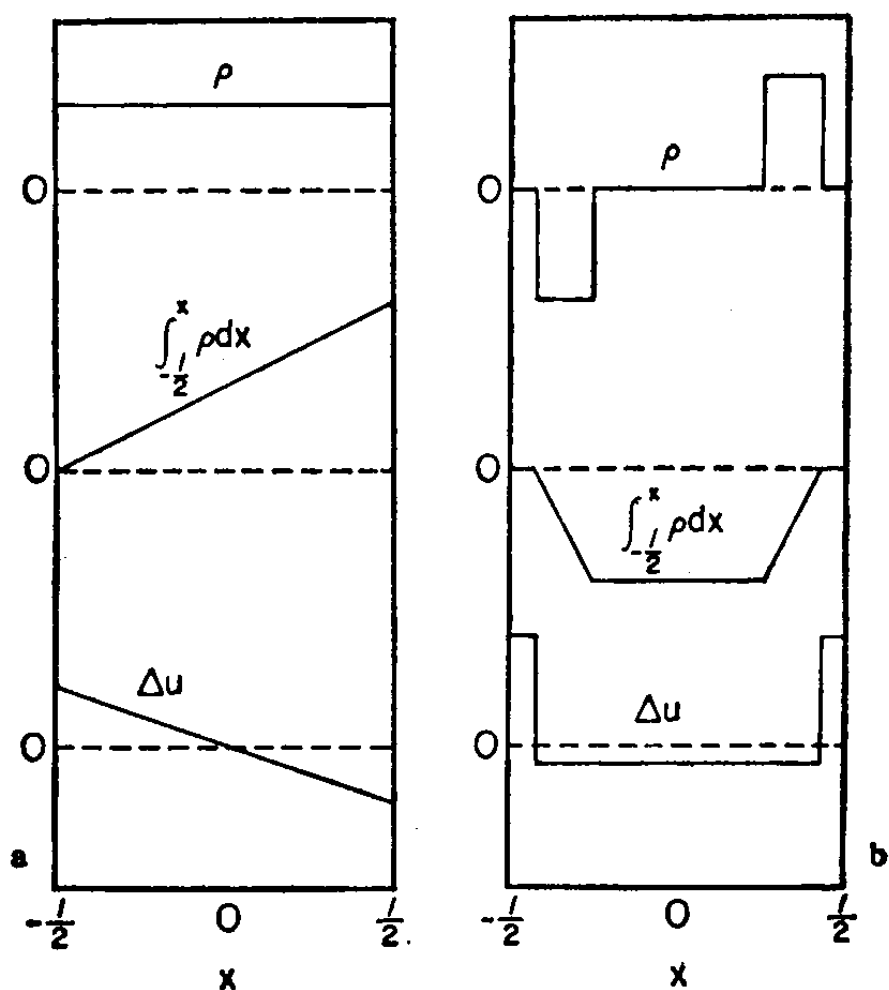


图 3 在薄膜中埋入电荷的分布和不均匀形变的两个例子
 a—电荷的均匀分布及薄膜的弯曲。b—接近表面的电荷反对称分布和
 不均匀形变的对称分布。

4. 压电常数

压电应力常数(e -常数)可定义为在每单位体积中由于单位应变所感应的极化: