

学校编码：10384

分类号_____密级_____

学号：19920090153652

UDC_____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

静电纺丝制备 PVDF 压电微/纳米纤维膜
及其诱变机制研究

Fabrication and Induction Mechanism of Piezoelectric
PVDF Micro/Nano-Fibrous Membranes by Electrospinning

雷廷平

指导教师姓名：孙道恒教授

专业名称：精密仪器及机械

论文提交日期：2012年11月

论文答辩时间：2012年12月

学位授予日期：2013年 月

答辩委员会主席：_____

评 阅 人：_____

2012年11月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为(**静电纺丝制备PVDF压电微/纳米纤维膜及其诱变机制研究**)课题的研究成果,获得(**孙道恒教授**)课题组经费或实验室的资助,在(**非硅微纳米系统制造技术研究所**)实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

() 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

() 2. 不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“ ”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。)

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

聚偏氟乙烯(Polyvinylidene fluoride, PVDF)是目前唯一获得广泛应用的柔性压电材料,也是迄今为止发现的压电性最高的聚合物材料。PVDF 至少存在五种晶相,即 α 、 β 、 γ 、 δ 和 ϵ 相,其中以 β 相的压电性能最好而引起人们的广泛关注。拉伸极化是获得 PVDF 压电薄膜的最基本工艺,但传统的冷拉伸高温强电场极化难以实现高含量 β 相,且存在工艺复杂、耗时、浪费资源等缺点,限制了其应用范围。静电纺丝是一个兼有机械拉伸和电极化一体化的技术,近年来已成为制备 PVDF 压电薄膜的研究热点。然而,要实现高性能 PVDF 压电薄膜的制备,必须解决静电纺丝的各项制备参数对 PVDF 膜的影响、其晶相变化规律及压电 β 相的诱变机制等一系列关键问题,因此,本文主要围绕这几个关键问题开展细致深入的研究工作:

系统考察了静电纺丝重要参数对纤维膜形貌及其晶相的影响,并采用 FTIR-XRD 融合技术分析了静电纺丝 PVDF 膜的晶相特征,成功实现了压电 β 和 γ 相的准确识别。发现纺丝溶液浓度、溶剂组分、供液速率对纤维膜形貌及其晶相的影响最大,且纤维膜的晶相与纤维形貌存在密切关系:纤维形貌越好,压电 β 相越显著。

基于 PVDF 膜红外吸收所遵循的朗伯—比尔定律(Lambert-Beer Law),借助 Gregorio 方程对静电纺丝纤维膜压电 β 相的含量, $F(\beta)$, 进行了比较分析。结果表明,最佳工艺条件下,标准(16 wt%)溶液在较大溶剂配比($V_{\text{NMP}}/V_{\text{acetone}}=2/8 \sim 6/4$)内均可以获得很高的 β 相, $F(\beta)$ 平均值达 95%以上,最大平均值达 98.6%。同时还揭示了纤维直径与 $F(\beta)$ 之间的特殊关系:同一溶液浓度下,供液速率越小,纤维直径越小, $F(\beta)$ 越大;同一供液速率下,溶液浓度越高,纤维直径虽然增大,但 $F(\beta)$ 并不随着减小。

观察和分析了静电纺丝过程中射流形态及沉积膜的结构特点,并结合离心纺丝纤维膜、旋涂膜及浇铸膜的微结构和晶相等特征,揭示了静电纺丝 PVDF 膜压电 β 相的诱变机制。发现同一溶液下,纯机械外力作用(无电场作用)的离心纺丝纤维膜也具有很高的 β 相含量, $F(\beta) \sim 94.9%$,而在旋涂膜和浇铸膜中则观察不到 β 相信息,从而证实了在静电纺丝过程中射流的有效拉伸是诱导压电 β 相形成的最根本原因。

测试了 PVDF 膜的压电性能,验证了静电纺丝过程中的强静电场具有一定的偶极取向作用。测试结果表明:在所有未极化的 PVDF 膜中,只有静电纺丝纤维膜表现出压电特性,且 β 相含量越高,压电响应越明显,而其他非静电纺丝 PVDF 膜则基本不显压电特性;经极化处理后, β 相 PVDF 纤维膜的压电性能可进一步提高,而 γ 相 PVDF 膜压电特性仍非常差。

关键词: 静电纺丝;聚偏氟乙烯;压电薄膜;晶相调控;光谱特性

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

Polyvinylidene fluoride (PVDF), the only widely used as flexible piezoelectric material, presents the highest piezoelectricity among all piezoelectric polymers. At least, five crystalline phases, i.e. α , β , γ , δ , and ε phases, are known to exist in PVDF. Among them, the β phase shows the best piezoelectric activity, which attracts people's interest. A process of stretching and the poling followed is thought to be the regular way to obtain the piezoelectric PVDF membranes. However, the traditional cold-drawing and high-temperature & strong electrical poling approach is difficult to achieve high-level β phase, and also complicated, time-consuming, resource-wasting, etc., which limits its application. Recent electrospinning technology has received great attention in fabricating piezoelectric PVDF membranes, because it combines stretching and electrical poling into single-step electrospinning process. In order to realize the preparation of high-performance piezoelectric PVDF membranes, the key issues, such as the influences of electrospinning parameters on the membranes and their crystalline phases, and the mechanism of electrospinning inducing piezoelectric β phase, should be addressed. This study concentrates on a few key issues the above and conducts some intensive works as follows:

The influences of key electrospinning parameters on electrospun PVDF membranes and their crystalline phases are systematically investigated. The method of Fourier Transformation Infrared (FTIR) in conjunction with X-Ray Diffraction (XRD) is adopted to analyse the membrane phases and the piezoelectric β and γ phases are successfully identified. The polymer solution concentration, solvent component and feeding rate are found to affect the fiber morphology and the phase greatly, and a close relationship is disclosed: the better the morphology is, the more remarkable the β phase becomes.

Based on Lambert-Beer Law for the absorption of PVDF FTIR spectra and according to Gregorio equation, the fraction of β phase, $F(\beta)$ is calculated and comparatively analyzed. Results show that the average $F(\beta)$ value up to 95 % and the

maximum 98.6% can be achieved at a solvent volume ratio of $V_{\text{NMP}}/V_{\text{acetone}}=2/8 \sim 6/4$ for the standard solution under the best processing parameters. A special relationship between the fiber diameter and $F(\beta)$ is revealed, i. e. $F(\beta)$ increases with decreasing diameter for reducing feeding rate when under the same concentration solutions; however, $F(\beta)$ does not decrease with diameter increased in those higher concentration solutions when at the same flow rate.

The electrospinning inducing β phase mechanism is revealed through the observation and analyses of the jet behaviors and the resultant fiber morphology during this process, and the investigations of the forcespun fibers, spin-coated films and solution-cast films. A high $F(\beta)$ of 94.9% is found in the forcespun fibers, (forcespinning with pure mechanical force but without electrical field), and no β phase is observed in both spin-coated and solution-cast samples. Therefore, it confirms that the effective stretching of the jet is the fundamental reason for β phase induced in electrospun samples.

The piezoelectric response of PVDF membranes is tested and the electric field during electrospinning is proved to play some role in orienting dipoles. Results show that only the electrospun fiber membranes show piezoelectricity among all unpoled PVDF samples, and the piezoelectric performance increases with increasing $F(\beta)$. After poling, the piezoelectricity of β -phase PVDF fiber samples is further improved; however, the γ -phase samples still show very poor piezoelectricity.

Keywords: electrospinning, polyvinylidene fluoride (PVDF), piezoelectric membrane, crystalline phase control, spectroscopic property

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪 论	1
1.1 聚合物压电薄膜	1
1.1.1 压电聚合物.....	1
1.1.2 聚合物薄膜制备技术.....	3
1.1.3 聚合物压电薄膜的发展趋势.....	7
1.2 PVDF 压电薄膜.....	9
1.3 静电纺丝 PVDF 薄膜压电相调控研究.....	14
1.3.1 静电纺丝技术.....	14
1.3.2 静电纺丝 PVDF 结构相变研究	16
1.4 研究目标及主要研究内容	21
第二章 PVDF 膜制备及其性能表征	23
2.1 静电纺丝 PVDF 膜.....	23
2.1.1 纤维随机排列式.....	23
2.1.2 纤维定向排列式.....	25
2.2 非静电纺丝 PVDF 膜.....	26
2.2.1 离心纺丝纤维膜.....	26
2.2.2 旋涂膜.....	26
2.2.3 浇铸膜.....	27
2.3 实验仪器及材料	28
2.3.1 主要实验仪器.....	28
2.3.2 实验材料.....	29
2.4 PVDF 膜性能表征.....	30
2.5 本章小结	32

第三章 静电纺丝 PVDF 膜及其晶相变化规律	33
3.1 静电纺丝实验参数设计	33
3.2 静电纺丝纤维形态研究	35
3.2.1 纺丝溶液对纤维形态的影响.....	35
3.2.2 工艺参数对纤维形态的影响.....	39
3.2.3 环境参数对纤维形态的影响.....	45
3.3 静电纺丝 PVDF 膜的晶相研究.....	45
3.3.1 PVDF 的光谱介绍	45
3.3.2 静电纺丝膜的 FTIR 测定	48
3.3.3 静电纺丝膜的 XRD 测定	57
3.3.4 FTIR-XRD 融合分析结果	61
3.4 静电纺丝 PVDF 膜的晶相变化规律.....	62
3.5 本章小结	64
第四章 静电纺丝诱变压电相机制探讨	65
4.1 现存的几种理论解释	65
4.2 机械拉伸、溶液结晶对 PVDF 膜晶相的影响.....	70
4.2.1 离心纺丝纤维膜的晶相特征.....	70
4.2.2 旋涂膜的晶相特征.....	72
4.2.3 浇铸膜的晶相特征.....	76
4.2.4 本节讨论与总结.....	77
4.3 射流拉伸与压电相诱变关系	78
4.3.1 静电纺丝过程的射流行为.....	78
4.3.2 射流的有效拉伸诱变机制.....	81
4.4 本章小结	86
第五章 PVDF 膜的压电性能测试	88
5.1 PVDF 压电薄膜的工作原理.....	88
5.1.1 压电原理与压电方程.....	88
5.1.2 工作模式与等效电路.....	92

5.2 PVDF 薄膜的压电测试介绍	93
5.2.1 动态气压测试系统.....	93
5.2.2 压电敏感膜的制作.....	94
5.3 PVDF 膜压电性能检测	96
5.3.1 静电纺丝 PVDF 膜的输出响应	96
5.3.2 非静电纺丝 PVDF 膜的输出响应	101
5.3.3 本节讨论与总结.....	102
5.4 本章小结	103
第六章 结论与展望	105
6.1 工作总结	105
6.2 前景展望	106
参考文献	108
攻读博士学位期间所发表的学术论文	124
致 谢	126

TABLE OF CONTENTS

ABSTRACT.....	III
CHAPTER I INTRODUCTION	1
1.1 Piezoelectric Polymeric Membranes	1
1.1.1 Piezoelectric Polymers.....	1
1.1.2 Techniques for Preparing Polymeric Membranes.....	3
1.1.3 Trends of Piezoelectric Polymer Membrane Development	7
1.2 Piezoelectric PVDF Membranes	9
1.3 Piezoelectric Phase Control in Electrospun PVDF Membranes.....	14
1.3.1 Electrospinning Technique.....	14
1.3.2 Polymorphic Phase Transformed during Electrospinning PVDF	16
1.4 Research Objectives and Main Works	21
CHAPETER II PREPARATIONS AND CHARATERIZATIONS	
OF PVDF MEMBRANES	23
2.1 Electrospun PVDF Membranes	23
2.1.1 Fibers in Random Distribution.....	23
2.1.2 Fibers in Aligned Arrangement.....	25
2.2 Non-electrospun PVDF Membranes	26
2.2.1 Force-spun Fiber Membranes	26
2.2.2 Spin-coated Films	26
2.2.3 Solution-cast Films	27
2.3 Experimental Equipment and Materials	28
2.3.1 Main Instruments	28
2.3.2 Materials	29
2.4 Characterizations of PVDF Membranes.....	30
2.5 Concluding Remarks	32

CHAPTER III ELECTROSPUN PVDF MEMBRANES AND VARIATIONS OF CRYSTALLINE PHASE THEREOF	33
3.1 Electrospinning Parameter Designs	33
3.2 Morphologies of Electrospun Fibers	35
3.2.1 Influence of Polymer Solution Parameters	35
3.2.2 Influence of Processing Conditions	39
3.2.3 Ambient Parameters	45
3.3 Crystalline Phases in Electrospun PVDF Membranes	45
3.3.1 Introduction to PVDF Spectra	45
3.3.2 FTIR Study of Electrospun PVDF Membranes	48
3.3.3 XRD Study of Electrospun PVDF Membranes	57
3.3.4 Results of FTIR-XRD Intergrated Analyses	61
3.4 Crystalline Phase Variation Rules in Electrospun PVDF Membranes ..	62
3.5 Concluding Remarks	64
CHAPTER IV DISCUSSION OF PIEZOELECTRIC PHASE INDUCED IN ELECTROSPUN PVDF FIBER MEMBRANES	65
4.1 Existing Theoretical Explanations.....	65
4.2 Influences of Mechanical Stretching and Solution Crystallization on Crystalline Phases of PVDF Membranes.....	70
4.2.1 Crystalline Phases of Forcespun PVDF Fiber Membranes.....	70
4.2.2 Crystalline Phases of Spin-coated Films.....	72
4.2.3 Crystalline Phases of Solution-cast Films.....	76
4.2.4 Discussion and Summary.....	77
4.3 Relationship between Jet Stretching and Piezoelectric β-phase Induced during Electrospinning Process	78
4.3.1 Jet Behaviors during Electrospinning Process.....	78
4.3.2 Induction Mechanism of Effective Jet Stretching.....	81
4.4 Concluding Remarks	86

CHAPTER V PIEZOELECTRICITY MEASUREMENT OF PVDF MEMBRANES	88
5.1 Working Principles of Piezoelectric PVDF Membranes.....	88
5.1.1 Fundamentals & Equation of Piezoelectricity	88
5.1.2 Working Modes and Equivalent Circuit.....	92
5.2 Introduction to Piezoelectricity Measurement of PVDF Membranes.....	93
5.2.1 Pressure Dynamic Measurement System.....	93
5.2.2 Fabrication of Piezoelectric Sensitive Membranes.....	94
5.3 Piezoelectricity Measurement of PVDF Membranes.....	96
5.3.1 Piezoelectricity of Electrospun PVDF Membranes.....	96
5.3.2 Piezoelectricity of Non-electrospun PVDF Membranes.....	101
5.3.3 Discussion and Summary.....	102
5.4 Concluding Remarks	103
CHAPTER VI CONCLUSIONS & PROSPECTS	105
6.1 Summary of Works and Findings.....	105
6.2 Future Prospects	106
REFERENCES.....	108
PUBLICATIONS	124
ACKNOWLEDGMENTS	126

第一章 绪论

压电俘能器,是一种可将周围环境的机械振动或噪声直接转化为电能能量收集器。它克服了传统电池的诸多弊端,具有结构简单、不发热、无电磁波干扰、无污染、易集成化、易加工制作等诸多优点^[1-2],在信息技术、智能器件、生物医学、生态环境及能源资源等方面都有潜在的应用^[3-5]。在整个压电俘能系统中,压电材料具有非常重要的地位,它是压电振动能量转换的核心功能材料,是制备高性能压电俘能器的关键。自20世纪70年代起,人们就已确信几乎所有聚合物薄膜多少都显示压电性,聚合物压电薄膜也因此柔性压电俘能系统等微能量供电领域中获得了广泛的研究^[5-14]。

1.1 聚合物压电薄膜

1.1.1 压电聚合物

压电现象的发现至今已有 100 多年的历史。1880 年,法国物理学家 P. Curie 和 J. Curie 兄弟发现,在某些晶体的特定方向上施加压力或拉力,晶体的一些对应表面上会出现正负束缚电荷,电荷量与施加作用力成比例,这一现象称为“压电效应”。此后,人们相继在无机物和有机物范围内发现了大量的具有不同程度压电性的天然的及人工制造的压电晶体、压电陶瓷、压电聚合物以及基于聚合物的压电复合材料。其中,压电聚合物因具有密度低、柔性好、阻抗低、匹配性好和加工方便等优点,在能源环境、生物医学、智能器件、化工及国防等^[15-18]领域都有广泛的应用,引起众多研究人员的极大兴趣。

对聚合物压电性的研究最早可追溯到 20 世纪 20 年代,K. Brain^[19]研究了包括硬橡胶、橡皮、赛璐珞等电介质材料的压电性,发现这些材料在电场冷却下可以产生微弱的压电性。1965 年,P. Harris, F. E. Allison, G. Hauver 等人从实验上和理论上研究了塑料的冲击感应极化^[20-22]。随后,许多研究者对生物高分子压电性进行广泛的研究,他们发现木头、丝、骨头、肌肉等^[23-28],以及 DNA 和 RNA^[29]均呈现出一定的压电性,但压电性不高,均无实用意义。不过,关于生物高分子压电性的研究一直进行着。因为人们相信生物高分子压电性作为一

种机械刺激与人体骨骼的生长机制有关，他们希望此项研究有助于发现控制或促进骨骼生长的方法。

1969 年，压电聚合物研究获得历史性突破。H. Kawai^[30]发现，经单轴拉伸并在高温强电场下极化的聚偏氟乙烯(PVDF)薄膜具有合成高分子材料中最强的压电效应 并具备工业应用价值。1971 年 K. Nakamura 等进一步发现了 PVDF 的热释电效应和电致伸缩效应^[31]。80 年代初，Y. Higashihata 等人制备出偏氟乙烯与三氟乙烯 P(VDF-TrFE)压电共聚物，偏氟乙烯与四氟乙烯 P(VDF-TeFE)压电共聚物^[32-34]。此后，PVDF 及其共聚物获得了广泛的研究。直到近年来，另外三种聚合物：奇数尼龙^[35-36]、亚乙烯基二氰(VDCN)共聚物^[37-38]及芳香族和脂肪族聚脲^[39-40]也被发现具有与 PVDF 家族类似强度的压电活性，但由于这些发展中的材料只有在高温下才具有优异的压电特性，至今还没有用于实际生产中。到目前为止，PVDF 及其共聚物仍是压电聚合物材料的最新领域，也是目前唯一能够进行商业化生产的压电聚合物材料。典型的几种半结晶聚合物的压电性能如表 1-1 所示。

经过将近 50 年的探索，人们发现自然界物质中存在 32 种结晶点群中仅有 20 种非对称中心的晶体才表现出压电性，其中有 10 类是极性晶体，具有强压电性。这些具有强压电性的聚合物材料都共同具有以下 4 个特点：1) 聚合物材料中存在分子偶极，偶极矩越大，偶极子的浓度越高，压电效应越好；2) 通过极化、拉伸、电子束辐照等途径，可提高偶极子的有序排列，排列的有序度越高，压电效应越好；3) 在晶态或半晶态的聚合物材料中取向的偶极子可以被低温冻结或者被空间电荷场所束缚，定向偶极子的温度性越好，压电效应越好；4) 聚合物材料受到机械应力作用时发生应变，应变越大，压电效应越好。

然而，人们也发现非极性聚合物材料中同样可以呈现微弱的压电效应。他们认为只要存在不均匀分布的空间电荷，聚合物材料都可能表现出一定的甚至比较明显的压电效应。从实用角度考虑，可将压电聚合物材料以分为以下 5 类：

- (1) 压电塑料：聚偏氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚氯乙烯(PVC)；
- (2) 压电橡胶：压电硅橡胶、氟橡胶；
- (3) 压电树脂：尼龙-11、尼龙-7、聚丙烯树脂、聚碳酸酯；
- (4) 压电高聚物复合材料：PZT-聚酰亚胺、PZT-环氧树脂、PbTiO₃-合成树

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库