

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510017122.2

[51] Int. Cl.

B29C 69/02 (2006.01)

B29C 47/20 (2006.01)

B29C 47/08 (2006.01)

B29C 55/22 (2006.01)

B29K 27/12 (2006.01)

B29L 23/00 (2006.01)

[43] 公开日 2006年3月29日

[11] 公开号 CN 1751870A

[22] 申请日 2005.9.9

[21] 申请号 200510017122.2

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 刘雅言 郝先 郇彦 杨一飞

郭川

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

代理人 马守忠

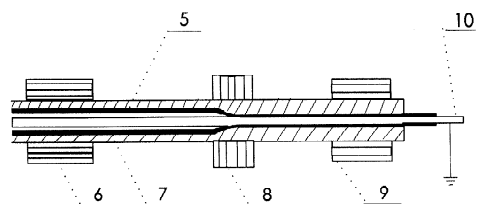
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 2 页

[54] 发明名称

聚偏氟乙烯压电管的制备方法

[57] 摘要

聚偏氟乙烯压电管的制备方法，将聚偏氟乙烯颗粒挤出形成管并立即拉伸，然后通过一个拉伸 3~8 倍的快速拉伸区域，在快速拉伸和慢速拉伸装置之间将挤出管材加热到一定温度，加热温度在室温~160℃之间，这个温度不超过材料结晶熔点。适宜的管材拉伸比为 4:1~5:1 之间，同时在拉伸点加一个横向的电场，外接高压电 5kV~150kV，场强在 50V/μm~材料能够承受的最大场强，保证拉伸点前后以及拉伸点都有足够的电场，管材不被击穿，不被拉伸破裂，获得具有压电性能的聚偏氟乙烯压电管。本发明的特点在于压电管的挤出以及拉伸极化的工艺简便，易操作且管性能优良。



1. 一种聚偏氟乙烯压电管的制备方法，其特征在于步骤和条件如下：
挤出机（1）融化粒状的聚偏氟乙烯，经过机头（2）连接的带有冷却水的套管（3）进行，套管（3）内是圆柱体（4），圆柱体（4）与套管（3）同心，聚偏氟乙烯管（5）从套管（3）和圆柱体（4）的同心环状缝隙中挤出成型；挤出的聚偏氟乙烯管（5）插入模具（7）中，在聚偏氟乙烯管（5）中放入一个导线（10），导线（10）接地，模具（7）外接高压电 5kV~150kV，模具（7）和导线（10）为材料提供极化电场，电场强度在 30~150V/ μm ，将聚偏氟乙烯管（5）两端分别用慢速拉伸装置（6）和快速拉伸装置（9）夹紧，拉伸在慢速拉伸夹具和快速拉伸夹具之间进行，快速拉伸装置（9）的拉伸速度是慢速拉伸装置（6）拉伸速度的 3~8 倍，慢速拉伸速度为 1~20cm/min，加热装置（8）在慢速拉伸装置（6）和快速拉伸装置（9）之间对管材进行局部加热，加热温度在室温~160℃之间，聚偏氟乙烯管（5）受到拉伸力在加热处发生形变被拉伸，从而得到具有了较强压电性聚偏氟乙烯压电管（5）。

2. 如权利要求 1 所述的一种制备聚偏氟乙烯压电管的制备方法，其特征在于，所述的拉伸加热的方式可以采用辐射、吹热气或者烘烤。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的一种制备聚偏氟乙烯压电管的制备方法，其特征在于，所述的聚偏氟乙烯压电管外表面需要连接金属导体为：铂，金，银，铜，铝等。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的一种制备聚偏氟乙烯压电管的制备方法，其特征在于，所述的聚偏氟乙烯压电管外表面需要连接非金属导体为：导电涂料，导电高分子，导电粘合剂或碳。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的一种制备聚偏氟乙烯压电管的制备方法，其特征在于，所述的聚偏氟乙烯压电管孔内表面需要连接导体，作为液体导体如水银和电解液。

聚偏氟乙烯压电管的制备方法

技术领域

本发明属于聚偏氟乙烯压电管的制备方法。

背景技术

高分子压电材料在航天、电子、医疗等行业得到广泛的应用，压电管适用于压电和热电探测器等应用，包括超声扫描探测器，如医学扫描仪；红外传感器件；张力和形变测量；压力敏感装置，如交通测试，触觉和波动敏感开关；地震检测仪；称重衡器。因此压电管将会受到人们越来越广泛的重视。—1975年 Naohiro Murayama; Takao Oikawa 等人在美国专利 US3878274 上公开的题为“聚偏氟乙烯树脂薄膜加工过程”中，描述了压电薄膜的制备方法采用悬浮聚合得到的聚偏氟乙烯树脂粉末，挤出成膜，进行 3.5 倍的拉伸，拉伸分为两种方式：垂直于缠绕方向；平行于缠绕方向。将铝电极沉积于薄膜表面，对薄膜进行极化处理，其拉伸温度 100~130℃；极化温度 90℃；极化电压 50~2000KV/cm 之间；极化时间 30 分钟；热处理温度为 70℃，热处理时间 1 小时。该技术的拉伸倍率不能达到高的晶型转化以及电畴的有序取向，技术不能连续化加工聚合物压电薄膜，因而影响薄膜压电性能。对于管状压电材料的制备和生产仍没有较好的解决方法。

发明内容

本发明的目的是提供一种制备聚偏氟乙烯压电管的方法。

实施本发明的技术方案如下：

聚偏氟乙烯管是由传统的挤出机挤出成型，如图 1 所示挤出机（1）融化粒状的聚偏氟乙烯，经过机头（2）连接的带有冷却水的套管（3）进行，套管（3）内是圆柱体（4），圆柱体（4）与套管（3）同心，圆柱体（4）为金属或者陶瓷，金属包括：铜，钢，铝，铬等；聚偏氟乙烯管（5）从套管（3）和圆柱体（4）的同心环状缝隙中挤出成型；挤出的聚偏氟乙烯管

(5) 插入如图 2 所示长管状模具 (7) 中, 在聚偏氟乙烯管 (5) 中放入一个金属导线 (10), 导线 (10) 接地, 长管状模具 (7) 外接高电压, 电压值在 5~150kV 之间, 模具 (7) 和导线 (10) 为材料提供极化电场, 电场强度在 30~150V/ μm , 将聚偏氟乙烯管 (5) 两端分别用慢速拉伸装置 (6) 和快速拉伸装置 (9) 夹紧, 拉伸在慢速拉伸夹具和快速拉伸夹具之间进行, 快速拉伸装置 (9) 的拉伸速度是慢速拉伸装置 (6) 拉伸速度的 3~8 倍, 由于快速拉伸力经常会有一些滑动, 以至于有效拉伸比经常小于拉伸速度比, 如: 假如速度比 (快速 : 慢速) 为 6:1, 而拉伸比 (快速 : 慢速) 可能仅为 4:1, 最合适的拉伸比在 4:1~5:1 之间, 慢速拉伸速度为 1~20cm/min, 加热装置 (8) 在慢速拉伸装置 (6) 和快速拉伸装置 (9) 之间对管材进行局部加热, 加热温度在室温~160 $^{\circ}\text{C}$ 之间, 聚偏氟乙烯管 (5) 受到拉伸力在加热处发生形变, 同时模具 (7) 和导线 (10) 为材料提供极化电场, 从而得到具有了较强压电性聚偏氟乙烯压电管 (5)。其压电常数 d_{33} 为 5~20pC/N。拉伸极化后的聚偏氟乙烯管 (5) 厚度为 50~1000 μm , 内径为 500~10000 μm , 外径为 600~11000 μm , 长度为 0.5 米~3 米。

所述的拉伸是在室温到聚合物的结晶熔点温度之间进行, 当高于室温挤出材料时, 加热使拉伸更为便利, 加热方式如辐射、吹热气或者烘烤; 拉伸的难易程度与温度有关, 如: 在较高温度下拉伸相同区域与低温情况相比拉伸更容易进行。制备过程中重要的一个部分是极化, 合适的电压为 5kV~150kV。电场通过管材孔内的导线和外部套管的电晕放电单元对管材实现极化, 孔内的导线接地, 电晕放电单元连接恒定高电压。

本发明的聚偏氟乙烯压电管有一个或者两个表面需要连接导体。适合的固相导体包括金属和非金属导体, 如: 铂, 金, 银, 导电涂料, 导电高分子, 导电粘合剂, 碳等; 金属通过真空蒸镀、溅射、化学镀层、离子电镀或者导电涂料涂敷、散射、粘贴等方法附着在管的表面; 孔内作为液体导体, 如水银和电解液; 管内的金属导线留在聚偏氟乙烯管中, 作为一个电极, 类似于漆包线。

本发明提供的是一种制备聚偏氟乙烯压电管的方法。本发明的特点在于压电管的挤出以及拉伸极化, 工艺简便, 易操作, 管性能优良。

本发明是将聚偏氟乙烯颗粒挤出形成管材，并立即拉伸，拉伸比在4:1~5:1之间，同时在拉伸点加一个横向的电场，场强在 $50\text{V}/\mu\text{m}$ ~材料能够承受的最大场强，保证拉伸点前后以及拉伸点都有足够的电场，管不被击穿，从而获得具有压电性能的聚偏氟乙烯压电管。

附图说明

附图1为聚偏氟乙烯管挤出过程示意图。

附图2为聚偏氟乙烯管拉伸极化过程示意图。此图为说明书摘要附图。

具体实施方式

本发明的实施方案结合附图描述如下：

实施例1：将粒状聚偏氟乙烯在挤出机（1）机头（2）温度 220°C 挤出通过水浴冷却钢套管（3）成型，将管材置于长管状模具（7）中，再将铜导线（10）放入聚偏氟乙烯管（5）中，将聚偏氟乙烯管（5）两端分别用慢速拉伸装置（6）和快速拉伸装置（9）夹紧，快速拉伸装置（9）的拉伸速度是慢速拉伸装置（6）拉伸速度的6倍，加热装置（8）对管材进行局部加热，加热温度在 70°C 之间，聚偏氟乙烯管（5）受到拉伸力在加热处发生形变，同时长管状模具（7）通高压电，铜导线（10）接地，形成高压极化电场，场强为 $50\text{V}/\mu\text{m}$ 。拉伸极化后的聚偏氟乙烯管（5）厚度为 $100\mu\text{m}$ ，内径为 $1000\mu\text{m}$ ，外径为 $1100\mu\text{m}$ ，长度为1.5米，压电常数 d_{33} 为 $8.7\text{pC}/\text{N}$ 。

实施例2：将粒状聚偏氟乙烯在挤出机（1）机头（2）温度 220°C 挤出通过水浴冷却钢套管（3）成型，将管材置于长管状模具（7）中，再将铜导线（10）放入聚偏氟乙烯管（5）中，将聚偏氟乙烯管（5）两端分别用慢速拉伸装置（6）和快速拉伸装置（9）夹紧，快速拉伸装置（9）的拉伸速度是慢速拉伸装置（6）拉伸速度的6倍，加热装置（8）对管材进行局部加热，加热温度在 75°C 之间，聚偏氟乙烯管（5）受到拉伸力在加热处发生形变，同时长管状模具（7）通高压电，铜导线（10）接地，形成高压极化电场，场强为 $50\text{V}/\mu\text{m}$ 。拉伸极化后的聚偏氟乙烯管（5）厚度为 $100\mu\text{m}$ ，内径为 $1000\mu\text{m}$ ，外径为 $1100\mu\text{m}$ ，长度为1.5米，压电常数 d_{33} 为 $10.2\text{pC}/\text{N}$ 。

实施例3：将粒状聚偏氟乙烯在挤出机（1）机头（2）温度 220°C 挤出通过水浴冷却钢套管（3）成型，将管材置于长管状模具（7）中，再将

铜导线（10）放入聚偏氟乙烯管（5）中，将聚偏氟乙烯管（5）两端分别用慢速拉伸装置（6）和快速拉伸装置（9）夹紧，快速拉伸装置（9）的拉伸速度是慢速拉伸装置（6）拉伸速度的6倍，加热装置（8）对管材进行局部加热，加热温度在80℃之间，聚偏氟乙烯管（5）受到拉伸力在加热处发生形变，同时长管状模具（7）通高压电，铜导线（10）接地，形成高压极化电场，场强为50 V/ μm 。拉伸极化后的聚偏氟乙烯管（5）厚度为100 μm ，内径为1000 μm ，外径为1100 μm ，长度为1.5米，压电常数 d_{33} 为15.4pC/N。

实施例4：将粒状聚偏氟乙烯在挤出机（1）机头（2）温度220℃挤出通过水浴冷却钢套管（3）成型，将管材置于长管状模具（7）中，再将铜导线（10）放入聚偏氟乙烯管（5）中，将聚偏氟乙烯管（5）两端分别用慢速拉伸装置（6）和快速拉伸装置（9）夹紧，快速拉伸装置（9）的拉伸速度是慢速拉伸装置（6）拉伸速度的6倍，加热装置（8）对管材进行局部加热，加热温度在85℃之间，聚偏氟乙烯管（5）受到拉伸力在加热处发生形变，同时长管状模具（7）通高压电，铜导线（10）接地，形成高压极化电场，场强为50 V/ μm 。拉伸极化后的聚偏氟乙烯管（5）厚度为100 μm ，内径为1000 μm ，外径为1100 μm ，长度为1.5米，压电常数 d_{33} 为18.5pC/N。

实施例5：将粒状聚偏氟乙烯在挤出机（1）机头（2）温度220℃挤出通过水浴冷却钢套管（3）成型，将管材置于长管状模具（7）中，再将铜导线（10）放入聚偏氟乙烯管（5）中，将聚偏氟乙烯管（5）两端分别用慢速拉伸装置（6）和快速拉伸装置（9）夹紧，快速拉伸装置（9）的拉伸速度是慢速拉伸装置（6）拉伸速度的6倍，加热装置（8）对管材进行局部加热，加热温度在90℃之间，聚偏氟乙烯管（5）受到拉伸力在加热处发生形变，同时长管状模具（7）通高压电，铜导线（10）接地，形成高压极化电场，场强为50 V/ μm 。拉伸极化后的聚偏氟乙烯管（5）厚度为100 μm ，内径为1000 μm ，外径为1100 μm ，长度为1.5米，压电常数 d_{33} 为16.8pC/N。

实施例6：将粒状聚偏氟乙烯在挤出机（1）机头（2）温度220℃挤出通过水浴冷却钢套管（3）成型，将管材置于长管状模具（7）中，再将铜导线（10）放入聚偏氟乙烯管（5）中，将聚偏氟乙烯管（5）两端分别用慢速拉伸装置（6）和快速拉伸装置（9）夹紧，快速拉伸装置（9）的拉伸

速度是慢速拉伸装置（6）拉伸速度的6倍，加热装置（8）对管材进行局部加热，加热温度在95℃之间，聚偏氟乙烯管（5）受到拉伸力在加热处发生形变，同时长管状模具（7）通高压电，铜导线（10）接地，形成高压极化电场，场强为50 V/ μm 。拉伸极化后的聚偏氟乙烯管（5）厚度为100 μm ，内径为1000 μm ，外径为1100 μm ，长度为1.5米，压电常数 d_{33} 为14.5pC/N。

实施例7：将粒状聚偏氟乙烯在挤出机（1）机头（2）温度220℃挤出通过水浴冷却钢套管（3）成型，将管材置于长管状模具（7）中，再将铜导线（10）放入聚偏氟乙烯管（5）中，将聚偏氟乙烯管（5）两端分别用慢速拉伸装置（6）和快速拉伸装置（9）夹紧，快速拉伸装置（9）的拉伸速度是慢速拉伸装置（6）拉伸速度的7倍，加热装置（8）对管材进行局部加热，加热温度在85℃之间，聚偏氟乙烯管（5）受到拉伸力在加热处发生形变，同时长管状模具（7）通高压电，铜导线（10）接地，形成高压极化电场，场强为50 V/ μm 。拉伸极化后的聚偏氟乙烯管（5）厚度为95 μm ，内径为1002 μm ，外径为1097 μm ，长度为1.5米，压电常数 d_{33} 为19.2pC/N。

实施例8：将粒状聚偏氟乙烯在挤出机（1）机头（2）温度220℃挤出通过水浴冷却钢套管（3）成型，将管材置于长管状模具（7）中，再将铜导线（10）放入聚偏氟乙烯管（5）中，将聚偏氟乙烯管（5）两端分别用慢速拉伸装置（6）和快速拉伸装置（9）夹紧，快速拉伸装置（9）的拉伸速度是慢速拉伸装置（6）拉伸速度的8倍，加热装置（8）对管材进行局部加热，加热温度在85℃之间，聚偏氟乙烯管（5）受到拉伸力在加热处发生形变，同时长管状模具（7）通高压电，铜导线（10）接地，形成高压极化电场，场强为50 V/ μm 。拉伸极化后的聚偏氟乙烯管（5）厚度为90 μm ，内径为1006 μm ，外径为1096 μm ，长度为1.5米，压电常数 d_{33} 为17.8pC/N。

实施例9：将粒状聚偏氟乙烯在挤出机（1）机头（2）温度220℃挤出通过水浴冷却钢套管（3）成型，将管材置于长管状模具（7）中，再将铜导线（10）放入聚偏氟乙烯管（5）中，将聚偏氟乙烯管（5）两端分别用慢速拉伸装置（6）和快速拉伸装置（9）夹紧，快速拉伸装置（9）的拉伸速度是慢速拉伸装置（6）拉伸速度的8倍，加热装置（8）对管材进行局部加热，加热温度在90℃之间，聚偏氟乙烯管（5）受到拉伸力在加热处

发生形变，同时长管状模具（7）通高压电，铜导线（10）接地，形成高压极化电场，场强为 $50 \text{ V}/\mu\text{m}$ 。拉伸极化后的聚偏氟乙烯管（5）厚度为 $90 \mu\text{m}$ ，内径为 $1006 \mu\text{m}$ ，外径为 $1096 \mu\text{m}$ ，长度为 1.5 米，压电常数 d_{33} 为 $16.7 \text{ pC}/\text{N}$ 。

实施例 10：将粒状聚偏氟乙烯在挤出机（1）机头（2）温度 190°C 挤出通过水浴冷却钢套管（3）成型，将管材置于长管状模具（7）中，再将铜导线（10）放入聚偏氟乙烯管（5）中，将聚偏氟乙烯管（5）两端分别用慢速拉伸装置（6）和快速拉伸装置（9）夹紧，快速拉伸装置（9）的拉伸速度是慢速拉伸装置（6）拉伸速度的 6 倍，加热装置（8）对管材进行局部加热，加热温度在 85°C 之间，聚偏氟乙烯管（5）受到拉伸力在加热处发生形变，同时长管状模具（7）通高压电，铜导线（10）接地，形成高压极化电场，场强为 $50 \text{ V}/\mu\text{m}$ 。拉伸极化后的聚偏氟乙烯管（5）厚度为 $100 \mu\text{m}$ ，内径为 $1000 \mu\text{m}$ ，外径为 $1100 \mu\text{m}$ ，长度为 1.5 米，压电常数 d_{33} 为 $16.5 \text{ pC}/\text{N}$ 。

实施例 11：将粒状聚偏氟乙烯在挤出机（1）机头（2）温度 200°C 挤出通过水浴冷却钢套管（3）成型，将管材置于长管状模具（7）中，再将铜导线（10）放入聚偏氟乙烯管（5）中，将聚偏氟乙烯管（5）两端分别用慢速拉伸装置（6）和快速拉伸装置（9）夹紧，快速拉伸装置（9）的拉伸速度是慢速拉伸装置（6）拉伸速度的 6 倍，加热装置（8）对管材进行局部加热，加热温度在 85°C 之间，聚偏氟乙烯管（5）受到拉伸力在加热处发生形变，同时长管状模具（7）通高压电，铜导线（10）接地，形成高压极化电场，场强为 $50 \text{ V}/\mu\text{m}$ 。拉伸极化后的聚偏氟乙烯管（5）厚度为 $100 \mu\text{m}$ ，内径为 $1000 \mu\text{m}$ ，外径为 $1100 \mu\text{m}$ ，长度为 1.5 米，压电常数 d_{33} 为 $17.0 \text{ pC}/\text{N}$ 。

实施例 12：将粒状聚偏氟乙烯在挤出机（1）机头（2）温度 210°C 挤出通过水浴冷却钢套管（3）成型，将管材置于长管状模具（7）中，再将铜导线（10）放入聚偏氟乙烯管（5）中，将聚偏氟乙烯管（5）两端分别用慢速拉伸装置（6）和快速拉伸装置（9）夹紧，快速拉伸装置（9）的拉伸速度是慢速拉伸装置（6）拉伸速度的 6 倍，加热装置（8）对管材进行局部加热，加热温度在 85°C 之间，聚偏氟乙烯管（5）受到拉伸力在加热处发生形变，同时长管状模具（7）通高压电，铜导线（10）接地，形成高压极化电场，场强为 $50 \text{ V}/\mu\text{m}$ 。拉伸极化后的聚偏氟乙烯管（5）厚度为 $100 \mu\text{m}$ ，

内径为 1000 μm ，外径为 1100 μm ，长度为 1.5 米，压电常数 d_{33} 为 17.9pC/N。

实施例 13：将粒状聚偏氟乙烯在挤出机（1）机头（2）温度 230 $^{\circ}\text{C}$ 挤出通过水浴冷却钢套管（3）成型，将管材置于长管状模具（7）中，再将铜导线（10）放入聚偏氟乙烯管（5）中，将聚偏氟乙烯管（5）两端分别用慢速拉伸装置（6）和快速拉伸装置（9）夹紧，快速拉伸装置（9）的拉伸速度是慢速拉伸装置（6）拉伸速度的 6 倍，加热装置（8）对管材进行局部加热，加热温度在 85 $^{\circ}\text{C}$ 之间，聚偏氟乙烯管（5）受到拉伸力在加热处发生形变，同时长管状模具（7）通高压电，铜导线（10）接地，形成高压极化电场，场强为 50 V/ μm 。拉伸极化后的聚偏氟乙烯管（5）厚度为 100 μm ，内径为 1000 μm ，外径为 1100 μm ，长度为 1.5 米，压电常数 d_{33} 为 18.1pC/N。

实施例 14：将粒状聚偏氟乙烯在挤出机（1）机头（2）温度 240 $^{\circ}\text{C}$ 挤出通过水浴冷却钢套管（3）成型，将管材置于长管状模具（7）中，再将铜导线（10）放入聚偏氟乙烯管（5）中，将聚偏氟乙烯管（5）两端分别用慢速拉伸装置（6）和快速拉伸装置（9）夹紧，快速拉伸装置（9）的拉伸速度是慢速拉伸装置（6）拉伸速度的 6 倍，加热装置（8）对管材进行局部加热，加热温度在 85 $^{\circ}\text{C}$ 之间，聚偏氟乙烯管（5）受到拉伸力在加热处发生形变，同时长管状模具（7）通高压电，铜导线（10）接地，形成高压极化电场，场强为 50 V/ μm 。拉伸极化后的聚偏氟乙烯管（5）厚度为 100 μm ，内径为 1000 μm ，外径为 1100 μm ，长度为 1.5 米，压电常数 d_{33} 为 17.8pC/N。

实施例 15：将粒状聚偏氟乙烯在挤出机（1）机头（2）温度 250 $^{\circ}\text{C}$ 挤出通过水浴冷却钢套管（3）成型，将管材置于长管状模具（7）中，再将铜导线（10）放入聚偏氟乙烯管（5）中，将聚偏氟乙烯管（5）两端分别用慢速拉伸装置（6）和快速拉伸装置（9）夹紧，快速拉伸装置（9）的拉伸速度是慢速拉伸装置（6）拉伸速度的 6 倍，加热装置（8）对管材进行局部加热，加热温度在 85 $^{\circ}\text{C}$ 之间，聚偏氟乙烯管（5）受到拉伸力在加热处发生形变，同时长管状模具（7）通高压电，铜导线（10）接地，形成高压极化电场，场强为 50 V/ μm 。拉伸极化后的聚偏氟乙烯管（5）厚度为 100 μm ，内径为 1000 μm ，外径为 1100 μm ，长度为 1.5 米，压电常数 d_{33} 为 18.6pC/N。

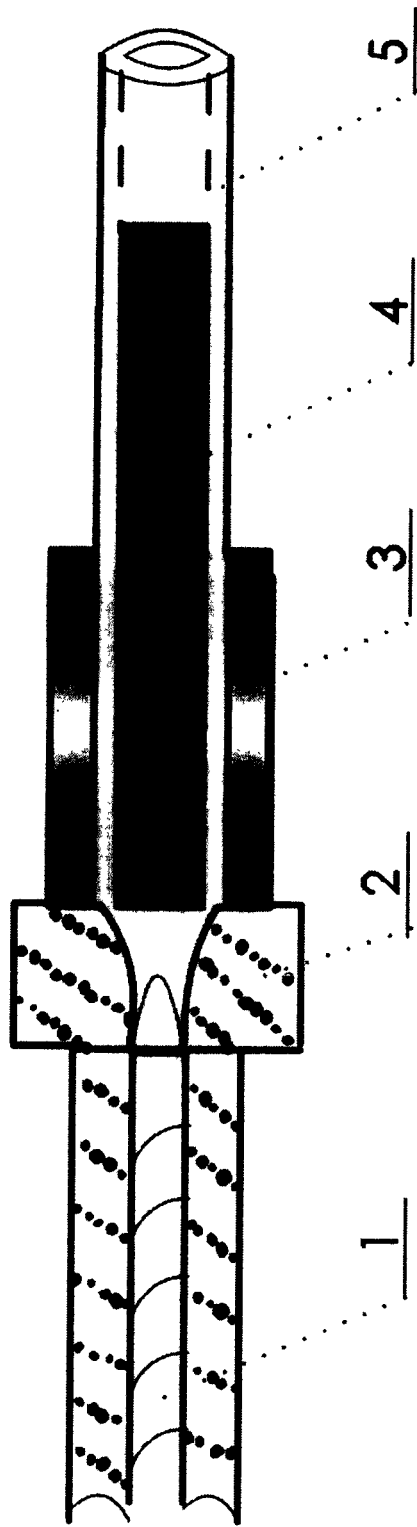


图 1

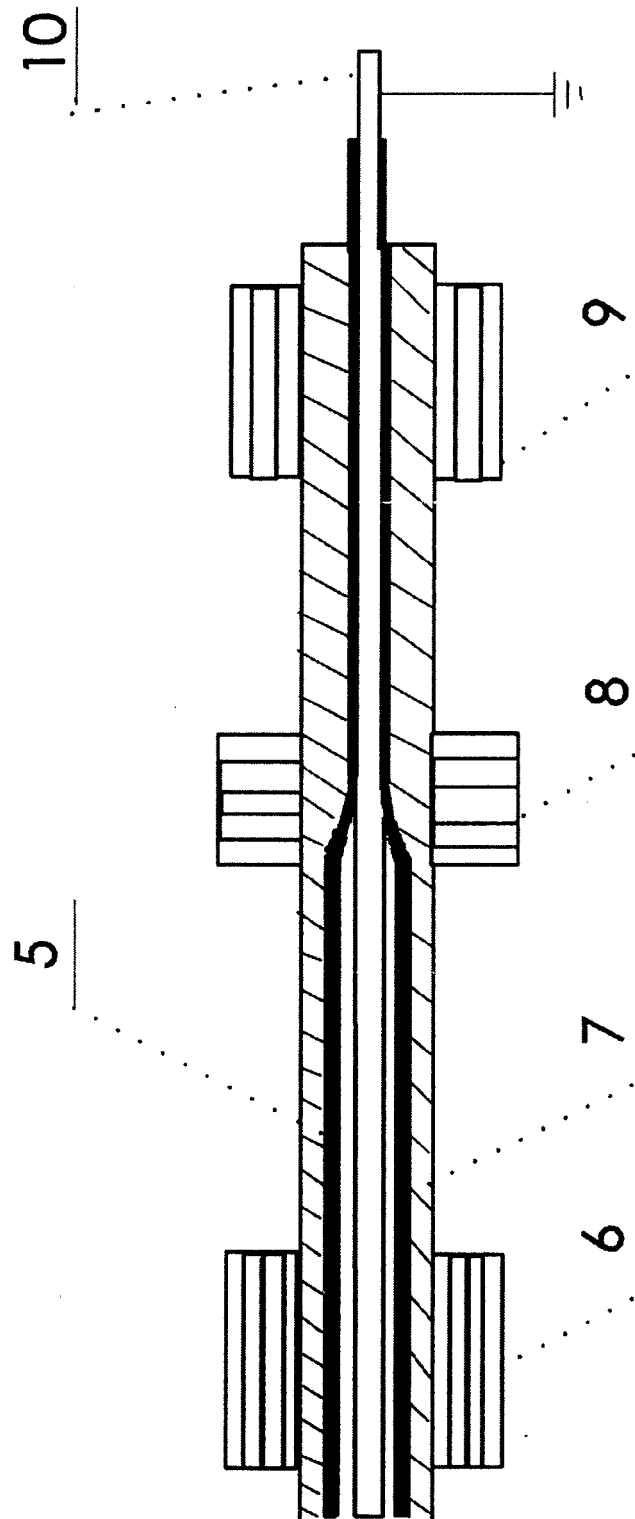


图 2