

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710055514.7

[51] Int. Cl.

C08J 5/18 (2006.01)
C08L 27/16 (2006.01)
C08K 3/28 (2006.01)

[43] 公开日 2007年10月3日

[11] 公开号 CN 101045795A

[22] 申请日 2007.4.12

[21] 申请号 200710055514.7

[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 郇彦 刘雅言 杨一飞 于晓明

[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 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称

一种 β 相聚偏氟乙烯复合薄膜及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种 β 相聚偏氟乙烯复合薄膜及其制备方法。该薄膜的材料配方及质量百分为：无机水合盐 1 ~ 20%，聚偏氟乙烯 80 ~ 99%；所述无机水合盐为： $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ；所述聚偏氟乙烯为：聚偏氟乙烯均聚物或聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物。按照一定的质量配方，将聚偏氟乙烯和无机水合盐溶解于二甲基甲酰胺溶剂中，混合均匀后，旋涂于玻璃或硅基片上，在温度为 20 - 100℃ 蒸发结晶 24 小时，可得聚偏氟乙烯复合薄膜。此方法避免了有毒溶剂六甲基磷酰胺的使用，简单易行。

1.一种 β 相聚偏氟乙烯复合薄膜，其特征在于材料的质量百分比配方为：无机水合盐 1~20%，聚偏氟乙烯 80~99%；

所述无机水合盐为： $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ；

所述聚偏氟乙烯为：聚偏氟乙烯均聚物或聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物。

2.如权利要求1所述一种 β 相聚偏氟乙烯复合薄膜的制备方法，其特征在于步骤和条件为：

(1) 配料：按照所述的材料的配方称取无机水合盐和聚偏氟乙烯；

(2) 配样：将(1)配料的无机水合盐和聚偏氟乙烯溶于二甲基甲酰胺溶剂中配制质量百分比浓度为 20% 的溶液，将溶液搅拌，混合均匀，得到混合均匀的溶液；

(3) 成型：将上述混合均匀的溶液，以匀胶机旋涂于玻璃或硅基片上，在温度为 20~100℃ 条件下蒸发结晶，得到一种 β 相聚偏氟乙烯复合薄膜。

3、如权利要求2所述一种 β 相聚偏氟乙烯复合薄膜的制备方法，其特征在于，所述无机水合盐为： $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ；

所述聚偏氟乙烯为：聚偏氟乙烯均聚物或聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物。

一种 β 相聚偏氟乙烯复合薄膜及其制备方法

技术领域

本发明属于压电高分子材料领域，特别涉及一种 β 相聚偏氟乙烯复合薄膜及其制备方法。

背景技术

聚偏氟乙烯（PVDF）压电材料与传统的压电陶瓷相比具有柔软性好、声阻抗低、与人体匹配、可制成大面积成膜等优点，已在在航天、电子、医疗等行业得到广泛地应用。

PVDF 共有 α 、 β 、 γ 、 δ 四个结晶相，其中 α 相不具备压电活性， β 相压电活性最大。然而常用的熔融结晶或溶液结晶只能得到无压电活性的 α 相或低压电活性的 γ 相 PVDF 薄膜，因此如何获取 β 相 PVDF 薄膜成为 PVDF 压电薄膜的制备关键。研究表明在一定温度下将 α 相 PVDF 薄膜以一定的拉伸比进行拉伸可使 α 相转变为 β 相，从而得到 β 相薄膜。此法因其简单易行而被广泛地应用于制备 PVDF 压电薄膜。然而此法也具有其局限性，只能制备厚度在 20 μm 以上的薄膜，对于厚度在 20 μm 以下的薄膜显得力不从心。而较大的厚度决定了拉伸极化法制备的 PVDF 压电薄膜具有较大的阻尼，使薄膜难以具有高频响应，限制了薄膜在高频领域的应用。

近年来微机电系统（MEMS）的飞速发展对压电薄膜的性能要求

也越来越高，而 MEMS 领域中的许多微结构的尺寸小、结构强度低，很难将已拉伸的 PVDF 薄膜很好的粘接在微结构上，实现 PVDF 压电功能材料在 MEMS 领域的应用。如果能够通过溶液将 β 相 PVDF 薄膜制作在微结构上则可以克服了难以粘接的缺点。另外，溶液制备 PVDF 薄膜可以通过改变溶液的浓度和加工条件对薄膜厚度做任意调控。可是 PVDF 溶于有机溶剂后往往只能得到 α 相或 γ 相薄膜，虽有报道 PVDF 溶于六甲基磷酰胺（HMPA）溶剂中于室温结晶可得到 β 相 PVDF 薄膜，然而 HMPA 的毒性限制了此类方法的应用。

发明内容

本发明将一定比例的 PVDF 和无机水合盐溶于二甲基甲酰胺（DMF）溶剂中配成混合溶液，然后将溶液旋涂于玻璃或硅基片上并在一定温度下进行蒸发结晶。从而得到具有压电活性的 β 相 PVDF 薄膜。在这类材料中无机水合盐起到了成核剂的作用，明显地提高了 β 相在 PVDF 薄膜中的含量，并使所的 β 相薄膜具有很好的温度稳定性。

本发明提供一种 β 相 PVDF 复合薄膜，所述 β 相 PVDF 复合薄膜的材料配方及质量百分为：无机水合盐 1~20%，PVDF 80~99%；

所述无机水合盐为： $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ；

所述 PVDF 为：PVDF 均聚物或聚偏氟乙烯—六氟丙烯（PVDF-HFP）共聚物。

本发明的方法的步骤和条件如下：

(1) 配料：按照上述配方称取无机水合盐和 PVDF；

(2) 配样：将 (1) 配料的无机水合盐和 PVDF 溶于二甲基甲酰胺溶剂中配制质量百分比浓度为 20% 的溶液，将溶液搅拌，混合均匀，得到混合均匀的溶液；

(3) 成型：将上述混合均匀的溶液，以匀胶机旋涂于玻璃或硅基片上，在温度为 20~100℃ 条件下蒸发结晶 24 小时，得到一种 β 相聚偏氟乙烯复合薄膜。

本发明的有益效果是：通过简单的溶液混合将无机水合盐填充到 PVDF 基体中作为成核剂，使得 PVDF 溶液能够在较宽的温度范围内结晶生成具有压电活性的 β 相。该方法避免了有毒性的 HMPA 溶剂的使用，所有原料均为常用试剂，简单易行。

附图说明

图 1: PVDF-HFP 薄膜的红外谱图，其中图 1(a)~(d) 分别为纯的 PVDF-HFP 薄膜，掺杂 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的 PVDF-HFP 薄膜，掺杂 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 PVDF-HFP 薄膜和掺杂 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 PVDF-HFP 薄膜。振动谱带 1276 cm^{-1} 为 β 相的特征吸收谱带。

图 2: 掺杂不同质量百分含量 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的 PVDF 薄膜红外谱图，其中图 2(a)~(d) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的含量分别 1%, 5%, 10% 和 20%。

具体实施方式

实施例 1

将质量百分比浓度为 5% 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和质量百分比浓度为

95%的 PVDF-HFP 溶解于 DMF 中, 配制质量百分比浓度为 20% 的溶液, 将溶液搅拌, 混合均匀后, 旋涂于玻璃基片上, 于 60℃ 结晶蒸发 24 小时, 得 β 相 PVDF 薄膜。检测结果如图 1 所示。

实施例 2

按质量百分比浓度为将 5% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和质量百分比浓度为 95% 的 PVDF-HFP 溶解于 DMF 中, 配制质量百分比浓度为 20% 的溶液, 将溶液搅拌, 混合均匀后, 旋涂于玻璃基片上, 于 60℃ 结晶蒸发 24 小时, 得 β 相 PVDF 薄膜。结果记录于图 1 中。

实施例 3

将质量百分比浓度为 5% 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和质量百分比浓度为 95% 的 PVDF-HFP 溶解于 DMF 中, 配制质量百分比浓度为 20% 的溶液, 将溶液搅拌, 混合均匀后, 旋涂于玻璃基片上, 混合均匀后, 旋涂于硅基片上, 于 60℃ 结晶蒸发 24 小时, 得 β 相 PVDF 薄膜。结果记录于图 1 中。

实施例 4

将质量百分比浓度为 1% 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和质量百分比浓度为 99% 的 PVD 溶解于 DMF 中, 配制质量百分比浓度为 20% 的溶液, 将溶液搅拌, 混合均匀后, 旋涂于玻璃基片上, 于 60℃ 结晶蒸发 24 小时, 得 β 相 PVDF 薄膜。结果记录于图 2 中。

实施例 5

将质量百分比浓度为 1% 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和质量百分比浓度为 99% 的 PVDF 溶解于 DMF 中, 配制质量百分比浓度为 20% 的溶液,

将溶液搅拌，混合均匀后，旋涂于玻璃基片上，于 80℃ 结晶蒸发 24 小时，得 β 相 PVDF 薄膜。结果记录于图 2 中。

实施例 6

将质量百分比浓度为 10% 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和质量百分比浓度为 90% 的 PVD 溶解于 DMF 中，配制质量百分比浓度为 20% 的溶液，将溶液搅拌，混合均匀后，旋涂于硅基片上，于 100℃ 结晶蒸发 24 小时，得 β 相 PVDF 薄膜。结果记录于图 2 中。

实施例 7

将质量百分比浓度为 20% 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和质量百分比浓度为 80% 的 PVDF 溶解于 DMF 中，配制质量百分比浓度为 20% 的溶液，将溶液搅拌，混合均匀后，旋涂于硅基片上，于 50℃ 结晶蒸发 24 小时，得 β 相 PVDF 薄膜。结果记录于图 2 中。

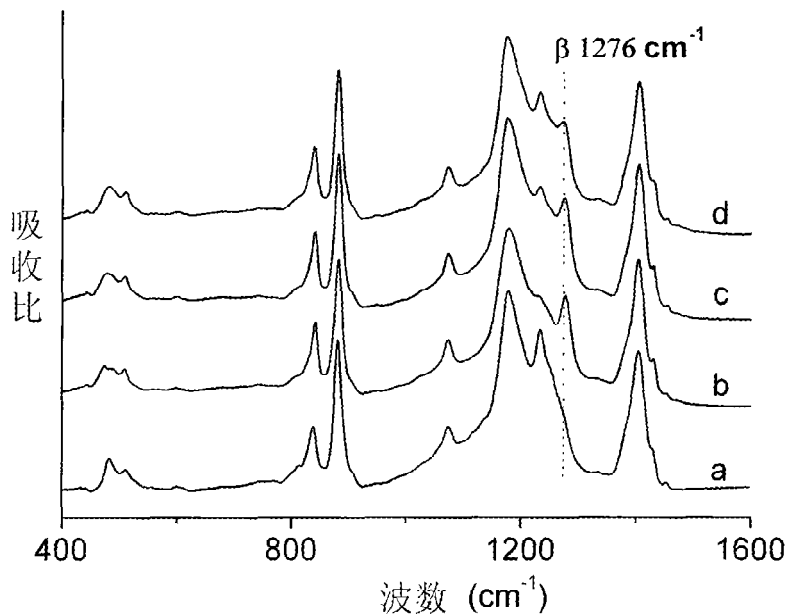


图1

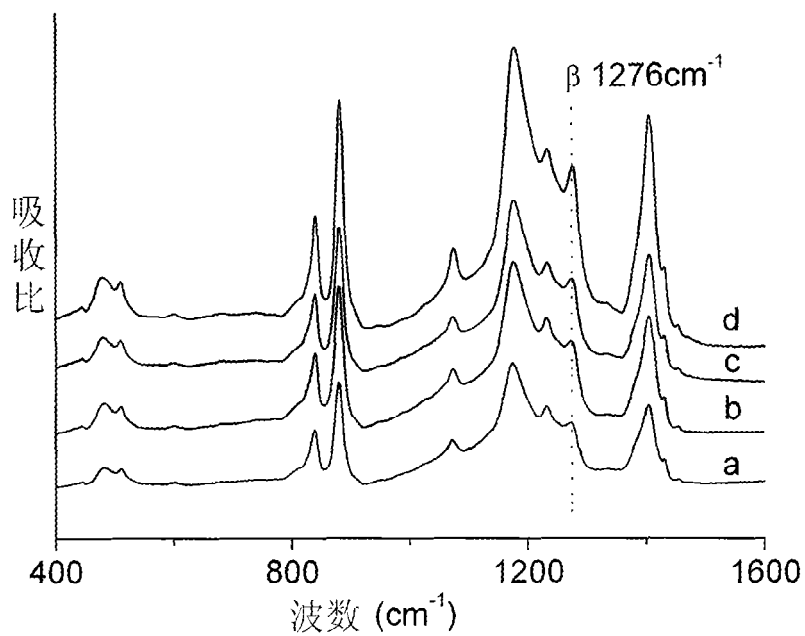


图2