

# PZT/P(VDF-TrFE)复合材料的静电纺丝制备及其特性

苏丹,廖道坤,占必红,王春喜,李晓天

(武汉大学 动力与机械学院,湖北 武汉 430072)

**摘要:**自行搭建了静电纺丝平台,制备了锆钛酸铅陶瓷粉末与聚(偏氟乙烯-三氟乙烯)复合材料纳米纤维膜。使用扫描电子显微镜观测了纳米纤维膜的表面形貌特征,使用X线衍射检测了纳米纤维膜中聚偏氟乙烯三氟乙烯的 $\beta$ 相。探究了锆钛酸铅陶瓷质量分数对纳米纤维直径的影响和对其内聚偏氟乙烯三氟乙烯的 $\beta$ 相影响。实验结果表明,使用静电纺丝法制备锆钛酸铅陶瓷粉末与聚偏氟乙烯三氟乙烯复合材料膜时,考虑到纳米纤维的形貌质量与纺丝过程的难易度,合适的锆钛酸铅陶瓷粉末质量分数应为4%。

**关键词:**静电纺丝;锆钛酸铅陶瓷;聚偏氟乙烯三氟乙烯;纳米纤维膜;表面形貌

**中图分类号:** TN384

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.11977/j.issn.1004-2474.2018.01.020

## Electrospinning Preparation and Properties of PZT/P(VDF-TrFE) Composite Material

SU Dan, LIAO Daokun, ZHAN Bihong, WANG Chunxi, LI Xiaotian

(School of Power and Mechanical Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

**Abstract:** The electrospinning platform was built to prepare PZT/P(VDF-TrFE) nanofiber films. The surface morphology characteristic of nanofiber films was observed through scanning electron microscope (SEM). The X-ray diffraction (XRD) was used to detect the  $\beta$  phase of nanofiber films of poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene). The influence of the different lead zirconate titanate ceramic mass fraction on the nanometer fiber diameter and the  $\beta$  phase of nanofiber films of poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) was investigated. The experimental results showed that the appropriate mass fraction of the zirconate titanate piezoelectric ceramics powder should be 4% when the electrospinning method was used to prepare PZT/P(VDF-TrFE) nanofiber films.

**Key words:** electrospinning; lead zirconate titanate ceramics; poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene); nanofiber films; surface topography

### 0 引言

聚(偏氟乙烯-三氟乙烯)(P(VDF-TrFE))是聚偏氟乙烯(PVDF)的共聚物,其具有铁电性能优良<sup>[1]</sup>,柔性好,声阻低等优点<sup>[2]</sup>。该高聚物在压电传感纤维膜和锂电池隔离膜等柔性传感器领域被广泛使用,其在水源净化过滤领域也有使用。但它的介电常数低,压电系数偏小等问题制约着其应用。而对于这一问题的解决方法,多采用陶瓷-聚合物压电复合材料方案。锆钛酸铅陶瓷( $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ , PZT)具有高介电常数,高压电系数,快速响应和高能量转换效率的优点,被大量应用于要求体积微小但输出较高电压的换能器领域以及高频振动领域,如可穿戴设备的供能装置、超声波清洗机、超声乳化和超声切割等。但PZT同时也具有力学性能差,脆性大和低场性能差的缺点,限制了其应用的扩展。而将PZT粉末掺杂到聚合物溶液中制备成膜,则可

相互补偿两种材料的劣势<sup>[3]</sup>。通过调控复合材料中两种材料的配比,可得到满足不同需求的性能优异的压电复合材料。

PVDF中掺杂PZT粉末制成复合材料的性能已被大量研究<sup>[4]</sup>,制备方法也具有多样性,如流延法、热压法、旋涂法、溶胶-凝胶(Sol-Gel)法等<sup>[5]</sup>。流延法制得的复合材料气孔率高,性能也较差,该方法应用于溶解性低的聚合物时很难制得致密的压电复合材料;热轧挤压法不仅工艺复杂,设备成本高,且原料利用率低。国内关于PZT粉末与P(VDF-TrFE)复合材料的研究较少,且多使用传统制备方法制备复合材料。在国内,尚未有采用静电纺丝法制备PZT粉末与P(VDF-TrFE)复合材料纳米纤维膜的研究报告。

静电纺丝是使带电荷的溶液或熔体在静电场中流动或变形,经溶剂蒸发或熔体冷却固化得到纤维状物质的一种过程<sup>[6]</sup>。静电纺丝可制备无纺布形式

收稿日期:2017-05-11

基金项目:联合基金重点支持基金资助项目(U1501241)

作者简介:苏丹(1992-),男,四川广汉人,硕士生,主要从事压电材料和金属材料的增材制造研究。E-mail:su.d@whu.edu.cn。通信作者:占必红(1989-),男,湖北黄冈人,博士生,主要从事金属增材制造与近场通讯技术的研究。E-mail:bihong.zhan@whu.edu.cn。

的薄膜<sup>[7]</sup>。且其纤维直径一般可达到 $\varnothing 3\text{ nm}\sim\varnothing 5\text{ }\mu\text{m}$ ,而传统聚合物纤维制备法,如熔融纺丝、溶液纺丝、液晶纺丝和胶体纺丝等,一般只能制备直径为 $\varnothing(5\sim 500)\text{ }\mu\text{m}$ 的纤维<sup>[8]</sup>。

为了研究静电纺丝法制备的PZT粉末与P(VDF-TrFE)复合材料纳米纤维膜的特性,本课题组自行搭建了静电纺丝平台,使用扫描电子显微镜(SEM)观察了制备的纳米纤维膜的表面形貌,统计了其纤维的平均直径;使用X线衍射(荷兰帕纳科,X'Pert Pro型X线衍射仪)检测了纳米纤维膜。

## 1 实验

本课题组自行搭建的静电纺丝设备3D模组如图1所示。在该静电纺丝设备中, $z$ 向运动平台控制恒流注射装置的 $z$ 方向运动,以调整纺丝高度;恒流注射装置以恒定速度推进注射针筒,使纺丝溶液获得恒定流速;滚筒收集装置负责收集纳米纤维膜,来获得较高直径一致性的纤维<sup>[9]</sup>;高压电源供给直流高压电; $x$ 向运动平台则控制滚筒收集装置的 $x$ 方向往复运动。注射针筒内装有用于静电纺丝的溶液。高压电源正极夹持于注射针筒的针头上,而高压电源的接地夹头与滚筒连接。滚筒收集装置使用亚克力材质来隔离接地的滚筒。驱动电机则使用梅花连接器绝缘。

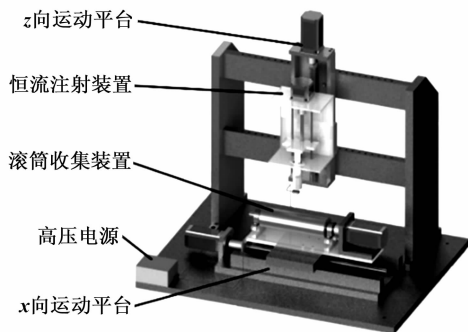


图1 静电纺丝设备

实验所用材料包括PZT粉末、P(VDF-TrFE)粉末,摩尔比为70/30、N-N二甲基甲酰胺( $\text{C}_3\text{-H}_7\text{-N-O}$ ,DMF,分析纯)、丙酮( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ,分析纯)等。所有外购材料均直接用于实验,未做进一步处理。首先将P(VDF-TrFE)粉末溶于N-N二甲基甲酰胺与丙酮中,N-N二甲基甲酰胺与丙酮体积比为6:4,P(VDF-TrFE)占总溶液质量分数的15%。接下来将溶液放入磁力搅拌器中,油浴并恒温 $60\text{ }^\circ\text{C}$ ,持续搅拌8h。然后按一定质量分数加入PZT粉末,油浴并恒温 $40\text{ }^\circ\text{C}$ ,持续搅拌4h,搅拌完成后立即用于静电纺丝。按照实验需求,共配制了PZT占最后溶液质量分数分别为0、2%、4%、6%和8%的5种溶液样本。静电纺丝实验的条件参数分别控制

为:纺丝高度(针头最低点离滚筒的最短距离)10cm、施加直流电压12kV、温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、湿度60%、纺丝时间8h、恒流注射器推进速度 $0.5\text{ mL/h}$ 、针头内径为 $\varnothing 1.2\text{ mm}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合材料纳米纤维膜的形貌特征

在静电纺丝开始前,滚筒上已经附有一层锡纸,目的是便于将纳米纤维膜从滚筒上完整取下。使用附有锡纸的滚筒收集装置配合 $x$ 向往复运动制备的纳米纤维膜如图2所示。制备的纳米纤维膜具有良好的自支撑能力,可完整从锡纸上剥离。

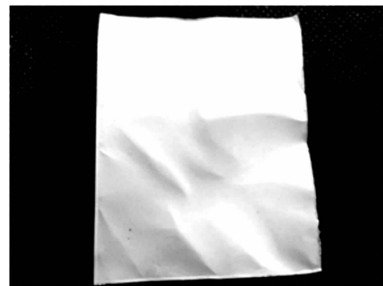


图2 制备的纳米纤维膜

使用SEM观察样品的形貌特征,如图3所示。由图可知,使用静电纺丝方式制备的PZT粉末与P(VDF-TrFE)复合材料膜中纤维交错排列形成网状结构,进而形成纤维膜。PZT粉末质量分数为0和2%的样本在3000倍放大系数的图像中可观察到存在同一根纳米纤维直径不均匀的现象,即所谓的“串珠现象”;在1000倍放大系数图像中可观察到纳米纤维的位置存在分布不均匀的问题。而在更高的PZT粉末质量分数的样本中纤维直径一致性较高且纤维分布较均匀。提高PZT粉末的质量分数,纳米纤维膜中的纤维直径一致性将更高且分布更均匀。静电纺丝纤维的形貌和尺寸强烈地依赖于纺丝溶液的性质。PZT粉末质量分数的增加,使复合材料的导电性提高<sup>[10]</sup>。导电性的提高意味着更大的电荷携带能力<sup>[11]</sup>。在喷射流初始运动阶段,溶液表面的分子受到指向接收板的电场力的作用,而溶液的表面张力与溶液表面分子受到的电场力方向相反。溶液电荷密度和导电性的提高使纺丝溶液内部产生更大的静电力,能更轻松地克服溶液表面张力,减少了因内部静电力不足而不能完全克服溶液表面张力出现的射流串珠现象,形成了直径均匀的带电射流。之后,带电射流在电场力的作用下发生不稳定弯曲,沿着循环或螺旋路径行走,即为“鞭动现象”。由于电场力的增加,带电射流在电场中的加速度变大,获得了更大的动能,受到了更大程度的拉伸。在空中,带电射流中的溶剂持续挥发后便成为

更细、直径更均匀的纳米纤维并均匀分布散落在接收板上。在 PZT 粉末质量分数较小的样本中,由于溶液内部静电力不足,时常会出现带电射流串珠现象。导电性较低的带电射流在空中受到较小的电场力也无法获得更大的动能,在空中无法被充分的拉伸,造成最后的纳米纤维直径一致性较差。而相同纺丝时间内,同等溶液流速条件下,直径更细的纤维意味着在接收面上的纤维位置分布密度更高。直观地表述为纳米纤维分布更均匀。纺丝溶液导电性与静电纺丝纳米纤维直径之间的数值关系,已由 Peter K. Baumgarten 的研究组给出<sup>[12]</sup>:

$$r_0 \sigma^3 = \sqrt[3]{\frac{4\epsilon \dot{m}_0}{k\pi\rho}} \quad (1)$$

式中: $r_0$  为纳米纤维半径; $\sigma$  为溶液电导率; $\epsilon$  为溶液介电常数; $\dot{m}_0$  为质量流率; $k$  为无量纲常数; $\rho$  为溶液密度。

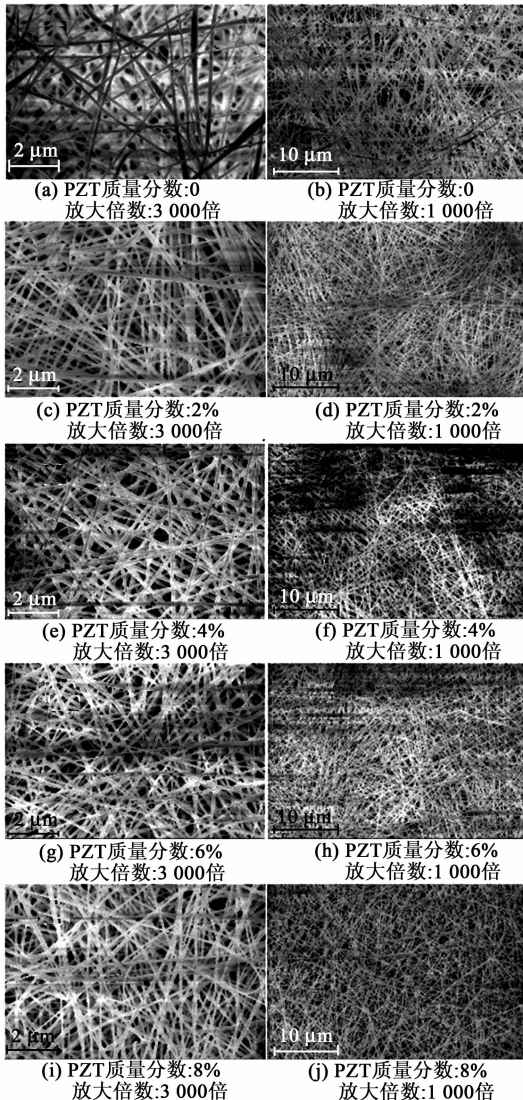


图 3 扫描电子显微镜图像

Peter K. Baumgarten 的研究组给出了在一定近似条件下的纳米纤维半径与溶液电导率的关系。式(1)表明,纳米纤维的半径与溶液电导率的三次方成反比,亦即纳米纤维半径会随着溶液电导率的提高而迅速减小。使用 CAD 软件在每一幅样本图像中随机测量 20 根纤维的直径,再取平均值得到每份样品中纳米纤维的平均直径。图 4 为 PZT 粉末质量分数与纳米纤维平均直径的关系。

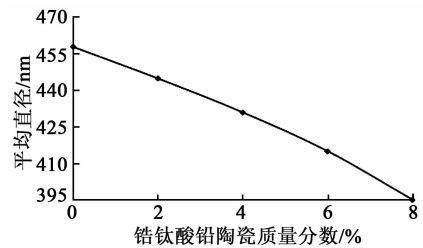


图 4 纳米纤维平均直径与 PZT 粉末质量分数的关系

由图 4 可知,随着 PZT 粉末质量分数的提高纳米纤维的平均直径减小。测量结果由于静电纺丝难以纺出更高的 PZT 粉末质量分数的纳米纤维且未完全验证 Peter K. Baumgarten 的研究组给出的公式,即纳米纤维半径与溶液导电性的三次方成反比的结论。但测量结果仍说明了导电性的提高有利于获得直径更小的纳米纤维。

但为了提高导电性以获得更细的纳米纤维而一味增加 PZT 粉末带来其他问题。使用 SEM 观察所得 PZT 粉末质量分数为 6% 的纳米纤维内部(见图 5)。在 15 000 倍放大系数下,可清晰观察到 PZT 粉末颗粒已有突出于纳米纤维之外的情况,这必将影响纤维膜的表面粗糙度。图 3(g)、(i)中也出现了这种现象。随着 PZT 粉末质量分数的增加,在静电纺丝过程中 PZT 粉末越易在针管中沉积。溶液出射时 PZT 粉末的分布不均匀,从而形成图 5 中的情形。如果进一步增加 PZT 粉末的质量分数,易在静电纺丝时堵住针头或造成断丝。所以使用静电纺丝法制备 PZT 粉末与 P(VDF-TrFE)复合材料膜时,考虑到纳米纤维的形貌质量与纺丝过程的难易度,合适的 PZT 粉末质量分数应为 4%。

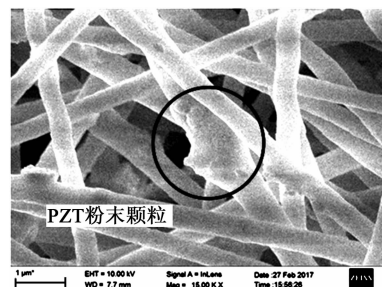


图 5 PZT 粉末质量分数为 6% 的纳米纤维 SEM 图像

## 2.2 复合材料纳米纤维膜的 X 射线衍射分析

使用 X 射线衍射仪对制备的 PZT 粉末与 P(VDF-TrFE) 复合材料纳米纤维膜进行 XRD 分析,其测试结果经过 PeakFit 软件分峰处理后如图 6 所示。PZT 粉末质量分数为 0 的样本在  $2\theta=20^\circ$  处有明显的波峰,说明了 P(VDF-TrFE) 在纳米纤维膜中存在大量的(110)晶向,即 P(VDF-TrFE) 以  $\beta$  相存在。而随着 PZT 粉末质量分数的增加, $2\theta=20^\circ$  处的波峰减小,PZT 粉末的(100)、(110)、(111)、(200)、(210)等晶向波峰开始增大。而 PZT 粉末质量分数为 6% 和 8% 两个样本的 X 衍射波峰已无明显差别。图中,P 代表 P(VDF-TrFE),C 代表锆钛酸铅陶瓷。

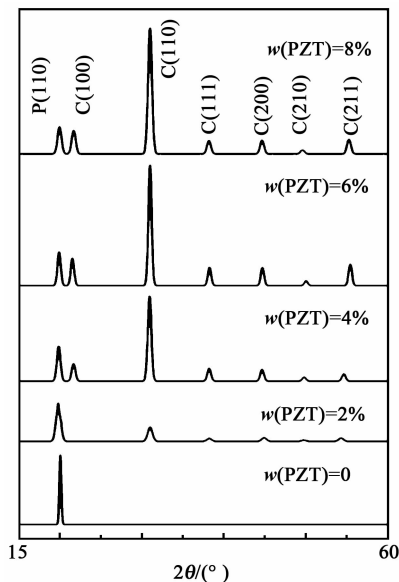


图 6 纳米纤维膜的 XRD 测试结果

## 3 结束语

本文通过自行搭建的,利用滚筒收集装置收集纺丝的静电纺丝平台,制备了锆钛酸铅陶瓷粉末与聚偏氟乙烯三氟乙烯复合材料纳米纤维膜。使用扫描电子显微镜观察了纳米纤维膜的形貌特征。以纳米纤维直径一致性和纺丝质量等为评价标准,静电纺丝方式制备的纳米纤维在锆钛酸铅陶瓷粉末质量分数为 4% 时,取得了最好的结果。纳米纤维膜的 X 线衍射结果表明静电纺丝可有效制备包含  $\beta$  相的聚偏氟乙烯三氟乙烯纳米纤维,且随着锆钛酸铅陶瓷粉末质量分数的升高,代表锆钛酸铅陶瓷粉末的波峰会增大而聚偏氟乙烯三氟乙烯  $\beta$  相的波峰则减小。

## 参考文献:

[1] 杜晓莉,张修丽,刘宏波,等.聚(偏氟乙烯-三氟乙烯)纳米薄膜极化反转与疲劳特性[J].物理学报,2015,

64(16):397-405.

- DU Xiaoli, ZHANG Xiuli, LIU Hongbo, et al. Study of ferroelectric switching and fatigue behaviors in poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer nanofibers[J]. Acta Phys Sin, 2015, 64(16):397-405.
- [2] 夏钟福,马珊珊,朱伽倩,等.聚四氟乙烯多孔膜的压电活性及其稳定性[J].物理学报,2003,52(8):2075-2080.
- XIA Zhongfu, MA Shanshan, ZHU Jiaqian, et al. Piezoelectric activity and its stability of polytetrafluoroethylene(PTFE) films[J]. Acta Phys Sin, 2003, 52(8):2075-2080.
- [3] 林秀娟,张斗,张晓泳,等.锆钛酸铅压电纤维及其复合材料的结构与性能表征[C]//长沙:中国功能材料及其应用学术会议,2010.
- [4] 董丽杰,赵广辉,熊传溪,等.压电陶瓷粒度分布对锆钛酸铅/聚偏氟乙烯复合材料电性能的影响[J].复合材料学报,2009,26(4):63-67.
- DONG Lijie, ZHAO Guanghui, XIONG Chuanxi, et al. Effect of piezoelectric particles size distribution on electric properties of PZT/PVDF composites[J]. Acta Mater Compos Sin, 2009, 26(4):63-67.
- [5] 胡渊,龚国斌,曹东升,等.压电/磁致伸缩/环氧树脂层合复合材料的电磁效应及其频响特性[J].复合材料学报,2007,24(4):29-33.
- HU Yuan, GONG Guobin, CAO Dongsheng, et al. Magnetolectric effect and its frequency response for PZT/Terfenol-D/epoxy laminate composites[J]. Acta Mater Compos Sin, 2007, 24(4):29-33.
- [6] 杨大祥,李恩重,郭伟玲,等.静电纺丝制备纳米纤维及其工业化研究进展[J].材料导报,2011,25(15):64-68.
- YANG Daxiang, LI Enzhong, GUO Weiling, et al. Research and industrial development of nanofibers prepared by electrospinning[J]. Materials Review, 2011, 25(15):64-68.
- [7] 李蒙蒙,朱瑛,仰大勇,等.静电纺丝纳米纤维薄膜的应用进展[J].高分子通报,2010(9):44-53.
- LI Mengmeng, ZHU Ying, YANG Dayong, et al. Progress in applications of electrospun nanofibrous membranes[J]. Chin Polym Bull, 2010(9):44-53.
- [8] 李岩,黄争鸣.聚合物的静电纺丝[J].高分子通报,2006(5):12-19.
- LI Yan, HUANG Zhengming. Electrospinning of polymers[J]. Chin Polym Bull, 2006(5):12-19.
- [9] KATTA P, ALESSANDRO M, AND R D R, et al. Continuous electrospinning of aligned polymer nanofibers onto a wire drum collector[J]. Nano Letters, 2004,4(11):2215-2218.
- [10] CHAN H L W, NG P K L, CHOY C L. Permittivity and electrical conductivity of PZT/P(VDF-TrFE) 0-3 composites[J]. Ferroelectrics, 1997, 201(1):225-234.
- [11] 王策,卢晓峰,蔡晴,等.有机纳米功能材料[M].北京:科学出版社,2011.
- [12] BAUMGARTEN P K. Electrostatic spinning of acrylic microfibrils[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 1971, 36(1):71-79.