

文章编号 1004-924X(2016)10-2498-07

电纺压电聚偏二氟乙烯有序纳米纤维及其在压力传感器中的应用

王凌云*, 马思远, 吴德志

(厦门大学机电工程系, 福建 厦门 361000)

摘要:针对传统静电纺丝法制备聚偏二氟乙烯(PVDF)压电纤维工艺复杂和效率低等问题,提出了采用滚筒收集方式制备PVDF有序纳米纤维的方法。通过改变滚筒转速收集纤维,得到了有序程度不同的PVDF纤维膜。用傅立叶变换红外光谱(FTIR)分析了有序纤维膜 β 晶相的含量,并利用NI数据采集卡在相同条件下测试了纤维膜的压电特性。结果表明:随着滚筒转速提高,纤维有序度增强, β 相的含量提高,压电电压输出也明显增大,由此得知滚筒转速变化对 β 晶相的含量及压电输出电压的影响规律基本一致。基于得到的结果,设计制作了利用该有序PVDF纤维膜的压力传感器,并在不同气压下进行了动态响应测试。结果显示:所制备的PVDF有序纤维压力传感器在0.145~0.165 MPa下的电压输出随气压的增加呈线性增大,表现出了良好的线性度,其灵敏度达179 mV/kPa。采用该方法制备PVDF纤维对研制动态压力传感器极有意义。

关键词:静电纺丝;滚筒收集;聚偏二氟乙烯有序纳米纤维;压电特性;压力传感器

中图分类号:TP212.12;TQ343 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/OPE.20162410.2498

Electrospinning of aligned PVDF nanofibers with piezoelectricity and its application in pressure sensors

WANG Ling-yun*, MA Si-yuan, WU De-zhi

(Department of Mechanical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361000, China)

* Corresponding author, E-mail: wangly@xmu.edu.cn

Abstract: It has complex process and lower efficiency when traditional electrospinning preparation method is used to prepare the poly(vinylidene fluoride) (PVDF) piezoelectric fibers, so this paper proposes a new method for the PVDFs by using a rotation drum to collect aligned PVDF nanofibers. Aligned fiber membranes with different alignment degrees were collected by changing the rotating speed. Then, the Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy was used to analyze the content of β phase of the fiber membranes and a data acquisition card of National Instrument (NI) was used to re-search the piezoelectric property of piezoelectric fiber membrane under the same pressing force. The results show that the order of fiber alignment and the content of β phase are both improved as the rotating speed increasing, and the output voltage of piezoelectric also increases, which indicates that the change of rotating speed has the same influence on the content of β phase and the output voltage.

收稿日期:2016-05-07;修订日期:2016-06-10.

基金项目:国家自然科学基金青年基金资助项目(No. 51105320)

Based on the aligned PVDF fiber membrane, a pressure sensor was designed and its dynamic responses under different air pressures were obtained with a lab-made testing system. In the pressure range of 0.145–0.165 MPa, the piezoelectric output of the sensor increases linearly with the increment of air pressure, showing excellent linearity and high sensitivity up to 179 mV/kPa. The preparing method for PVDF nanofibers has wide application prospects, especially in the field of high accuracy dynamic pressure tests.

Key words: electrospinning; rotating drum collection; aligned Poly Vinylidene Fluoride (PVDF) nanofiber; piezoelectric property; pressure sensor

1 引言

作为一种压电聚合物,聚偏二氟乙烯(Polyvinylidene Fluoride, PVDF)具有频响宽、声阻抗低、机械性能强度高、柔性等优点^[1],被广泛应用于能量收集、压力传感、脉搏监测、吸声体等领域^[2-4]。PVDF至少有 α 、 β 、 δ 、 γ 共4种晶相,其中 β 相具有最强的自发偶极。因此,增加 β 相的含量是提高PVDF薄膜压电性能的关键。传统上,制备PVDF压电薄膜的方式是先机械拉伸后电场极化,工艺复杂且效率低下。

静电纺丝是利用高压静电场将聚合物溶液或熔流体拉伸形成“泰勒锥”(Taylor Cone)并形成喷射细流(“射流”),最终在接收装置上得到较细的纤维状物质的工艺过程。由于电纺过程同时存在拉伸和极化的物理特征,可利用它实现一步制备PVDF压电纤维膜,简化了工艺步骤^[5,6]。Y. R. Wang等人用静电纺丝得到的PVDF纤维膜制备了压力传感器。Tingping Lei等人通过在针尖增加铜片电极的方式改变电场分布,从而改善PVDF纤维膜的压电性能。但这些方法制备的静电纺丝纤维呈杂乱状态,因而纤维膜的总体压电性能会因无序纤维间的相互抵消作用而降低^[7-11]。

本文采用改进后的静电纺丝方法,通过高速旋转的金属滚筒进行纤维的收集,得到了有序的PVDF纤维膜。采用扫描电子显微镜(SEM)对其纤维有序性进行观察,利用傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)对纤维内晶相的组成进行了定性分析,并通过 Lambert-Beers 定律定量分析了 β 晶相含量。测试了不同转速制备的PVDF纤维膜在相同压力激励下的输出压电电压,论证了这种

方法可提高PVDF纤维膜内的 β 相含量和压电性能^[12-18]。最后设计制作了基于此有序纤维的压力传感器并进行了动态压力特性的测试。

2 实验部分

将一定量的PVDF粉末(分子量534 000 g/mol)溶于体积比为5:5的DMF和丙酮的混合溶剂中,置于磁力搅拌机上常温搅拌12 h得到溶质质量分数为16%的胶体溶液。

制备PVDF有序纤维的装置如图1(a)所示,由注射泵(Harvard Apparatus MA 01746),直流高压电源(DW-SA403-1ACE5),滚筒(直径为10 cm)和滚筒转速控制装置等组成。高压电源的正极与平头针尖(内径为0.25 mm)相连接,负极通过电刷与滚筒相连。用2.5 ml注射器抽取上述所配置的适量胶体溶液,并用注射泵推动溶液以一定速率流出平头针尖,待胶体溶液在针尖形成悬挂的液滴时,打开直流电源,PVDF液滴在强电场力的作用下,克服表面张力后形成射流。射流在空中受到进一步拉伸和溶剂挥发,最终形成纳米纤维并到达接地的金属滚筒上。在保证施加电压、供液速度和针尖到收集板间距等其他参数相同的前提下,改变转筒转速,制得4组PVDF纤维膜,具体参数如表1所示。

表 1 实验中参数设置

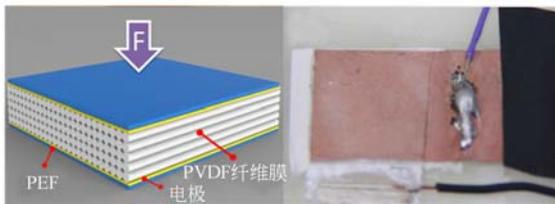
Tab. 1 Setting parameters

样品 序号	针尖至滚筒 距离/cm	施加电压 /kV	滚筒转速 ($r \cdot \min^{-1}$)
i	10	8	500
ii	10	8	1 000
iii	10	8	1 500
iv	10	8	2 000

用扫描电子显微镜(SEM, LEO1530)观察 4 组纤维膜的表面形貌。并用傅立叶变换红外线光谱分析仪(FTIR, Nicolet Avator)记录波数在 $400 \sim 1\,500\text{ cm}^{-1}$ 内纤维薄膜的红外光谱图。最后将不同转速制得的纤维膜裁成 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的正方形(如图 1(c)), 其上下两面引出电极(如图 1(d)), 放在图 1(b)所示的装置上测试并记录压电电压输出。



(a) 纺丝装置图 (b) 测试系统概图
(a) Setup for eletrospinning (b) Testing system



(c) 测试样品概图 (d) 测试样品实物图
(c) Testing sample (d) Material object of testing sample

图 1 实验装置图

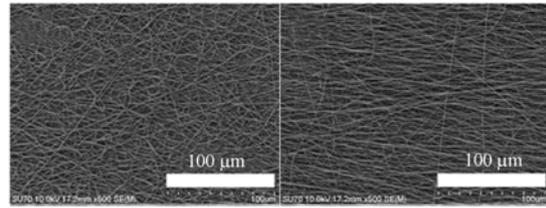
Fig. 1 Experimental device diagram

3 结果与讨论

3.1 纤维形貌与直径

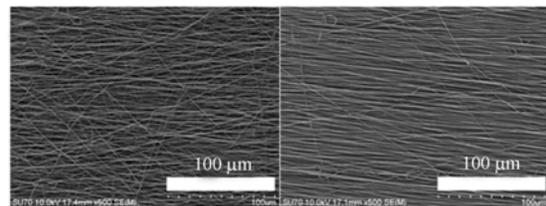
在供液速度为 $400\ \mu\text{L}/\text{hr}$ 的恒定条件下, 利用表 1 中的参数制备的纤维薄膜的 SEM 电镜如图 2 所示。可见 PVDF 纤维膜内纤维整体排列的有序程度受转速影响较大。图 2(a) 中, 当滚筒转速为 $500\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 收集到的纤维呈现无序状分布。随着滚筒转速的增加, 纤维有序性逐渐提高, 且排列更为紧密。由于传统静电纺丝过程中, 射流存在螺旋鞭动, 当收集板静止或者低速运动时, 收集到的纤维是杂乱无序的^[19-22]。而用高速旋转的滚筒收集时, 当旋转滚筒表面对纤维的切向拉伸速度大于或等于纤维的喷射速度时, 就能收集到有序排列的纤维, 并且随着滚筒转速增

加, 纤维的有序性不断提高。



(a) 为 $500\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速的纤维膜 (b) 为 $1\,000\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速的纤维膜

(a) PVDF fiber mats under $500\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ (b) PVDF fiber mats under $1\,000\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$



(c) 为 $1\,500\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速的纤维膜 (d) 为 $2\,000\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速的纤维膜

(c) PVDF fiber mats under $1\,500\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ (d) PVDF fiber mats under $2\,000\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$

图 2 4 种滚筒转速下纤维 SEM 图

Fig. 2 SEM pictures of PVDF fiber mats fabricated with different rotating speeds of drum

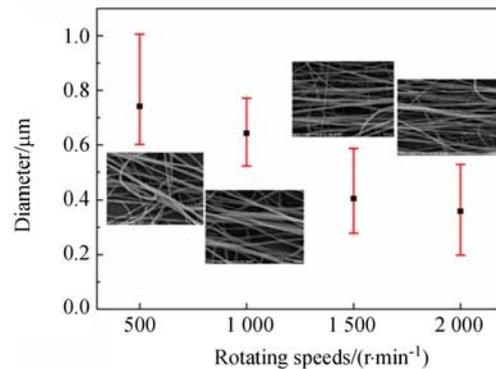


图 3 四种滚筒转速下纤维直径统计, 插图为相应的 SEM 图

Fig. 3 Statistics of fiber diameter of electrospun PVDF fibers collected with different rotating speeds of drum

利用图像处理软件 ImageJ 对纤维直径进行统计, 结果如图 3 所示, 随着滚筒转速的提高, 纤维的平均直径减小。这说明纤维受到了高速旋转

滚筒的机械拉伸,并且拉伸效果随着滚筒转速提高而增强,形成更细的纤维。

3.2 纤维膜内的晶相分析

图 4 所示为 4 种转速制备的纤维膜的傅立叶变换红外光谱图,在波数分别为 475、510、840、1 275 和 1 431 cm^{-1} 处出现的峰值对应于 β 晶相,表明 4 种转速条件下收集到的纤维膜中都有 β 晶相的存在。在波数为 840 和 1 275 cm^{-1} 处的峰值随着转速的增加而变高。

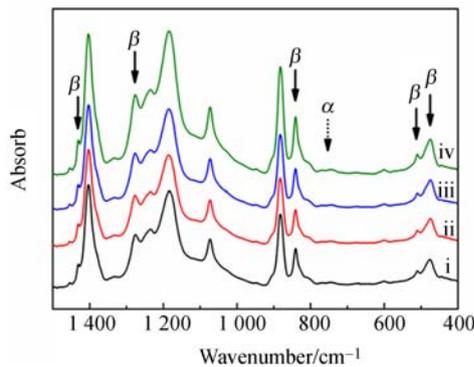


图 4 4 种滚筒转速下纤维 FTIR 谱图

Fig. 4 FTIR spectrum of four samples prepared with different speeds of rotating drum

采用 Lambert-Beer 定律可确定 4 种纤维膜内 β 相的含量:

$$F(\beta) = \frac{X_{\beta}}{X_{\alpha} + X_{\beta}} = \frac{A_{\beta}}{1.26A_{\alpha} + A_{\beta}}, \quad (1)$$

其中: X_{α} 、 X_{β} 分别为 α 晶相和 β 晶相中晶体的质量分数,取这四种转速纤维膜的红外光谱,在波数为 840 cm^{-1} 处对应 β 相的吸收量 A_{β} 和波数为 762 cm^{-1} 对应 α 晶相吸收量 A_{α} 代入其中,计算结果如图 5 所示。可见随着转速的提高, β 相含量也逐渐增加。已有研究表明机械拉伸^[23]及强电场^[24](5 MV/cm)作用均能促进 PVDF 由 α 相向 β 相转变。由于施加在针尖上的电压相等,而滚筒转速不同,故 β 相含量的增加应由机械拉伸作用的增强所致。

3.3 压电性能测试

对 PVDF 纤维膜利用图 1(b)所示的测试系统进行压电性能测试。测试系统由激振台、用于放置样品的升降台、National Instrument (NI) 数据采集系统等组成。测试过程中,激振台的振幅固定,振动频率为 1 Hz,纤维膜的上下表面有铜

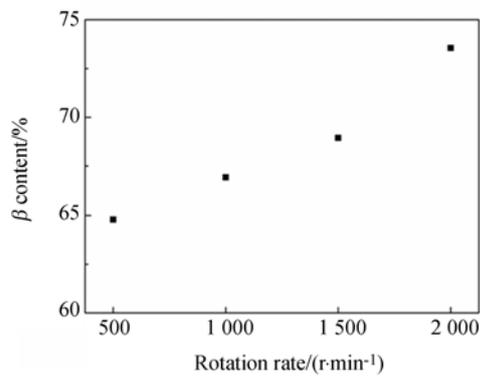


图 5 四种滚筒转速下纤维膜内 β 相含量的计算值

Fig. 5 Calculated β content of four samples prepared with different speeds of rotating drum.

电极,并用引线与数据采集端相连,采集的电压波形及统计结果如图 6 所示。

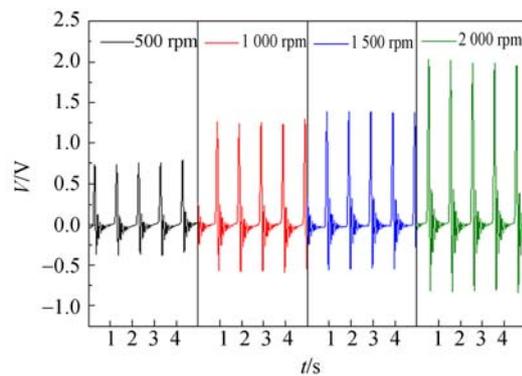


图 6 相同测试条件下四种滚筒转速制得的纤维膜压电电压波形图

Fig. 6 Piezoelectric output voltage waves of four PVDF fiber mat prepared with different speeds of drum

可见,较高滚筒转速制备的纤维膜的压电信号远强于低转速制得的纤维膜。从统计结果来看,压电电压输出与滚筒转速之间趋近于线性正相关,并在滚筒转速为 2 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下平均压电电压可达到 2 V 左右。这一方面是由于纤维膜内 β 晶相含量的提高;另一方面是由于纤维膜内纤维有序性的增加,使得纤维之间由于空间位置关系所造成的压电响应抵消现象得以减弱,获得更好的纤维间压电性能的叠加。因此利用该实验方法制备的有序 PVDF 纤维膜具有良好的压电响应性能,且随着滚筒转速的提高,压电性能更为显著。

4 基于有序电纺 PVDF 纤维的压力传感器

基于有序电纺 PVDF 纤维,制作如图 7(a)所示结构的压力传感器,该传感器由 PVDF 感应装置、2 个探测针和 2 根导线等构成。感应装置由 $1.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$ 纤维膜放于两片薄铝电极之间,上下为两片 PDMS 基底作为保护和感压薄膜。感应装置及信号调理电路采用不锈钢金属外壳封装,如图 7(b)所示,为了将微弱的压电信号转化为放大的电信号并实现输入阻抗匹配,在信号调理电路中采用如图 7(c)所示的电荷放大电路,该信号调理电路还包括高低频噪声和 50 Hz 市电干扰信号的滤波电路。对基于上述实验制备的 PVDF 纤维膜利用图 7(d)所示的测试系统进行压电性能测试。测试系统由气泵、调压阀、压力传感器和示波器等组成。

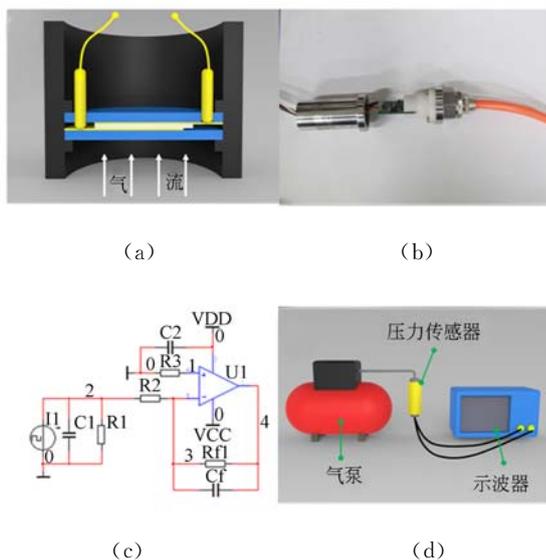


图 7 压力传感器示意图、电路图、敏感单元和传感器实物图

Fig. 7 Statistics of pressure sensor, signal condition circuit, sensing element and picture of sensor

测试过程中,气泵产生频率固定为 1 Hz 的动态气流,经调压阀调节输出气流的压力,当气流压力幅值逐渐增大时,输出压电电压随气压幅值变化情况如图 8 所示。随着动态气压幅值的增加,

压电输出电压增大。该传感器在 $0.145 \sim 0.165$ MPa 内对气压呈较好的线性响应,由于采用了有序 PVDF 纳米纤维作为压电传感器的敏感单元,因而该压力传感器表现出了较高的灵敏度,可达 179 mV/kPa ,故采用该方法制备的压力传感器适合由于动态压力测量要求特别敏感的场所。

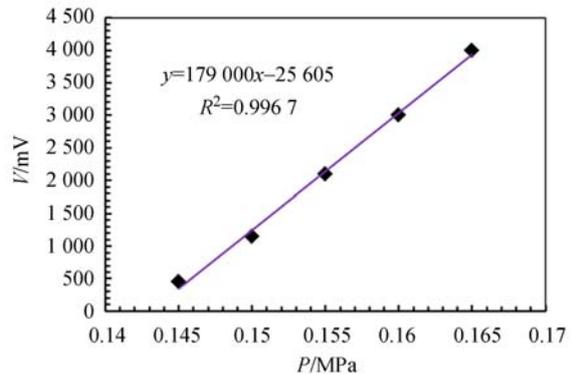


图 8 动态气压频率恒定时输出电压随气压幅值变化曲线

Fig. 8 Pressure response curve of pressure sensor

5 结 论

本文利用静电纺丝和滚筒收集的方法得到了有序 PVDF 纳米纤维。由 SEM 发现,纤维膜内纤维排列的有序性会随着滚筒转速的增加而提高,而纤维直径随着滚筒转速提高而减小。由 FTIR 谱图以及 Lambert-Beer 定律计算可知,随着转速提高,纤维膜内 β 晶相含量增大,接近 80%。基于实验获取有序 PVDF 纳米纤维制备压力传感器,并对其进行性能测试,实验结果给出输出响应随滚筒转速的变化规律,说明增加转速导致 β 晶相含量和纤维取向度一致性的提高均会改善 PVDF 压电性能。对基于该方法制备的 PVDF 压力传感器的动态气压测试结果表明,该压力传感器有较高的灵敏度,可达 179 mV/kPa ,线性度良好,在 $0.145 \sim 0.165$ MPa 内呈线性响应,且响应范围宽,应用领域广,具有很好的实用价值,因此采用该方法制备的 PVDF 压电薄膜可为动态压力传感器的制备和研究提供参考。

参考文献:

- [1] 靳亚静. PVDF 动态特性研究与键盘应用设计[D]. 大连:大连理工大学,2009.
JIN Y Y. *The Research on PVDF Dynamic Response and Design of Keyboard Application*[D]. Dalian:Dalian University of Technology, 2009. (in Chinese)
- [2] 王奇武,周凤星. 可穿戴式无线脉搏监测系统前端设计[J]. 计算机测量与控制,2014,22(10):3135-3137.
WANG Q W, ZHOU F X. Front-end design of wearable wireless pulse monitoring system [J]. *Computer Measurement & Control*, 2014, 22(10): 3135-3137. (in Chinese)
- [3] FANG J, WANG X, LIN T. Electrical power generator from randomly oriented electrospun poly (vinylidene fluoride) nanofibre membranes[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 30(21):11088-11091.
- [4] 卢朝洪,梅涛,骆敏舟,等. 一种用于机器人手爪的 PVDF 接触力传感器设计[J]. 压电与声光,2006,28(3):311-313.
LU CH H, MEI T, LUO M ZH, *et al.*. A PVDF contact force sensor for robotic hand [J]. *Piezoelectrics & Acousto-optics*, 2006, 28(3):311-313. (in Chinese)
- [5] 郑高峰,王凌云,孙道恒. 基于近场静电纺丝的微纳米结构直写技术[J]. 光学精密工程,2008,16(1):20-24.
ZHENG G F, WANG L Y, SUN D H. Micro nano-structure direct-write technology based on near-field electrospinning [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2008, 16(1):20-24. (in Chinese)
- [6] 于永泽,刘媛媛,陈伟华,等. 溶剂挥发对静电纺丝纳米纤维支架直径与沉积的影响[J]. 光学精密工程,2014,22(2):420-425.
YU Y Z, LIU Y Y, CHEN W H, *et al.*. Effect of solvent evaporation on diameter and deposition of nanofibrous scaffold in electrospinning [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2014,22(2):420-425. (in Chinese)
- [7] DOSHI J, RENEKER D. Electrospinning process and applications of electrospun fibers[J]. *Journal of Electrostatics*, 1995, 35(2-3): 151-160.
- [8] LI D, XIA Y. Electrospinning of nanofibers: Reinventing the wheel[J]. *Advanced Materials*, 2004, 16(14): 1151-1170.
- [9] BAE J H, CHANG S H. Characterization of an electroactive polymer (PVDF-TrFE) film-type sensor for health monitoring of composite structures [J]. *Composite Structures*, 2015, 1(131):1090-1098.
- [10] CHIEH C, FUH Y K, LIWEI L. A direct-write piezoelectric PVDF nanogenerator [C]. *Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference*, 2009. TRANSDUCERS 2009. *International*, 2009, 10:1485-1488.
- [11] PU J, YAN X, JING Y. Electrospun aligned fibrous arrays and twisted ropes: Fabrication, mechanical and electrical properties, and application in strain sensors[J]. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 2010, 10(475):131-136.
- [12] MARQUES S M, TAVARES C J, LANCEROS-MENDEZ S, *et al.*. X-ray scattering experiments on sputtered titanium dioxide coatings onto PVDF polymers for self-cleaning applications[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 119(2): 726-731.
- [13] TASCAN M. Optimization of process parameters of wet-spun solid PVDF fibers for maximizing the tensile strength and applied force at break and minimizing the elongation at break using the Taguchi method [J]. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2014, 9(1): 165-173.
- [14] KOLEV G D, ALEKSANDROVA M P, DENISHEV K H. Spray deposition of PVDF layers with application in MEMS pressure sensors [J]. *International Journal of Reasoning-based Intelligent Systems*, 2013, 5(3): 177-182.
- [15] BERINGER L T, XU X, SHIH W, *et al.*. An electrospun PVDF-TrFE fiber sensor platform for biological applications [J]. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 2015, 222(11): 293-300.
- [16] MA C C, CHUANG K C, PAN S Y. Polyvinylidene fluoride film sensors in collocated feedback structural control: Application for suppressing impact-induced disturbances [J]. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency*

- Control*, 2011, 58 (12):2539-2554.
- [17] ZHU H, LU Y, LIU X, *et al.*. The manufacture and mechanical analysis of the PVDF flexible sensors[J]. *Sensors and Transducers*, 2013, 158 (11):33-40.
- [18] 徐浩, 芮筱亭, 冯宾宾, 等. 基于 PVDF 压电薄膜的大口径火炮底发射装药挤压应力测试方法[J]. *振动与冲击*, 2012, 31 (22): 20-23+44. (in Chinese)
- XU H, RUI X T, FENG B B, *et al.*. Measuring method for big area projectile base compression stress of propellant charge based PVDF piezoelectric film[J]. *Journal of Vibration and Shock*, 2012, 31(22): 20-23+44. (in Chinese)
- [19] DEZHI W, SHAOHUA H, ZHIMING X, *et al.*. Piezoelectric properties of PVDF nanofibers via non-uniform field electrospinning. in Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale (3M-NANO) [C]. *International Conference on*, 2014, 10: 285-289.
- [20] 王庆锋, 吴斌, 宋吟蔚, 等. PVDF 压电传感器信号调理电路的设计[J]. *仪器仪表学报*, 2006, 27(6): 1653-1655.
- WANG Q F, WU B, SONG Y W, *et al.*. Design of signal conditioner circuit for the PVDF piezoelectric transducer [J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2006, 27(6):1653-1655. (in Chinese)
- [21] SUK H P, DONG Y Y. Fabrication of aligned electrospun nanofibers by inclined gap method[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 120 (3): 1800-1807.
- [22] 李文望, 郑高峰, 王衡, 等. 电纺直写纳米纤维在图案化基底的定位沉积[J]. *光学精密工程*, 2010, 18 (10):2231-2238.
- LI W W, ZHENG G F, WANG X, *et al.*. Position deposition of electrospinning direct-writing nanofiber on pattern substrate [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2010, 18(10):2231-2238. (in Chinese)
- [23] SENCADAS V, *et al.*. α to β phase transformation and microstructural changes of PVDF films induced by uniaxial stretch[J]. *Journal of Macromolecular Science*, 2009, 48(3): 514-525.
- [24] DAVIS G, *et al.*. Electric field induced phase changes in poly (vinylidene fluoride)[J]. *Journal of Applied Physics*, 1978, 49(10): 4998-5002.

作者简介:



王凌云(1978—),男,四川通江人,副教授,2001年、2009年于厦门大学分别获得学士和博士学位,主要从事 MEMS 和惯性传感器的设计、制作和控制,微纳加工及应用等方面的研究。E-mail: wangly@xmu.edu.cn



马思远(1995—),女,河南南阳人,2013年就读于厦门大学电气工程及其自动化专业。E-mail: 940936803@qq.com

(版权所有 未经许可 不得转载)