

文章编号: 1008-9357(2025)01-0051-09

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20240826001

含聚偏氟乙烯互穿网络凝胶的合成及其压电性能

杜丽君^{1,2}, 孟庆华³, 金鑫^{2,3}

(1. 上海华谊集团三爱富新材料有限公司, 上海 200023; 2. 上海交通大学华谊三爱富氟材料联合研发中心, 上海 201100; 3. 上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘要: 为构筑具有较高压电性能、高柔性的含聚偏氟乙烯(PVDF)水凝胶, 采用原位交联聚合和溶剂置换相结合的合成方法, 以丙烯酰胺(AM)为单体、*N,N'*-亚甲基二丙烯酰胺(MBA)为交联剂、过硫酸铵(APS)为引发剂, 设计了聚丙烯酰胺(PAM)交联网络与PVDF分子链互穿的水凝胶。采用傅里叶红外光谱、X射线衍射、核磁共振等表征手段对互穿网络水凝胶的结构与性能进行了研究。结果表明, PVDF分子链均匀分布在水凝胶结构中, 并与PAM交联网络互穿; PVDF的 β 晶型明显增加; 含PVDF的水凝胶表现出优异的力学性能和压电性能, 在12.5 kPa压缩应力下最高电压差可达15.17 mV, 展现了作为高性能压电传感器材料的应用潜力。

关键词: 聚偏氟乙烯; 聚丙烯酰胺; 互穿网络凝胶; 聚丙烯腈; 压电性能

中图分类号: TB34

文献标志码: A

Synthesis and Piezoelectricity Behavior of PVDF-Based IPN Hydrogel

DU Lijun^{1,2}, MENG Qinghua³, JIN Xin^{2,3}

(1. Shanghai Huayi 3F New Material Co. Ltd., Shanghai 200023, China; 2. Joint Research and Development Center of Fluorine Materials of Shanghai Jiao Tong University and Huayi 3F, Shanghai 201100, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: In order to produce poly(vinylidene fluoride) (PVDF)-containing hydrogels with high electrical conductivity and high flexibility, a combination of *in situ* cross-linking polymerization and solvent substitution was used to design a hydrogel in which the polyacrylamide (PAM) cross-linking network was interpenetrated with the molecular chain of PVDF, using acrylamide (AM) as the monomer, *N,N'*-methylenebisacrylamide (MBA) as the cross-linking agent, and ammonium persulfate (APS) as the initiator. The structure and properties of the interpenetrating network hydrogels were investigated by means of Fourier-transform infrared spectroscopy, X-ray diffractometry, nuclear magnetic resonance and other methods. The results show that PVDF molecular chains are uniformly distributed in the hydrogel structure and interpenetrate with the PAM network, and the β -crystalline form of PVDF is significantly increased. The PVDF-based hydrogel exhibits excellent mechanical and piezoelectric properties, with the highest potential output of 15.17 mV under the compressive stress of 12.5 kPa, highlighting its potential as a robust material for the high-performance piezoelectric sensors.

Key words: polyvinylidene; polyacrylamide; interpenetrating network gel; polyacrylonitrile; piezoelectricity

收稿日期: 2024-08-26

基金项目: 内蒙古自治区上海交通大学科技合作专项(2023XYJG0001-01-06); 上海交通大学医工交叉资助项目(YG2022QN040, YG2023QNB14)

作者简介: 杜丽君(1985—), 女, 江西人, 博士生, 高级工程师, 主要研究方向为含氟聚合物的合成方法和聚合反应工艺。E-mail: dulijun@shhuayi.com

通信联系人: 孟庆华, E-mail: qhmeng@sjtu.edu.cn; 金鑫, E-mail: jxcindy@sjtu.edu.cn

引用格式: 杜丽君, 孟庆华, 金鑫. 含聚偏氟乙烯互穿网络凝胶的合成及其压电性能[J]. 功能高分子学报, 2025, 38(1): 51-59.

Citation: DU Lijun, MENG Qinghua, JIN Xin. Synthesis and Piezoelectricity Behavior of PVDF-Based IPN Hydrogel [J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(1): 51-59.

近年来,便携式和可穿戴电子产品在个人医疗保健、环境监测以及娱乐设备方面引起了大家的关注^[1]。压电传感器利用了压电材料的压电特性,以其卓越的柔韧性、迅捷的响应速率、高灵敏度、宽广的频率带宽、广泛的动态范围、低廉的成本以及易于加工的特性,在众多领域如可穿戴电子产品、医疗设备、结构健康监测、加工过程监测、结构参数测量、表面声波检测设备、硬盘驱动器和麦克风等得到了广泛应用^[2,3]。穿戴和健康监测等应用场景对压电材料的柔性化、亲肤性和生物相容性提出了更高的要求^[4,5]。因此,基于有机结构的压电材料,尤其是柔韧亲肤的凝胶型压电材料,近年来成为研究的热点^[6,7]。

1969年,Kawai通过对聚偏氟乙烯(PVDF)进行机械拉伸和电场处理,发现其具有压电性能^[8]。PVDF有多种形式的分子晶体结构,根据样品制备方法的不同结构会发生转变。PVDF较常见的晶型结构主要是 α 、 β 、 γ 晶型: α 相最稳定,当聚合物从熔体中凝固时就存在,然而,它是非极性的,没有偶极矩。 β 相是非零偶极矩的,其氢原子和氟原子位于碳链的相对两侧,因此该相具有极性,压电性能较好^[9]。 β 相因其出色的压电、热释电和铁电性能而被视为关键的晶体形式。为了使 β 相占主导地位,必须先对PVDF进行极化^[10]。极化PVDF的压电系数为 $-24\sim-34$ pC/N,它是负值,这意味着PVDF在受到电场时会压缩而不是膨胀^[11]。尽管PVDF的结晶度(50%~60%)很高,但在极化之前仍需要拉伸,以促进PVDF向 β 相的构象转变,从而增强PVDF的压电性能^[12-19]。

近期的研究表明,临近分子的极性和偶极能够诱导PVDF的晶型变化,增加PVDF分子有序排列及 β 晶型的增加^[20,21]。极性较高的聚合物与PVDF分子链产生近距离相互作用,诱导更多 β 晶型形成,从而得到具有压电性能的PVDF的水凝胶材料(下文简称PVDF水凝胶)。这样既能够保持和促进PVDF的压电性能、又能借助聚合物分子链的柔性提高PVDF材料的柔性,因此是PVDF基压电传感的首选柔性材料类型^[22-24]。然而,PVDF的强极性和对溶剂的特异性选择,使得其与其他非氟材料的相容性较差,这成为了PVDF基柔性压电材料设计和制备的一大难点。经典的水凝胶制备方式依赖于材料间的相容性和相互作用,但PVDF的这些特性使得其难以直接制备成水凝胶,从而极大地限制了其在该领域的应用拓展。

为了克服这些限制,本文提出了结合原位聚合交联和溶剂置换法的合成思路,构建均相分布、具有互穿网络的PVDF水凝胶,形成综合PVDF压电型和非氟聚合物交联网络水凝胶材料柔性的柔性压电材料。具体思路是,首先以丙烯酰胺(AM)单体为模型单体,利用PVDF在二甲基亚砜(DMSO)中较好的溶解性,引入单体AM与PVDF进行共聚,在DMSO溶剂中构建出凝胶的网络结构,再通过透析、浸泡等手段将溶剂置换为水。本方法具有普适性,通过引入互穿网络结构,有效地克服了PVDF与非氟材料相容性差的问题,为PVDF在水凝胶领域的材料构筑开辟了新的方法和思路。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

PVDF: FR904型,上海三爱富有限公司; AM、丙烯腈(AN)、 N,N' -亚甲基二丙烯酰胺(MBA): 分析纯, $w\geq 99.0\%$, 上海泰坦科技股份有限公司; DMSO: 分析纯, $w=99\%$, 上海麦克林生化科技有限公司; 过硫酸铵(APS): 分析纯, $w=98\%$, 北京百灵威科技有限公司。

1.2 PVDF/PAM水凝胶的制备

PVDF/PAM预聚溶液的组成如表1所示。首先将一定量的PVDF粉末加入到5.0 mL DMSO溶剂中。充分搅拌后,加入AM粉末继续搅拌溶解,接着加入一定量的交联剂MBA和引发剂APS,经剧烈搅拌形成均一的溶液。然后将预聚液倒入模具中,放入烘箱中70 °C静置3 h直至反应完全,凝胶完成聚合。最后将样品在室温下用去离子水浸泡3 d,置换溶剂(每6 h更换1次水,以达到去除残留单体、引发剂和DMSO的目的),即可获得PVDF/PAM水凝胶。作为对比,聚丙烯酰胺水凝胶(PAM)不加入PVDF,制备方法同上。

1.3 测试与表征

1.3.1 傅里叶红外光谱(FT-IR) 将水凝胶样品放入冷冻干燥机(SCIENTZ-10N,宁波新芝生物科技股份有限公司),在-40 °C真空干燥48 h,去除水凝胶样品中的水分。将样品切成约0.1 mm³的块状固体,使用红外光谱仪(美国THERMO FISHER公司Nicolet 6700型)的全反射衰减(ATR)模式扫描水凝胶在波数400~4000 cm⁻¹的吸光度。

表1 PVDF/PAM 预聚溶液的组成
Table 1 Composition of PVDF/PAM prepolymer solution

Sample	<i>m</i> (PVDF)/g	<i>m</i> (AM)/g	<i>m</i> (MBA)/g	<i>m</i> (APS)/g
PVDF5/PAM	0.25	2.0	0.20	0.050
PVDF10/PAM	0.50	2.0	0.20	0.050
PVDF15/PAM	0.75	2.0	0.20	0.050
PVDF20/PAM	1.00	2.0	0.20	0.050
PVDF/PAM20	0.25	1.0	0.10	0.025
PVDF/PAM40	0.25	2.0	0.20	0.050
PVDF/PAM60	0.25	3.0	0.30	0.075
PVDF/PAM80	0.25	4.0	0.40	0.100
PAM	0	2.0	0.20	0.050

1.3.2 X射线衍射(XRD) 将冻干后的样品在红外灯下用研钵磨成干燥的粉末,用X射线衍射仪(德国布鲁克公司 D8 ADVANCE Da Vinci 型)对样品进行扫描分析,扫描范围 $5^{\circ}\sim 60^{\circ}$,扫描速率 $5^{\circ}/\text{min}$ 。

1.3.3 核磁共振(NMR) 使用氘代 DMSO 作为溶剂,加入引发剂 APS 后使用 400 MHz 核磁共振波谱仪(德国布鲁克公司 Avance NEO 型),在 40°C 下每分钟扫描一次液体得到凝胶聚合过程中预聚液的核磁共振谱图。

1.3.4 热重分析(TGA) 将水凝胶样品放入冷冻干燥机中,在 -40°C 真空干燥 48 h。去除水凝胶样品中的水分后,裁剪为表面平整、边缘整齐的约 0.1 mm^3 的块状固体,在氮气保护下使用热重分析仪(美国珀金埃尔默公司 TGA8000 型)测量样品从室温至 700°C 的质量变化,升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

1.3.5 差示扫描量热(DSC) 将水凝胶样品放入冷冻干燥机中,在 -40°C 真空干燥 48 h,去除水凝胶样品中的水分后,裁剪为表面平整、边缘整齐的块状固体,取 5 mg 样品,使用差示扫描量热仪(美国 DSC 2500TA 型)在氮气气氛下从室温升温至 200°C ,保持 5 min 消除热历史后,再降温至室温,保持 5 min 消除热历史后再次升温至 200°C ,升温及降温速率均为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,得到样品的热力学数据。

1.3.6 扫描电子显微镜(SEM) 将水凝胶样品浸泡在去离子水中 3 d 使其溶胀完全,放入液氮中,得到低温断裂的凝胶样品,接着放入冷冻干燥机中真空干燥 48 h 后,裁剪为指定大小。先使用真空镀膜仪(Q150 T ES plus Quorum, 英国)在样品表面镀一层铂,接着使用低真空高分辨场发射扫描电镜(美国 NOVA Nano SEM 230 FEI 型)在 5.00 kV 加速电压下观察水凝胶的断裂截面形貌。同时进行能量色散 X 射线(EDS)能谱扫描得到面元素含量的分布。

1.3.7 力学拉伸性能 根据 GB/T 528—1998 标准定制固化模具。按表 1 中的凝胶配方制备相应的预聚溶液,倒入定制的模具中,制成宽 4 mm、厚 1 mm、长 30 mm 的哑铃型样条。水凝胶样品的拉伸性能测试使用动态热机械分析仪(DMA, 美国 TA Instruments 公司 850 TA 型),在室温下以 $2.0\text{ mm}/\text{min}$ 的速率拉伸。为减小误差,每种试样均测试 5 个以上的样品,计算测试样品的平均值及方差。其中,样品的弹性模量通过计算 $0\sim 15\%$ 线性应变范围的斜率得到,拉伸强度是样品在断裂前受到的最大应力,断裂伸长率即样品在断裂前达到的最大形变率,韧性通过应力-应变曲线在断裂前的积分面积求出。

1.3.8 压电性能 为突出并便于比较分析,改用聚丙烯腈(PAN)交联网络构筑 PVDF 凝胶材料,制备方法同 PVDF/PAM 水凝胶。聚合交联之后,即形成溶剂为 DMSO 的 PVDF/PAN 有机凝胶,溶剂置换为水后可得到 PVDF/PAN 水凝胶。采用电化学工作站(台州钛新环境科技有限公司 DH7000 C 型)和动态热机械分析仪联用的方式对 PVDF/PAM 凝胶的压电性能进行评估。将凝胶样品制备为直径 10 mm、厚 1 mm 的圆柱体,使用铜板连接到凝胶的上下两侧,通过铜线将产生的电信号输出到电化学工作站。在动态热机械分析仪设置压缩程序,连续压缩 5 次,每次固定压缩应力(12.5 kPa),观察电信号绘制出相应的谱图,由此来评估凝胶样品的压电性能。

2 结果与讨论

2.1 PVDF/PAM 水凝胶的互穿结构

PVDF/PAM 预聚液的核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)和氟谱(F-NMR)如图 1 所示。在 $^1\text{H-NMR}$ 谱图(图 1(a))

中,以 AM 的信号为主,化学位移 7.6 和 7.2 处的峰归属于酰胺基中的 $-\text{NH}_2$ 基团,6.1 和 5.6 处的峰则归属于乙烯基 ($-\text{C}=\text{CH}_2$) 中的氢原子,8.8 和 4.6 处的峰归属于交联剂 MBA。随着时间的推移,这些峰先是变得更为狭窄和尖锐,这反映了丙烯酰胺单体的逐渐溶解过程,紧接着谱图显示出剧烈变动,这标志着聚合反应的启动,剧烈聚合反应导致局部温度和浓度均出现波动,造成基线不平整;随着聚合程度的加深,峰的裂分现象也变得更加明显。特别值得注意的是,在 2.8 处新出现的峰归属于 PVDF 聚合物主链上的氢,该峰在聚合过程中出现,证明 PVDF 的溶解过程显著慢于单体小分子的溶解过程,且 PAM 交联网络的形成可能促进了 PVDF 分子链溶解。进一步对比聚合过程中始态(灰色线,0 min)和测试终态(蓝色线,12 min)的化学位移,7.6 和 7.2 处的峰随着聚合的进行逐渐向右移动,即向低场方向发生位移。这一化学位移的变化证明了聚合反应的成功发生,并暗示着分子链之间可能存在相互作用。在 F-NMR 谱图(图 1(b))的初始状态,并未检测到明显的氟元素信号,这是因为 PVDF 以悬浮颗粒的形式存在于预聚液中,尚未完全溶解。PVDF 中的 $-\text{CF}_2$ 基团在化学位移 -92 处出峰,随着时间推移,该峰逐渐增强,并向右移动,证明 PVDF 能够溶解在预聚液中。这一变化表明,在聚合过程中, $-\text{CF}_2$ 基团的电负性得到了增强,这可能是由于聚合反应导致分子结构的变化和电荷分布的调整,同时位移的变化也从侧面证实了聚合反应的发生。

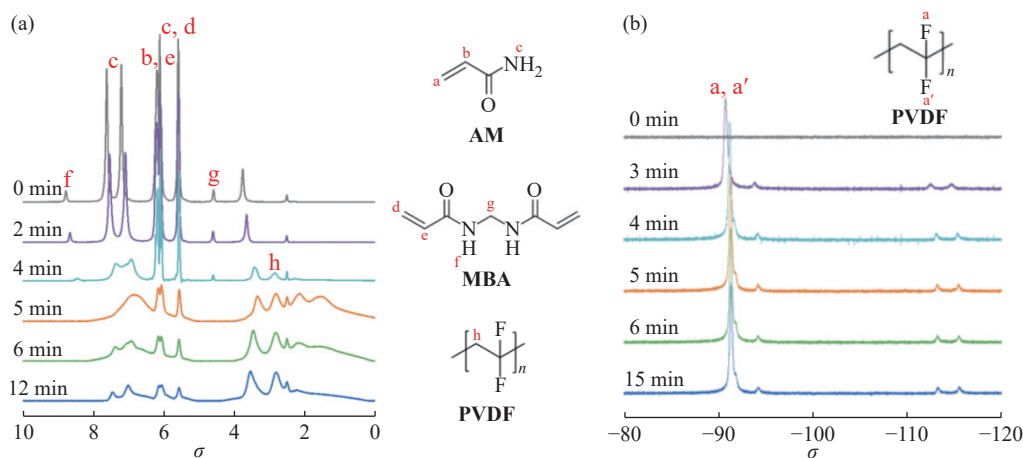


图 1 PVDF/PAM 预聚液的(a) ^1H -NMR 和(b) F -NMR 谱图

Fig. 1 (a) ^1H -NMR and (b) F -NMR spectra of PVDF/PAM prepolymer solution

图 2 所示为凝胶样品的表面形貌。纯 PVDF 表面有较多复杂且不规则的孔洞结构,这些孔洞可能是制备过程中溶剂挥发或凝胶化过程形成的(图 2(a));纯 PAM 水凝胶表面光滑、均匀且没有多孔结构,结构很紧密(图 2(b))。PVDF 与 PAM 交联网络互穿后,PVDF/PAM 水凝胶的表面形貌发生了显著变化。PVDF5/PAM 水凝胶具有多孔的骨架状结构,平均孔径为 $3.1\ \mu\text{m}$ (图 2(c)),多孔结构一般有利于水分子的扩散和吸附,暗示了其具有良好的溶胀性能。随着 PVDF 含量增加,片层结构变得更加致密,孔径变得更小,表面形貌为类似片层结构(图 2(d,e,f))。其中 PVDF₂₀/PAM 的平均孔径为 $0.68\ \mu\text{m}$,这可能是 PVDF 的疏水性所贡献,虽然形成的片层结构增强了水凝胶的刚性,但也可能限制了其柔韧性和溶胀性能。

以 PVDF5/PAM 水凝胶样品为代表,对凝胶结构的截面进行了 EDS 能谱分析,结果如图 3 所示。从图中可以看到,C、N、F、O 元素都比较均匀地分布在水凝胶表面,其中 F 元素可代表 PVDF 分子链的分布,而 N、O 元素则代表 PAM。鉴于 F 原子的最高电负性,含氟聚合物一般具有极低的表面能,不亲水也不亲油,一般很难与其他碳氢聚合物均匀混合。上述现象说明水凝胶内部元素均衡分布,证明本文提供的方法能够成功制备 PVDF/PAM 互穿网络水凝胶。

2.2 PVDF/PAM 水凝胶的晶型

纯 PVDF 样品的红外谱图(图 4(a))中, $1175\ \text{cm}^{-1}$ 处为 $-\text{CF}_2$ 的对称伸缩峰。PVDF 的 α 相特征峰在 $763\ \text{cm}^{-1}$ 处, β 相的特征峰为 $840\ \text{cm}^{-1}$ 处^[24],其中压电性主要由 β 相贡献,因此 β 相的含量越高,PVDF 材料的压电性能越好。进一步根据文献[24]中的公式 $F_\beta = \frac{I_\beta}{1.3I_\alpha + I_\beta} \times 100\%$ (其中 F_β 为 PVDF 中 β 晶型的占比, I_α 和 I_β 分别表示 $763\ \text{cm}^{-1}$ 和 $840\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸光度)可以计算得到 F_β 为 45.65%。

PAM 水凝胶的红外谱图(图 4(a))中, $3350\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3180\ \text{cm}^{-1}$ 处的双峰是 $-\text{NH}_2$ 的伸缩峰, $1660\ \text{cm}^{-1}$ 处

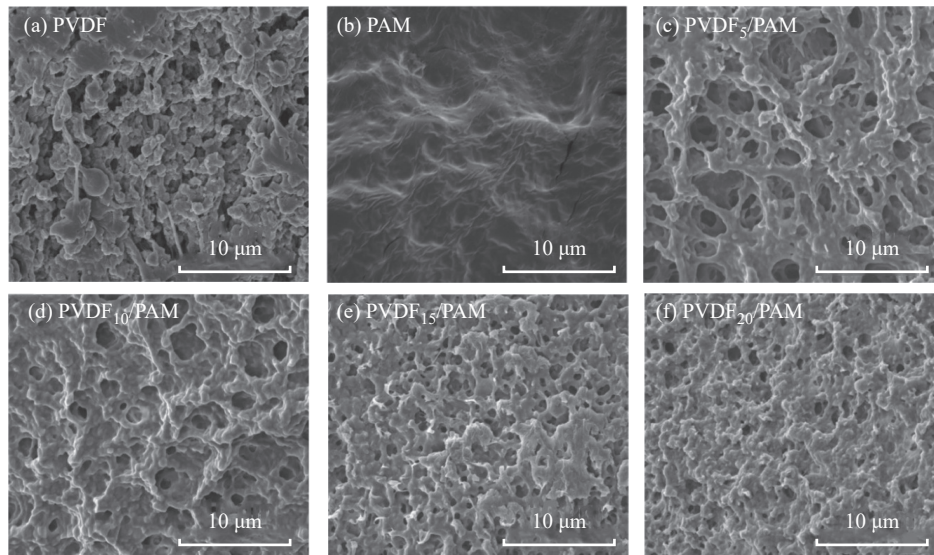


图 2 水凝胶样品的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of hydrogel samples

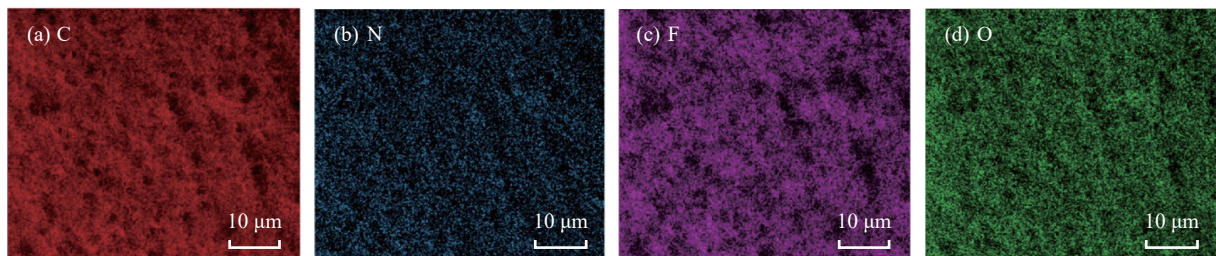


图 3 PVDF5/PAM 的 EDS 能谱图

Fig. 3 EDS spectra of PVDF5/PAM

归属于酰胺中羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩峰。PVDF/PAM 水凝胶的红外谱图中可以同时看到 AM 中 1660 cm^{-1} 处的羰基伸缩峰和 3350 、 3180 cm^{-1} 处的 —NH_2 伸缩峰, 840 cm^{-1} 和 870 cm^{-1} 处有 PVDF 的特征峰, 因此可以证明成功聚合得到 PVDF/PAM 水凝胶。不同 PVDF 含量的 PVDF/PAM 水凝胶的红外光谱图中(图 4(c)), 1175 cm^{-1} 处是 —CF_2 的对称伸缩峰, 随着 PVDF 含量增加, 此峰值越来越大, 证明 PVDF 存在于水凝胶网络中; β 相的特征峰(840 cm^{-1} 和 878 cm^{-1})随着 PVDF 含量增加而增大, 证明主要由 PVDF 贡献其压电性能。由于水凝胶成分复杂, 且 PVDF 在水凝胶中的含量较低, 通过红外光谱得到的吸收峰较少, 影响因素较多, 因此无法通过红外谱图定量的分析水凝胶材料中 β 相 PVDF 的具体含量。

PVDF 水凝胶的晶相结构如图 4(c)所示, 纯 PVDF 样品在 18.2° 和 19.8° 处出现了强烈的衍射峰, 在 26.4° 处呈现出中等强度的峰, 在 33.2° 、 35.9° 和 38.8° 处出现较弱的衍射峰, 以上均为 PVDF 的 α 相结构, 并未观察到 β 相的特征峰 (20.6° 强峰和 36.3° 弱峰), 也未观察到 γ 相特征峰 (20.3° 强峰, 18.5° 和 39.0° 中等强度峰)。PVDF/PAM 样品在 20.6° 处出现了强烈的衍射峰, 同时在 36.3° 处呈现出较弱的衍射峰, 这两个特征峰均指向 PVDF 的 β 相结构。证明 PVDF/PAM 水凝胶的结构构筑能够促进 β 相结构生成。遗憾的是, PVDF 在互穿网络凝胶中的含量较低, 以上检测分析均无法定量计算 PVDF 水凝胶中 β 相的具体含量。

2.3 PVDF/PAM 水凝胶的热分析

在水凝胶样品的热重分析(图 5)中, 纯 PVDF 样品展现出优异的热稳定性, 其分解起始温度约为 $480\text{ }^\circ\text{C}$, 这表明 PVDF 在高温条件下依然能够保持其结构的稳定性, 不易发生热分解。相比之下, PAM 水凝胶样品的热稳定性则相对较差。在较低温度下, PAM 水凝胶便开始出现明显的热分解现象, 这可能是 PAM 分子链在高温下容易发生断裂或重组所致。相比之下, PVDF/PAM 互穿网络水凝胶表现出显著高于 PAM 水凝胶的热稳定性, 失重 50% 的温度提高了约 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 。这暗示了 PVDF 与 PAM 分子链出现相互穿插, 形成了紧密的互穿网络结构。随着 PVDF 含量的增加, PVDF/PAM 互穿网络水凝胶的热稳定性呈现出逐渐增强的趋势。在室温至 $200\text{ }^\circ\text{C}$, 不同 PVDF 水凝胶的热稳定性相差不大, 均表现出较好的热稳定性; 当温度升高至 $200\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 时,

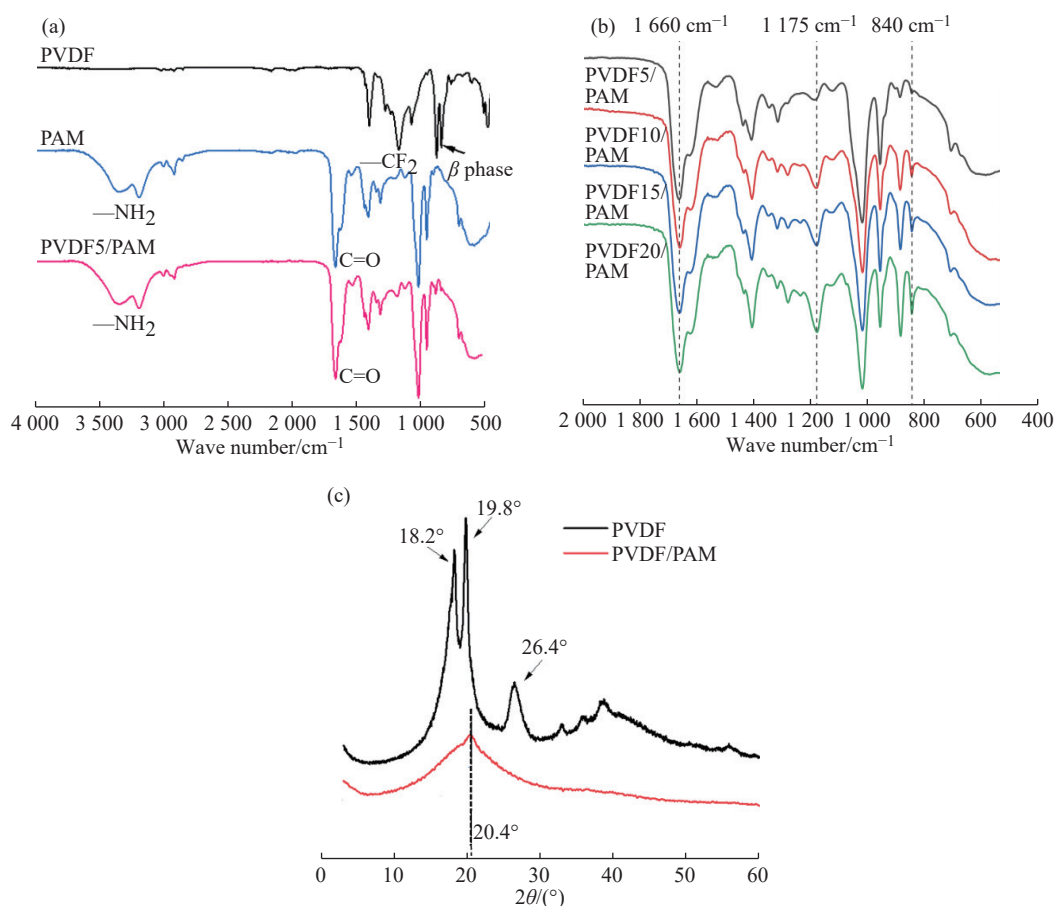


图 4 水凝胶样品的(a、b)FT-IR 图谱和(c)XRD 图谱

Fig. 4 (a,b) FT-IR spectra and (c) XRD patterns of hydrogel samples

PVDF10/PAM 和 PVDF15/PAM 的热稳定性明显高于 PVDF5/PAM, PVDF20/PAM 的热稳定性显著高于其他组。随着 PVDF 含量的增加,更多的 PVDF 分子链与 PAM 分子链相互穿插,形成了更加紧密的网络结构。这种紧密的结构不仅增强了凝胶内部的稳定性,而且提高了分子链之间的相互作用力,增强了水凝胶的热稳定性。

由水凝胶样品的 DSC 曲线(图 6)可知, PVDF/PAM 样品的第 1 次和第 2 次熔融峰温度和降温结晶峰温度明显高于纯 PVDF 样品,且上述温度都随 PVDF 含量的增加而升高。纯 PVDF 样品的第 1 次升温熔融峰温度为 158.42 °C,表现为 PVDF 结晶在加热过程中熔化的特征温度。与 PAM 形成双网络水凝胶后,熔融峰温度升高至 165~166 °C,可见 PAM 交联网络的形成可能影响了 PVDF 的结晶行为(图 6(a))。纯 PVDF 的第 2 次升温熔融峰温度为 160.60 °C,这通常与第 1 次升温后的重结晶或晶体结构的调整有关。在双网络 PVDF5/PAM 水凝胶中,第 2 次升温熔融峰温度升高至 162.10 °C,再次证明了 PAM 交联网络的形成影响了 PVDF 的结晶行为。随着 PVDF 含量的增加,同样导致了第 2 次升温熔融峰温度的升高,说明 PAM 交联网络能够提高 PVDF 结晶的稳定性(图 6(b))。纯 PVDF 样品的降温结晶峰温度为 130.21 °C, PAM 形成交联互穿网络后,结晶峰温度升高至 131.45 °C。这是由于 PVDF 是半晶态高分子,通过 PAM 交联网络与 PVDF 分子链互穿后可能形成了对 PVDF 晶区的包裹,这种作用阻碍了 PVDF 分子的自由运动,在升温过程中 PAM 的包裹稳定了 PVDF 晶区,需要较高的能量才能被破坏,表现为较高的熔融温度;在降温过程中, PAM 阻碍了 PVDF 分子运动和聚集,使得结晶过程需要更高的温度来克服这种阻力。

综上所述, PAM 交联网络的形成及其与 PVDF 分子链互穿,能够改变 PVDF 的结晶行为并提高结晶结构的稳定性。这些变化不仅影响了熔融和结晶的温度,还可能影响后续材料的整体性能。因此,当设计和优化基于 PVDF 的水凝胶材料时,需要充分考虑这些相互作用和结晶行为的变化。

2.4 PVDF/PAM 水凝胶的力学性能

PVDF/PAM 水凝胶的力学性能如图 7 所示。随着 PVDF 含量的增加, PVDF/PAM 水凝胶的拉伸断裂强度和弹性模量相比于纯 PAM 水凝胶呈现先减小后增大的趋势(图 7(a~c))。PVDF5/PAM 和 PVDF10/PAM

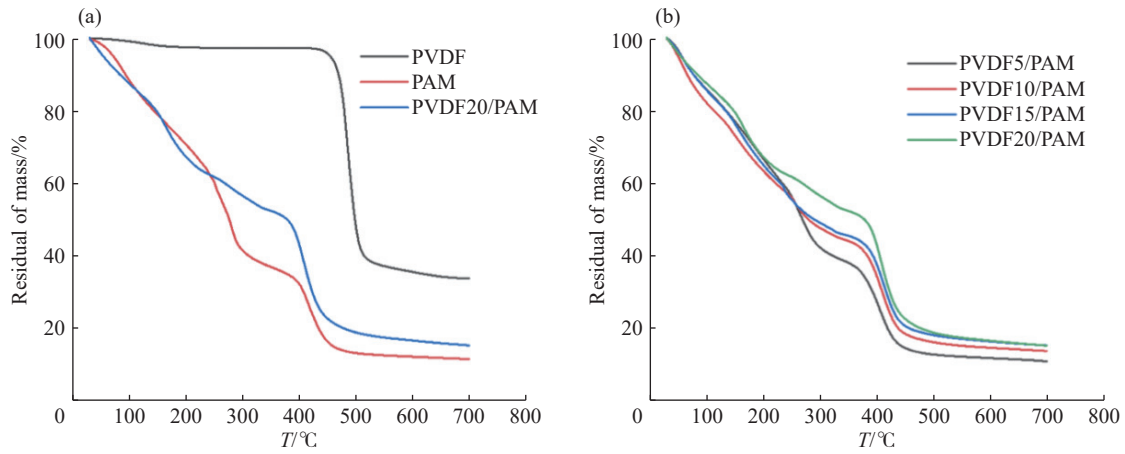


图 5 样品的热失重曲线

Fig. 5 TGA curves of samples

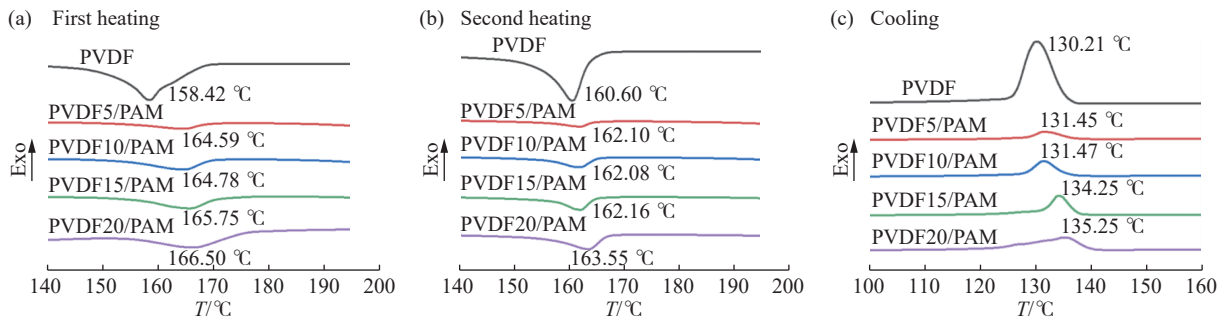


图 6 PVDF 和 PVDF/PAM 水凝胶的 DSC 曲线

Fig. 6 DSC curves of PVDF and PVDF/PAM hydrogels

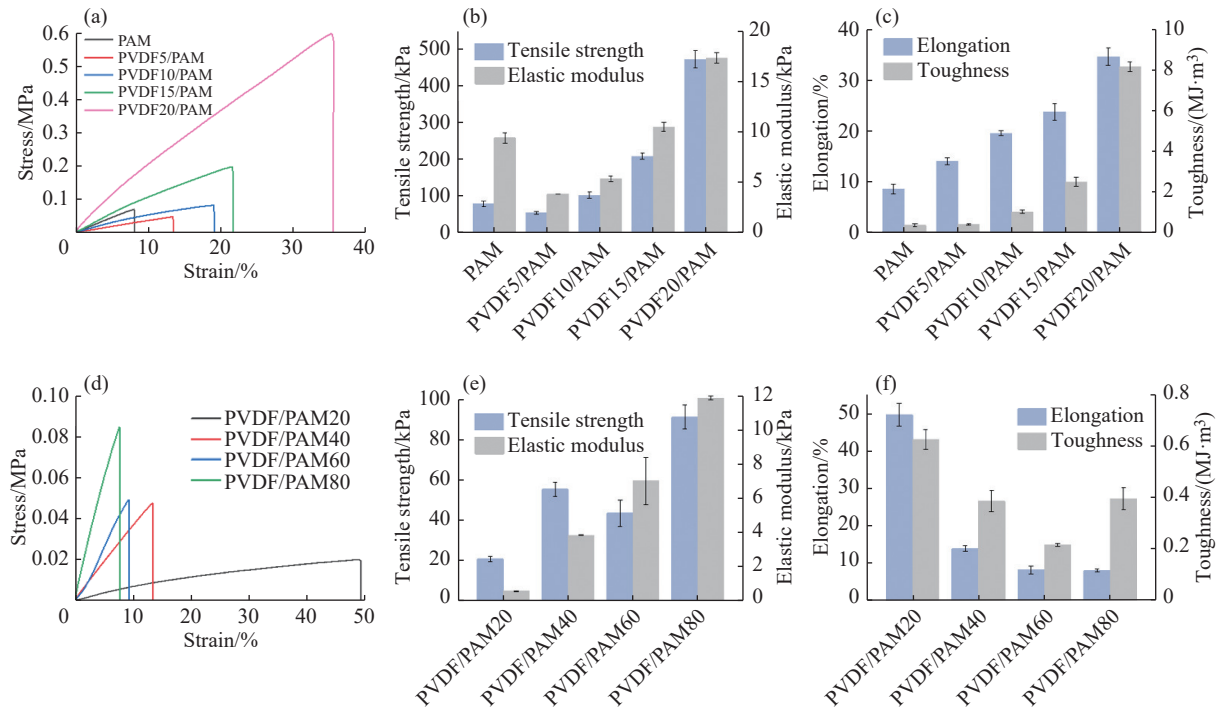


图 7 水凝胶样品的(a, d)拉伸应力-应变曲线与(b,c,e,f)力学性能

Fig. 7 (a,d) Tensile stress-strain curves and (b,c,e,f) mechanical properties of hydrogel samples

水凝胶的弹性模量低于纯 PAM 水凝胶, 而 PVDF15/PAM 和 PVDF20/PAM 水凝胶的弹性模量高于纯 PAM 水凝胶。这表明低含量的 PVDF 在水凝胶网络中几乎没有贡献弹性模量, 而高含量的 PVDF 显著提高了互穿网络水凝胶的力学性能。这可能是由于 PVDF 的引入抑制了部分 PAM 的分子内或分子间氢键以及与水分子的

氢键作用, 而 PVDF 分子链与 PAM 交联网络之间的相互作用较弱, 没有弥补被抑制的氢键相互作用。随着 PVDF 含量增加, PVDF 分子链与 PAM 交联网络形成更有效的互穿, 结合分子链较强的氢键相互作用, 使得水凝胶表现出更强的弹性模量^[25]。此外, 随着 PVDF 含量增加, 水凝胶的韧性逐渐提高。这是由于 PVDF 含量越高, 凝胶网络越致密, 可以有效地耗散能量并延缓网络破裂, 赋予有机水凝胶出色的韧性^[26]。这得益于互穿网络的形成, 即双网络结构在拉伸过程中, 其中一种网络可能会拉伸、变形或断裂, 但另一种网络仍然保持完整, 从而延缓了整体材料的断裂。

随着 PAM 含量的增加, 水凝胶的弹性模量逐渐升高(图 7(d~f)), 这主要是因为 PAM 的增加导致水凝胶内部的交联密度增大, 使得水凝胶的网络结构更加紧密, 从而提高了其抵抗外力变形的能力, 因此弹性模量随着 PAM 含量的增加而上升。

2.5 PVDF/PAN 水凝胶的压电性能

图 8 对比了 PVDF/PAN 凝胶在相同压缩应力(12.5 kPa)下压电性能的差异。因有机凝胶和水凝胶均有对应的应用场景, 因此本部分评价了溶剂置换前后的压电性能。当 PVDF 含量较低时(PVDF5/PAN 和 PVDF10/PAN), 有机凝胶压电性能比水凝胶强。当 PVDF 含量较高时(PVDF15/PAN 和 PVDF20/PAN), 水凝胶的压电性能比有机凝胶的更好。这可能是由于分子链和交联网络在 DMSO 和水中的舒展程度有区别, 进而影响了材料的堆积状态和应力传递效率。PVDF 分子链和 PAN 交联网络在 DMSO 中均为充分舒展状态, 在水中 PVDF 分子链倾向于团聚, 较高的 PVDF 含量下, PVDF 团聚结构更多, 与 PAN 交联网络形成了软硬交替的结构, 在保持柔性的同时能够更高效地进行应力传递, 表现出最强的压电性能(12.5 kPa 压缩应力下电压输出均值为 15.17 mV)。希望这一发现对于优化 PVDF 基凝胶材料的设计和制备提供思路和启发。

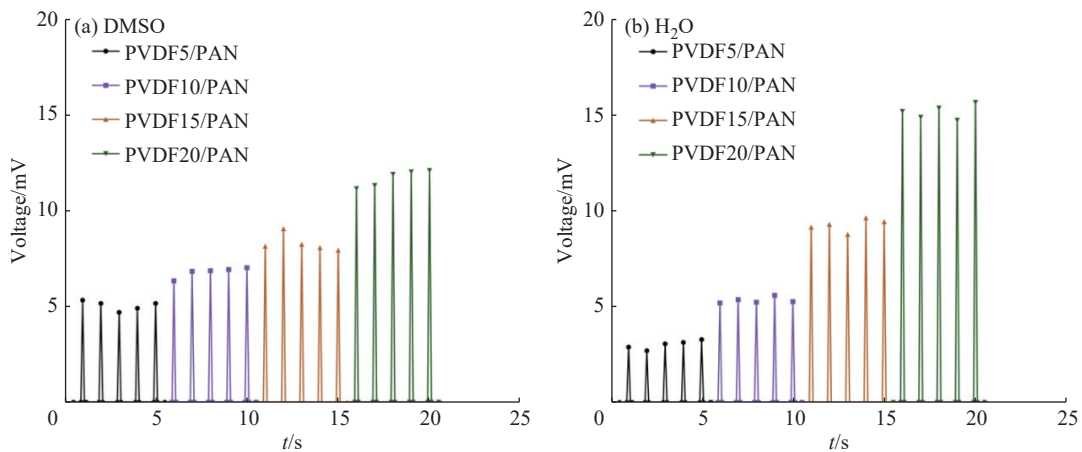


图 8 PVDF/PAN 凝胶在不同溶剂中的电压输出(测试时施加的压缩应力为 12.5 kPa)

Fig. 8 Voltage output of PVDF/PAN gel in different solvents (while inputting compressive stress is 12.5 kPa)

3 结 论

(1) 利用溶剂置换法和原位聚合法, 成功构建了 PVDF 与 PAM 的互穿交联网络结构, 该方法能够合成 PVDF 分子链与 PAM 交联网络互穿的、氟聚合物均匀分布的 PVDF 水凝胶材料。

(2) PVDF 与 PAM 的互穿网络结构, 能够提高 PVDF 的 β 相比比例、PVDF 结晶结构的稳定性、PAM 水凝胶的力学性能。

(3) PVDF/PAN 互穿网络水凝胶在压缩过程中呈现明显的压电信号, 12.5 kPa 时最高可提供 15.17 mV 电压差, 显示出优异的压电效应, 有望成为柔性穿戴式压电传感器的备选材料。

参考文献:

- [1] LUO N Q, ZHANG J, DING X R, ZHOU Z Q, ZHANG Q, ZHANG Y T, CHEN S C, HU J L, ZHAO N. Textile-enabled highly reproducible flexible pressure sensors for cardiovascular monitoring [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2018, 3(1): 1700222.

- [2] DUAN S S, WU J, XIA J, LEI W. Innovation strategy selection facilitates high-performance flexible piezoelectric sensors [J]. *Sensors*, 2020, 20(10): 2820.
- [3] YANG Z B, ZHOU S X, ZU J, INMAN D. High-performance piezoelectric energy harvesters and their applications [J]. *Joule*, 2018, 2(4): 642-697.
- [4] CHEN G R, XIAO X, ZHAO X, TAT T, BICK M, CHEN J. Electronic textiles for wearable point-of-care systems [J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(3): 3259-3291.
- [5] GAO W, EMAMINEJAD S, NYEIN H, CHALLA S, DAVIS R, JAVEY A. Fully-integrated wearable sensor array for multiplexed perspiration analysis [J]. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 2016, 529(28): 509-514.
- [6] YAN T T, LI Z Q, CAO F, CHEN J X, WU L M, FANG X S. An all-organic self-powered photodetector with ultraflexible dual-polarity output for biosignal detection [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(30): 2201303.
- [7] CHOW P C Y, SOMEYA T. Organic photodetectors for next-generation wearable electronics [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(15): 1902045.
- [8] KAWAI H. The piezoelectricity of poly (vinylidene fluoride) [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1969, 8(7): 975-976.
- [9] KATZIR S. The discovery of the piezoelectric effect [J]. *Archive for History of Exact Sciences*, 2003, 57(1): 61-91.
- [10] QIAN X, CHEN X, ZHU L, ZHANG Q M. Fluoropolymer ferroelectrics: Multifunctional platform for polar-structured energy conversion [J]. *Science*, 2023, 380(6645): 596.
- [11] BROADHURST M G, DAVIS G T. Physical basis for piezoelectricity in PVDF [J]. *Ferroelectrics*, 1984, 60: 3-13.
- [12] UCHINO K. *The Development of Piezoelectric Materials and the New Perspective*[M]. Amsterdam: Elsevier, 2017.
- [13] ZHANG L W, LI S F, ZHU Z W, RUI G C, DU B, CHEN D Z, HUANG Y F, ZHU L. Recent progress on structure manipulation of poly(vinylidene fluoride)-based ferroelectric polymers for enhanced piezoelectricity and applications [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(38): 2301302.
- [14] SAXENA P, SHUKLA P. A comprehensive review on fundamental properties and applications of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) [J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2021, 4(1): 8-26.
- [15] 杜春慧, 吴礼光, 徐又一. PVDF-增塑剂共混体系的结晶性及相容性 [J]. *功能高分子学报*, 2010, 23(2): 155-159.
DU C H, WU L G, XU Y Y. Crystal behavior and compatibility of PVDF-Plasticizer blend system [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2010, 23(2): 155-159.
- [16] YE Y, JIANG Y D, WIN Z M, ZENG H J. Phase transitions of poly(vinylidene fluoride) under electric fields [J]. *Integrated Ferroelectrics*, 2006, 80: 245-251.
- [17] PAN H Y, NA B, LV R H, LI C, ZHU J, YU Z W. Polar phase formation in poly(vinylidene fluoride) induced by melt annealing [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2012, 50(20): 1433-1437.
- [18] REN J Y, OUYANG Q F, MA G Q, LI Y, LEI J, HUANG H D, JIA L C, LIN H, ZHONG G J, LI Z M. Enhanced dielectric and ferroelectric properties of poly(vinylidene fluoride) through annealing oriented crystallites under high pressure [J]. *Macromolecules*, 2022, 55(6): 2014-2027.
- [19] 肖学山, 张庆新. 高真空强静电场下半熔融态处理压电聚合物——PA11/PVDF 共混物晶体结构和显微形态研究 [J]. *功能高分子学报*, 2000, 13(4): 401-406.
XIAO X S, ZHANG Q X. Study on the crystal structure and micro-morphology of piezoelectric PA11/PVDF blend plates semi-melt treated in a high vacuum strong electrostatic field [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2000, 13(4): 401-406.
- [20] BARGAIN F, PANINE P, DOS SANTOS F D, TENCÉ-GIRAULT S. From solvent-cast to annealed and poled poly(VDF-co-TrFE) films: New insights on the defective ferroelectric phase [J]. *Polymer*, 2016, 105: 144-156.
- [21] DANI S S, TRIPATHY A, ALLURI N R, BALASUBRAMANIAM S, RAMADOSS A. A critical review: The impact of electrical poling on the longitudinal piezoelectric strain coefficient [J]. *Materials Advances*, 2022, 3(24): 8886-8921.
- [22] SHERRELL P C, SUTKA A, TIMUSK M, SUTKA A. Alternatives to fluoropolymers for motion-based energy harvesting: Perspectives on piezoelectricity, triboelectricity, ferroelectrets, and flexoelectricity [J]. *Small*, 2024, 20(32): 2311570.
- [23] SK A, ADHIKARY P, RAHMAN W, HALDAR P K. A comprehensive review on poly(vinylidene fluoride) from a theoretical and multimodal applications perspective [J]. *Polymer Engineering and Science*, 2023, 63(10): 3209-3222.
- [24] CAI X M, LEI T P, SUN D H, LIN L W. A critical analysis of the α , β and γ phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR [J]. *Rsc Advances*, 2017, 7(25): 15382-15389.
- [25] FU R M, TU L J, ZHOU Y H, FAN L, ZHANG F M, WANG Z G, XING J, CHEN D F, DENG C L, TAN G X, YU P, ZHOU L, NING C Y. A tough and self-powered hydrogel for artificial skin [J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(23): 9850-9860.
- [26] SHI Y D, GUAN Y J, LIU M J, KANG X C, TIAN Y, DENG W C, YU P, NING C Y, ZHOU L, FU R M, TAN G X. Tough, antifreezing, and piezoelectric organohydrogel as a flexible wearable sensor for human-machine interaction [J]. *ACS Nano*, 2024, 18(4): 3720-3732.

(责任编辑: 王吉晶)