(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102804437 A
(43)申请公布日 2012.11.28

(21)申请号 201080055138.1
(22)申请日 2010.11.29
(30)优先权数据
09015050.9 2009.12.04 EP
(85)PCT申请进入国家阶段日
2012.06.04
(86)PCT申请的申请数据
PCT/EP2010/068369 2010.11.29
(87)PCT申请的公布数据
WO2011/067194 DE 2011.06.09
(71)申请人 拜耳知识产权有限责任公司
地址 德国蒙海姆
(72)发明人 W·延宁格 J·瓦格纳 R·格哈德 W·维尔格斯
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 石克虎 林森
(51)Int.Cl.
H01L 41/193(2006.01)
H01L 41/26(2006.01)

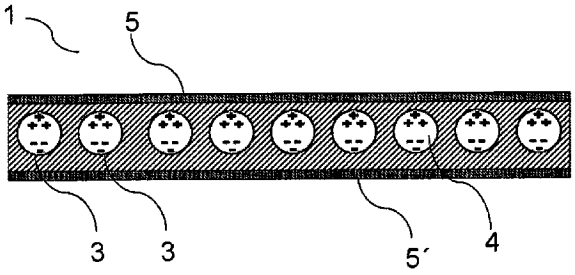
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 1 页

(54)发明名称

压电聚合物膜元件、尤其是聚合物箔及其制造方法

(57)摘要

本发明涉及一种压电聚合物膜元件(1),尤其是聚合物箔,包括聚合物基材(2),在所述聚合物基材(2)中布置有空心颗粒(3),以及一种用于制造这样的压电聚合物膜元件的方法,包括步骤:A)提供空心颗粒(3)和B)将空心颗粒(3)引入得自聚合物材料的聚合物基材(2)中以及C)使聚合物基材(2)成形为聚合物膜。此外,本发明包括一种包括至少一个包含空心颗粒(3)作为填料的第一聚合物膜(1)的电机换能器。



CN 102804437 A

1. 压电聚合物膜元件 (1)，尤其是聚合物箔，包括聚合物基材 (2)，其特征在于，在所述聚合物基材 (2) 中布置有空心颗粒 (3)。

2. 根据权利要求 1 的压电聚合物膜元件 (1)，其特征在于，所述空心颗粒 (2) 以球和 / 或线的形式构成。

3. 根据权利要求 1 的压电聚合物膜元件 (1)，其中所述空心颗粒 (2) 由玻璃、聚合物或陶瓷材料构成。

4. 根据权利要求 1 的压电聚合物膜元件 (1)，其特征在于，所述空心颗粒 (2) 具有从≥ 1μm 至≤ 800μm 的高度和 / 或从≥ 1μm 至≤ 800μm 的直径。

5. 根据权利要求 1 的压电聚合物膜元件 (1)，其特征在于，所述聚合物基材 (2) 由不导电的聚合物或不导电的聚合物混合物形成。

6. 根据权利要求 1 的压电聚合物膜元件 (1)，其特征在于，所述聚合物基材 (2) 由弹性体形成。

7. 根据权利要求 1 的压电聚合物膜元件 (1)，其特征在于，所述聚合物基材 (2) 由聚氨酯弹性体、硅树脂弹性体、丙烯酸酯弹性体和 / 或橡胶或其混合物形成。

8. 根据权利要求 1 的压电聚合物膜元件 (1)，其特征在于，所述聚合物基材具有从≥ 10μm 至≤ 1000μm 的厚度。

9. 用于制造压电聚合物膜元件 (1)，尤其是聚合物箔的方法，包括步骤：

(A) 提供空心颗粒 (3) 以及

(B) 将空心颗粒 (3) 引入得自聚合物材料的聚合物基材 (3) 中

(C) 使聚合物基材 (2) 成形为聚合物膜。

10. 根据权利要求 9 的方法，其特征在于，在步骤 C) 中聚合物膜的成形通过挤出、树脂注塑、注塑或通过刀涂、漆旋涂 (旋涂)、浸涂、喷涂、帘涂、喷嘴施加至基材上并任选随后从基材上揭下聚合物膜来进行。

11. 根据权利要求 9 的方法，其中所述聚合物材料包含选自至少一种选自橡胶、橡胶衍生物、不饱和聚酯、醇酸树脂、酚醛树脂、氨基树脂、酰氨基树脂、酮树脂、二甲苯 - 甲醛树脂、环氧树脂、苯氧基树脂、聚烯烃、聚氯乙烯、聚乙烯酯、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩醛、聚乙烯基醚、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚酯、共聚酯、聚酰胺、硅树脂、聚氨酯及上述聚合物的混合物。

12. 根据权利要求 9 的方法，其特征在于，所述方法包括步骤

D) 采用相反的电荷对所述聚合物膜元件，尤其是在空心颗粒 (3) 中的空腔 (4) 充电。

13. 根据权利要求 9 的方法，其特征在于，所述包括步骤

E) 在所述聚合物膜的表面施加电极 (5、5')。

14. 电机换能器，包含

- 至少一个包含空心颗粒 (3) 作为填料的第一聚合物膜 (1)。

15. 根据权利要求 1 的聚合物膜元件 (1) 或根据权利要求 14 的电机换能器作为传感器、生成器和 / 或驱动器的用途。

压电聚合物膜元件、尤其是聚合物箔及其制造方法

[0001] 本发明涉及压电聚合物膜元件，尤其是聚合物箔，包括聚合物基材，其中在聚合物基材中布置有空心颗粒。此外，本发明涉及用于制造这样的聚合物膜元件的方法。

[0002] 聚合物和聚合物复合材料已经大量地被用于商业应用。在这种情况下，功能聚合物作为有功分量在传感器－和驱动器应用中日益重要。近年来，一种新种类的压电聚合物，所谓的铁电驻极体，日益成为研究热点。铁电驻极体也称为压电驻极体。铁电驻极体由具有可长时间存储电荷的空腔结构的聚合物材料构成。一些公知的铁电驻极体具有多孔空腔结构且形成为发泡聚合物膜或聚合物膜的多层体系或聚合物织物。如果电荷根据其极性分布在空腔的不同表面，则每一个带电的空腔是一个电偶极。如果现在使空腔变形，这将引起偶极尺寸的改变并导致外部电极之间的电流。铁电驻极体能够显示出与其它压电物质可比较的压电活性。

[0003] 在US4654546中描述了一种用于制造作为铁电驻极体膜的前体的聚丙烯泡沫膜的方法。在此，将填料颗粒掺入该聚合物膜。例如采用二氧化钛作为填料。在挤出之后双轴拉伸聚丙烯膜，这样在填充颗粒周围形成小的空腔。这种方法此后也用于其它聚合物。因而，例如，M.Wegener，M.Paajanen，O.Voronina，R.Schulze，W.Wirges 和 R.Gerhard-Multhaupt 在“Voided cyclo-olefin polymer films：Ferroelectrets with high thermal stability”，第 12 届国际驻极体研讨会汇编 (IEEE Service Center，Piscataway，New Jersey，USA 2005)47-50(2005) 中和 Eetta Saarimäki，Mika Paajanen，Ann-Mari Savijärvi 和 Hannu Minkkinen，MichaelWegene；Olena Voronina，Robert Schulze，Wemer Wirges 和 Reimund Gerhard-Multhaupt 在“Novel Heat Durable Electromechanical Film：Processing for Electromechanical and Electret Applications”，IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation 13，963-972(十月 2006) 中描述了环烯烃共聚物 (COC) 和环烯烃聚合物 (COP) 的铁电驻极体膜的制造。发泡聚合物具有会出现泡沫大小分布广范的缺点。由此，在随后的充电步骤中，不是所有的泡沫都能够均匀良好地充电。

[0004] 用于制备发泡铁电驻极体聚合物膜的另一方法是使用超临界液体，例如用二氧化碳直接物理发泡均质膜。在 Advanced Functional Materials 17，324-329(2007)，Werner Wirges，Michael Wegener，Olena Voronina，Larissa Zirkel 和 Reimund Gerhard-Multhaupt“Optimized preparation of elastically soft，high piezoelectric，cellular ferroelectrets from nonvoided poly(ethylene terephthalate)films”中和在 Applied Physics Letters 90，192908(2007)，P.Fang，M.Wegener，W.Wirges，和 R.Gerhard L.Zirkel“Cellular polyethylene-naphthalate ferroelectrets：Foaming in supercritical carbon dioxide，structural and electrical preparation，and resulting piezoelectricity”中，该方法用聚酯材料，以及在 Applied Physics A：Materials Science & Processing 90，615-618(2008)，O.Voronina，M.Wegener，W.Wirges，R.Gerhard，L.Zirkel，和 H.Münstedt“Physical foaming of fluorinated ethylene-propylene(FEP)copolymers in supercritical carbon dioxide：single film fluopolymer piezoelectrets”中描述了选择氟聚合物（氟

化乙稀 - 丙烯共聚物）。

[0005] 在 X.Zhang，J.Hillenbrand 和 G.M.Sessler“Thermally stable fluocarbon ferroelectrets with high piezoelectric coefficient”。Applied Physics A，第84卷，第139-142页，2006中和“Ferroelectrets with improved thermal stability made from fused fluorocarbon layers”，Journal of Applied Physics，第101卷，第054114页，2007，以及在Xiaoqing Zhang，Jinfeng Huang和Zhongfu Xia“Piezoelectric activity and thermal stability of cellular fluocarbon films”PHYSICA SCRIPTA，第T129卷，第274-277页，2007中的的出版物中，描述了通过在得自至少三层的以交替顺序彼此叠置的FEP和PTFE层的聚合物堆垛上印刷金属格栅来使聚合物层结构化。通过在高于FEP熔点且低于PTFE熔点的温度下用格栅压紧这些层，该聚合物层按照格栅结构这样彼此结合，使得在格栅条之间形成具有矩形基底的拱形或泡状空腔。但是，这些方法导致具有不同品质的铁电驻极体，因为首先随增加的层数很难能够控制形成均匀的空腔。

[0006] 另一种使用格栅制造泡状空腔的方法由R.A.C.Altafim，H.C.Basso，R.A.P.Altafim，L.Lima，C.V.De Aquino，L.Gonalves Neto和R.Gerhard-Multhaupt描述于“Piezoelectrets from thermo-formed bubble structures of fluoropolymer-electret films”，IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation，第13卷，No.5，第979-985页，2006中。在此，将两个上下叠置布置的特氟龙-FEP膜布置在金属格栅和上部的圆柱体形金属部分之间。将此结构以金属格栅压紧在具有用于连接真空的开口的下部圆柱体形金属部分。通过上部金属部分加热FEP膜，且通过与下部金属部分施用的真空将下部的膜吸入格栅的开口并且形成相应的空腔。所描述的使用格栅以在聚合物多层复合体中形成空腔的方法耗费多且难以转化成大工业规模。

[0007] 对于商业应用而言，例如对于传感器系统、驱动器系统和生成器系统压电材料也具有日以增加的兴趣。在此情况下，制造方法在工业规模中的可应用性对于经济性来说是必要的。

[0008] 因此，本发明以提供新的可替代的压电材料和可替代的用于制造这样的压电驻极体材料的方法的目的为基础，用此方法可制成给定的压电驻极体空腔结构并且其也可以简单而费用不大地在大工业的和工业的规模上实施。

[0009] 根据本发明，提出了一种压电聚合物膜元件，尤其是聚合物箔，其包括聚合物基材，其中空心颗粒布置在该聚合物基材中。换而言之，根据本发明，提供了得自含空心颗粒作为填料的聚合物材料的膜。

[0010] “空心颗粒”尤其可被理解为在导入聚合物基材之前具有确定的形状和包含在其中的确定的空腔体积的颗粒。优选基本上保持此形状直至根据本发明的压电聚合物膜元件的制造结束。这样可以有利地预先确定空腔结构，尤其是空腔本身的形状和尺寸。空心颗粒可以具有例如球状的或细长的形状。在根据本发明的聚合物膜元件，特别是聚合物箔中的空腔体积可有利地通过空心颗粒的尺寸和密度，例如聚合物膜每面积单位的空心颗粒的数目来精确地确定。空心颗粒的分布，即空心颗粒彼此之间的平均（最大）距离，可根据所希望的聚合物膜元件的性质适当选择。

[0011] 在本发明的一个实施方式中，空心颗粒可以形成空心球和/或空心线（管）的形状。空心颗粒优选具有尽可能小的尺寸分布。特别地，空心颗粒不仅可以具有基本上相同

的高度，还可以具有基本上相同大小的空腔直径。这里，空心颗粒的高度被理解为在聚合物膜的厚度方向上的（外部的）高度。这里，“基本上相同的高度”和“基本上相同大小的直径”可被理解为空心颗粒具有在例如小于 5%，尤其是小于 1%的制造生产容许偏差范围的相同的高度和 / 或相同的直径。如果在聚合物膜元件中的空心颗粒在其大小和几何上制作尽可能均一，则将有利地特别良好地优化压电聚合物膜元件的其它条件和特性，例如极化过程或谐振频率的调整。如此调整空心颗粒的尺寸，尤其是高度和 / 或直径对聚合物基材厚度的比例，使得聚合物基材完全包围空心颗粒。特别地，形成为聚合物膜的聚合物基材可具有连续的平面表面。

[0012] 根据本发明，与该聚合物基材相比，空心颗粒的体积比可为≥ 10 体积%，优选≥ 15 体积%，更优选≥ 20 体积%。但是，根据本发明，更大的空心颗粒的体积比，例如≥ 50 体积%，或者甚至≥ 60 体积%的空心颗粒也是可能的。根据本发明，在每一种情况下，空心颗粒和聚合物基材的体积份额总计为 100 体积%。

[0013] 空心颗粒的大小，尤其是高度和 / 或直径，优选可以如此选择，使得在根据本发明的压电聚合物膜元件完成之后，得到的总空腔体积尽可能地大。例如，空心颗粒可具有从≥ 1μm 至≤ 800μm，尤其是从≥ 2μm 至≤ 300μm，尤其是从≥ 5μm 至≤ 100μm 的高度，和 / 或从≥ 1μm 至≤ 500μm，尤其是从≥ 2μm 至≤ 300μm，尤其是从≥ 5μm 至≤ 100μm 的直径。优选地，空心颗粒由基本上不导电和 / 或不可电极化的材料形成。

[0014] 空心颗粒既可以被均匀地也可以被不均匀地分散在聚合物基材中排布。特别地，空心颗粒可以均匀分布的方式配置。但是，取决于根据本发明的压电聚合物膜元件和任选以此制造电机换能器的具体应用领域，也可以有利地，尤其是有针对性地局部分散不均匀分布地排布空心颗粒。

[0015] 此外，在次优选的实施方式中，排布在聚合物基材中的空心颗粒可以以相同或不同的形状形成。尤其可以将大量的以第一种形状形成的空心颗粒和大量的以第二种形状形成的空心颗粒以及任选大量的以第三种形状形成的间隔元件等排布在聚合物基材中。在此情况下，以不同形状形成的空心颗粒可再度均匀或不均匀地分散排布。特别地，根据本发明提供的压电聚合物膜元件的电机性质，特别是压电性质尤其可以通过空心颗粒形状、空心颗粒排布和 / 或空心颗粒分布的选择来调整。

[0016] 空心颗粒可基本上、任选彼此独立地由所有适合于在空腔中实现极化过程并且在充电过程之后分离和存储形成的电荷的材料形成。

[0017] 根据本发明的压电聚合物元件的另一实施方式中，空心颗粒可由玻璃或聚合物亦或基本上不导电、不可电极化的陶瓷材料形成。例如，空心颗粒可由矿物玻璃，尤其是硅玻璃或石英玻璃形成。用于形成根据本发明的空心颗粒的聚合物几乎可任意选择。优选选择具有良好的电荷存储器和良好的驻极体性质的聚合物材料用于空心颗粒。作为这样的聚合材料示范性的可以是聚碳酸酯，全氟化的或部分氟化的聚合物和共聚物，如 PTFE、氟乙烯丙烯 (FEP)、全氟烷氧基乙烯 (PFA)，聚酯，如聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 或聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN)，环烯烃聚合物，环烯烃共聚物，聚酰亚胺，尤其是聚醚酰亚胺、聚醚、聚甲基丙烯酸甲酯和聚丙烯及其共混聚合物。采用这些材料可得到良好的至非常良好的压电活性。根据本发明的广泛的材料选择也可有利地实现对确定用途的调整。

[0018] 特别地，可以以玻璃球和 / 或聚合物球和 / 或玻璃线和 / 或聚合物线和 / 或陶瓷

球和 / 或线的形式形成空心颗粒。

[0019] 在根据本发明的压电聚合物膜元件的一个实施方案中，聚合物基材可由不导电的聚合物或不导电的聚合物混合物构成，尤其由弹性体构成，其中根据本发明，不传导意指聚合物具有足够高的电阻，以实现适合的极化过程。在一个优选的实施方式中，聚合物基材可由聚氨酯弹性体、硅酮弹性体、丙烯酸酯弹性体或橡胶或其混合物构成。采用这些比较起来柔软的材料，可得到根据本发明的聚合物膜元件的特别高的压电常数。根据本发明，聚合物基材的刚度可以有利地针对特定的要求和 / 或用途来调整。

[0020] 根据本发明，聚合物基材可由所有适合于在空腔中实现极化过程并且在充电过程之后分离和存储形成的电荷的材料形成。例如，聚合物基材可由至少一种聚合物尤其是作为粘合剂形成，所述聚合物选自优选由弹性体的橡胶衍生物、聚酯树脂、不饱和聚酯、醇酸树脂、酚醛树脂、氨基树脂、酰氨基树脂、酮树脂、二甲苯 - 甲醛树脂、环氧树脂、苯氧基树脂、聚烯烃、聚氯乙烯、聚乙烯酯、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩醛、聚乙烯醚、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚酯、共聚酯、聚酰胺、硅树脂、聚氨酯、尤其是单 - 或双组分聚氨酯树脂或硅树脂及上述聚合物的混合物所组成的组。

[0021] 在另一实施方案中，根据本发明的压电聚合物膜元件的聚合物基材，尤其是聚合物箔，可具有从≥ 5μm 至≤ 1000μm，优选从≥ 10μm 至≤ 500μm，例如从≥ 20μm 至≤ 250μm 的厚度 (D)。

[0022] 此外，本发明涉及用于制造压电聚合物元件的方法，包括步骤：

[0023] A) 提供空心颗粒以及

[0024] B) 将空心颗粒引入聚合物基材

[0025] C) 使聚合物基材成形为聚合物膜。

[0026] 聚合物的合适的空心颗粒例如可以通过用选择的聚合物材料环绕发泡剂例如异丁烷或异丙烷，和随后有控制的加热制备。对于陶瓷材料，存在使用所谓的致孔剂用于在颗粒中形成空腔的可能性，所述致孔剂可例如在烧结过程中毫无残留地去除。或者合适的空心颗粒，例如 3M 公司的玻璃空心球，是商业可得的。例如，根据本发明，玻璃空心球 3M™ Glass Bubbles K1、3M™ Glass Bubbles K1、3M™ Glass Bubbles K15、3M™ Glass Bubbles S38 或 3M™ Glass Bubbles S60 是合适的。

[0027] 聚合物基材中空心颗粒的引入例如可通过混入聚合物材料中进行，例如混入随后被熔化的或已经熔化的形成聚合物基材的热塑性材料的粒料中。于是然后可将聚合物基材的聚合物材料与分布于其中的空心颗粒固化，例如干燥和 / 或交联和 / 或凝固。这可例如通过用紫外线辐照、通过用红外光辐照和 / 或干燥的方式加热进行。

[0028] 例如，提供的空心颗粒可与双 - 组分硅树脂的第一种组分混合，并且随后可将硅树脂的第二种组分加入此混合物并重新混合。然后，可将具有空心颗粒的聚合物材料混合物进一步加工成形为例如聚合物膜。

[0029] 聚合物材料例如也可以以溶解的形式或掺以溶剂来提供，这样将空心颗粒引入聚合物材料溶液或由溶剂充分软化的聚合物材料中。具有引入的空心颗粒的聚合物材料的加固可随后通过干燥，即去除溶剂来进行。所述干燥例如可通过在室温下蒸发施行。但是，也可以加热和 / 或借助于空气流促进或加速进行。

[0030] 在根据本发明的用于制造聚合物膜元件的方法的步骤 C) 中，聚合物基材可由聚

合物材料形成和/或成形为聚合物膜。由此方法形成的产品，即聚合物膜元件，可为包含空心颗粒作为填料的聚合物箔。

[0031] 在一实施方式中，在所述方法的步骤C)中，具有得自引入空心颗粒的聚合物材料的聚合物膜元件的形成和/或成形可通过挤出或树脂注塑来进行。

[0032] 在热塑性聚合物材料的情况下，也可以考虑其它公知的用于聚合物材料成形为聚合物膜的热塑性加工工艺，例如注塑。

[0033] 聚合物元件，尤其是根据本发明的聚合物膜的形成同样可通过成膜方法进行，如其由漆的使用也是已知的，例如在基材上使用漆并任选随后从基材上揭下聚合物膜。这样的方法的例子有刀涂、漆旋涂（旋涂）、浸涂、喷涂、帘涂、喷嘴施加（狭缝式涂布）和/或以及辊涂方法，例如Hardo Maschinenbau GmbH(Bad Salzuflen，德国）的热熔粘结剂用辊涂器。

[0034] 本发明同样包括，通过例如上述的成膜方法，例如通过漆旋涂将聚合物基材直接施加在电极上，这样，随后的形成的聚合物膜的揭下可有利地省略。所述电极例如可以是金属小片。

[0035] 根据本发明，在本方法的一实施方案中，用于形成聚合物基材的聚合物材料可包含至少一种聚合物，所述聚合物优选选自橡胶、橡胶衍生物、不饱和聚酯、醇酸树脂、酚醛树脂、氨基树脂、酰氨基树脂、酮树脂、二甲苯-甲醛树脂、环氧树脂、苯氧基树脂、聚烯烃、聚氯乙烯、聚乙烯酯、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩醛、聚乙烯基醚、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚酯、共聚酯、聚酰胺、硅树脂、聚氨酯及上述聚合物的混合物的弹性体的聚合物材料。特别地，可使用单-或双组分硅树脂或单-或双组分聚氨酯作为用于聚合物基材的聚合物材料。

[0036] 在一个根据本发明的方法实施方案中，在步骤D)中可采用相反的电荷实施聚合物膜的充电。特别地，通过施用高电场，在颗粒的空腔中产生偶极子。

[0037] 在根据发明的方法的另一实施方式中，可包括施加电极至聚合物膜元件，尤其是聚合物箔的表面作为步骤E)。

[0038] 在本发明范围内，既可以先施行工艺步骤D)，然后施行加工艺步骤E)，也可以先施行工艺步骤E)，然后施行工艺步骤D)。

[0039] 步骤D)中的充电例如可通过直接充电，即施用高电场、在电极上施用电压或通过电晕放电进行。特别地，可通过双电极电晕放电布置进行充电。在此情况下，针电压可为至少≥10kV，例如至少≥25kV，尤其是至少≥30kV。在此情况下，充电时间可为至少≥20s，例如至少≥30s，尤其是至少≥1min。

[0040] 可借助于本领域技术人员公知的方法在步骤E)中将电极施加在聚合物膜元件上。为此适用的方法例如是，例如物理气相沉积（英语:physical vapour deposition PVD)、溅射、和/或蒸发镀膜、化学气相沉积（英语:chemical vapour deposition CVD)、印刷、刀涂和旋涂。电极也可以以预制的形式胶粘。

[0041] 电极材料可以是本领域技术人员公知的导电材料。为此，合适的材料例如是金属、金属合金、半导体、导电的低聚物或聚合物如聚噻吩，聚苯胺，聚吡咯、导电的氧化物或者混合氧化物如氧化铟锡(ITO)、或者用导电填料填充的聚合物。作为用于用导电填料填充的聚合物合适的是例如金属如银、铝和/或铜，导电碳基材料例如炭黑，碳纳米管(CNT)，石墨烯

或者导电的低聚物或聚合物。这里，聚合物的填充含量优选在高于渗滤阈值，其特征在于，导电填料形成了连续的导电路径。

[0042] 有利的是，根据本发明的制造方法的所有过程步骤至少部分可自动化。

[0043] 在本发明范围内，也可构造电极。例如，可如此构造电极，使得压电聚合物元件具有主动区和被动区。所述电极尤其可如此构造，使得尤其在传感器模式中信号能够被局部检测到和 / 或尤其在驱动器模式中主动区域能够被有针对性地触发。这可以例如通过在主动区中提供电极，而被动区不具有电极来实现。

[0044] 此外，本发明涉及具有至少一种含有空心颗粒作为填料的第一聚合物膜的电机换能器。

[0045] 优选地，根据本发明的电机换能器包括至少一种根据本发明的压电聚合物膜。此外，所述电机换能器可包括至少两个电极，尤其是电极层，其中一个电极接触聚合物膜的第一表面且另一电极接触聚合物膜的第二表面。

[0046] 关于本发明的电机换能器的其他特征，在此详尽参阅与根据本发明的方法和根据本发明的用途相关的解释。

[0047] 本发明还提供根据本发明的压电聚合物膜元件或电机换能器作为传感器、生成器和 / 或驱动器，例如在电机的和 / 或电声的领域中，特别是在由机械振动产生能量（能量采集）、声学、超声波、医学诊断、声学显微技术、机械传感器技术特别是压力 -、应力 - 和 / 或应变传感器技术、机器人和 / 或通讯技术特别是扩音器、振动换能器、光偏转器、膜、用于玻纤光学的调节器、热电探测器、电容器和控制系统领域的应用。

[0048] 关于本发明用途的其他特征，在此详尽参阅与根据本发明的方法和根据本发明的聚合物元件以及根据本发明的电机换能器相关的解释。

[0049] 下面以示例性方式结合附图解释本发明，而非将本发明限制于这些实施方式中。

[0050] 其中：

[0051] 图 1 图示了通过根据本发明的聚合物膜元件的第一种实施方式的横截面图。

[0052] 图 2 图示了在极化后通过根据本发明的聚合物膜元件的另一实施方式的横截面图。

[0053] 图 1 图示了通过根据本发明的压电聚合物膜元件 1 的第一种实施方式的横截面图，其包括聚合物基材 2 以及布置在其中的具有内含空腔 4 的空心颗粒 3。为了清楚起见，在一层中仅显示了 9 个空心颗粒 3。本发明不应由此被限制。根据本发明，空心颗粒 3 也可以在多层中统计分布、彼此掺入和 / 或在聚合物基材 2 中叠置排布。空心颗粒 3 成形为空心球且具有基本上相同的高度和基本上相同的直径。这里，“基本上”特别地意指包括由生产引起的尺寸和 / 或高度的差异。在显示的根据本发明的压电聚合物膜元件 1 的第一种实施方式的范围内，聚合物基材 2 可由弹性体的聚合物材料形成。在此情况下，空心颗粒 3 可优选地由不导电的且不可极化的材料，例如由玻璃、聚合物材料或陶瓷材料形成，且可在例如通过挤出所选择的聚合物材料将聚合物基材最终成形为聚合物膜之前，混入聚合物材料中。

[0054] 图 2 图示了通过根据本发明的图 1 的聚合物膜元件 1 的另一种实施方式的横截面图。在聚合物基材 2 的表面上平面施加电极 5、5’。5、5’的施加例如可通过物理气相沉积、溅射、和 / 或蒸发镀膜、化学气相沉积、印刷、刀涂、旋涂或粘上预制电极进行。在此实施方

式中，聚合物元件 1 已经被极化，即空心颗粒 3 的空腔 4 用相反的电荷充电。极化例如可通过电晕放电进行。有利地，根据本发明的制造方法的所有过程步骤可至少部分地自动化。

[0055] 通过下面给出的实施例意在进一步解释本发明，而非限制于此。

[0056] 例 1

[0057] 得自柔软的弹性聚合物基材和引入其中作为填料的玻璃空心球的压电聚合物膜元件的制造。

[0058] Wacker Elastosil RV 625用作聚合物基材材料。Wacker Elastosil材料是双-组分硅树脂体系。基于体积计，在所使用的 Wacker Elastosil 中组分 A 与组分 B 的混合比是 A ： B ＝ 9 ： 1。

[0059] 使用玻璃空心球，既 3M 公司的 3M™ Glass Bubbles K1 作为空心颗粒。Wacker Elastosil 聚合物基材与玻璃空心球的比例是 83 体积％ ： 17 体积％，其中在每一种情况下聚合物基材材料和玻璃空心球的体积份额合计总为 100 体积％。

[0060] 首先将玻璃空心球与 Elastosil 的组分 A 在 SpeedMixer 中以 2700 转 / 分钟混合。然后将 Elastosil 的组分 B 添加入其中，且在 SpeedMixer 中以 2700 转 / 分钟再次混合 1 分钟。将聚合物基材材料和玻璃空心球的材料混合物旋涂在青铜基底上。将旋涂时的转数调整至 600-1000 转 / 分钟之间，持续 30 至 120 秒。然后将样品在炉中在 80℃热处理 24 小时。将样品用无格栅的 -15kV 电晕的针电压极化。然后将聚合物膜从基底上取下且用动态方法在 2Hz 频率下测量压电系数。在极化后立即测量的压电系数为 45pC/N。

[0061] 用于制造的压电聚合物膜元件的 d33 压电常数的机械动态测量的实验构建和测量的实施。

[0062] 原则上需要下面的三个主要部分用于测量装置 :力产生器、力测量仪和电荷测量计。作为力产生器选择 Brüel & Kjaer 的电振动激励器型号 4810。振动激励器使得施加给定的依赖于输入电压的力成为可能。将振动激励器被安装在可移动的平台上，其位置在垂直方向上可手动调节。为夹紧样品，振动激励器的高度可调节性是必需的。此外，借此也可调节测量所需的静态预压。为了控制振动激励器，结合 Brüel & Kjaer 的功率放大器型号 2718 使用 Stanford Research Systems 的函数产生器 DS345。使用 Burster 的力传感器型号 8435 作为力测量仪。所述力传感器设计的压力和拉力测量范围均在 0 至 200N 的范围。但是，力的作用仅允许垂直进行，这样没有侧向力的分量或扭矩作用在传感器上。为了保证这一点，使力传感器配备以具有在其中几乎无摩擦滑动的不锈钢螺栓的圆柱形压力导轨。在螺栓的自由端上有两厘米宽的抛光的片，其作为样品的支撑面起作用。用 Burster 的模块式放大器型号 9243 采集力传感器的信号且进一步传导至示波器 GOULD4094。

[0063] 作为电荷测量计使用 Brüel & Kjaer 的电荷放大器型号 2635。电荷放大器可以采集最小 0.1pC 的电荷。为了测量表面电荷，必须将样品的两侧与该电荷放大器电连接。与样品的下侧的电接触通过其自身与整个结构相连的支撑面实现。样品的上侧通过施压黄铜冲头与电荷放大器电连接。将所述冲头通过在振动激励器上的有机玻璃顶盖与造构的其它部分电绝缘，且通过电缆与电荷放大器相连。

[0064] 电缆应尽可能地薄且柔，以避免机械应力和由此造成测量结果有误。最后，将测得的信号从电荷放大器传导至示波器。根据标准，调节 3N 的预压（静态的）且用 1N 的振幅（动态的）测量。

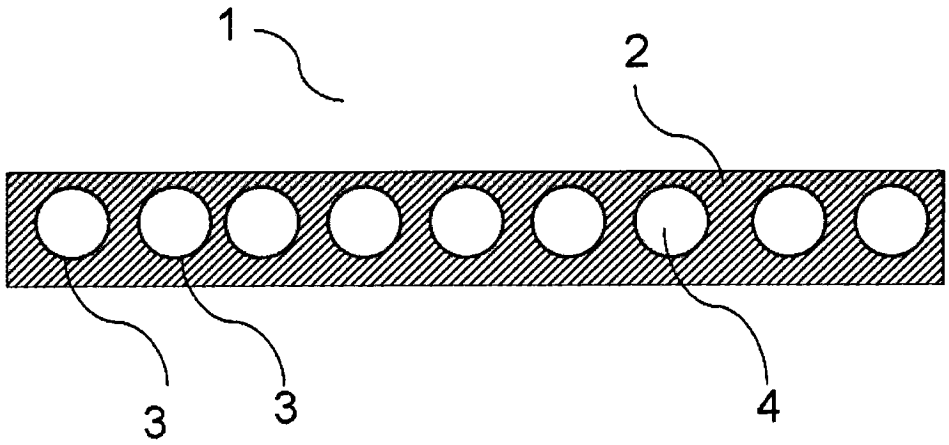


图 1

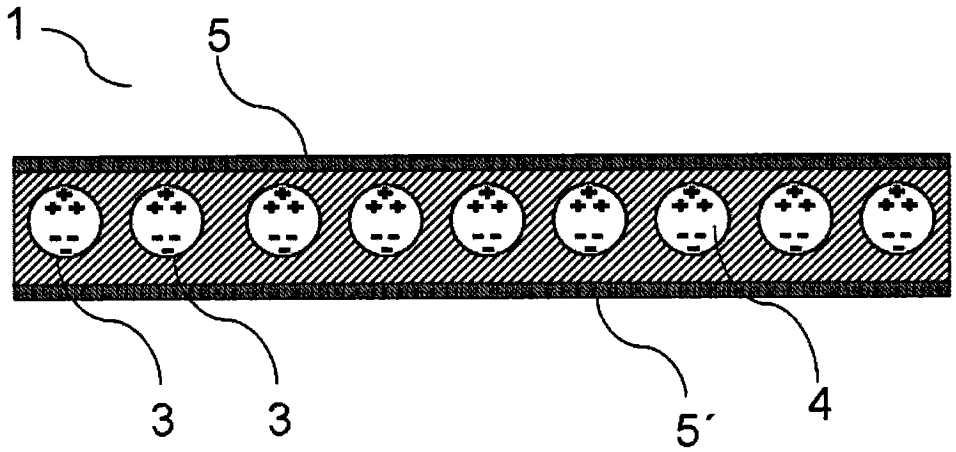


图 2