



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102272961 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 26

(21) 申请号 200980153562. 7

(22) 申请日 2009. 11. 10

(30) 优先权数据

61/141, 497 2008. 12. 30 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 06. 30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/063781 2009. 11. 10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/077438 EN 2010. 07. 08

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 维韦克·巴哈蒂 图-凡 T·特朗

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张爽 樊卫民

(51) Int. Cl.

H01L 41/18(2006. 01)

H01L 41/37(2013. 01)

(56) 对比文件

W0 9516999 A1, 1995. 06. 22,

EP 1526757 A1, 2005. 04. 27,

US 2006189269 A1, 2006. 08. 24,

Bajram Zeqiri et al.. 《A Novel Pyroelectric Method of Determining Ultrasonic Transducer Output Power: Device Concept, Modeling, and Preliminary Studies》. 《IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control》. 2007, 第 54 卷 (第 11 期),

Bjorn Samel et al.. 《Expandable microspheres incorporated in a PDMS matrix: a novel thermal composite actuator for liquid handling in microfluidic applications》. 《TRANSDUCERS, Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, 12th International Conference on, 2003》. 2003, 第 2 卷

审查员 吴昊

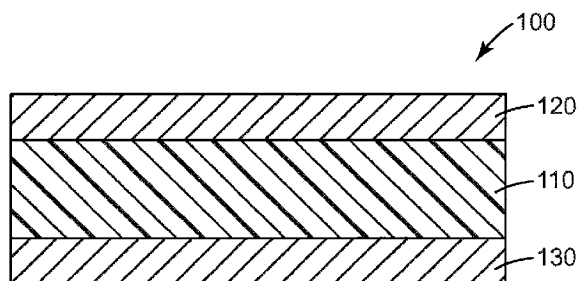
权利要求书2页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

机电材料和包括该机电材料的装置

(57) 摘要

本发明公开了一种机电制品,其包括复合材料 (110),所述复合材料包括聚合物和至少一个膨胀的微球体,所述微球体具有壳材料的外壳和容纳在所述外壳内的气体,其中所述聚合物至少部分地封装所述微球体,并且所述聚合物、所述壳材料以及所述气体全部具有不同的介电常数。本发明还公开了包括所述制品的装置和制备所述制品的方法。



1. 一种机电装置,其包括:

机电层,所述机电层包含复合材料,该复合材料包含:

聚合物;和

至少一个膨胀的微球体,该膨胀的微球体具有包含壳材料的外壳和容纳在所述外壳内的气体或液体,其中所述复合材料包含最高至 50 重量%的微球体,

其中所述聚合物至少部分地封装所述膨胀的微球体,并且所述聚合物、所述微球体的壳材料和容纳在所述微球体内的气体或液体全部具有不同的介电常数;

第一导电层;和

第二导电层,

其中所述机电层布置在所述第一导电层和所述第二导电层之间并且与所述第一导电层和所述第二导电层二者电连接。

2. 根据权利要求 1 所述的机电装置,其中所述聚合物是烯类聚合物。

3. 根据权利要求 1 所述的机电装置,其中所述聚合物包含聚(偏二氟乙烯)。

4. 根据权利要求 1 所述的机电装置,其中所述至少一个微球体具有 5 微米(μm)至 50 微米(μm)的未膨胀直径。

5. 根据权利要求 1 所述的机电装置,其中所述至少一个微球体包含玻璃。

6. 根据权利要求 1 所述的机电装置,其中所述至少一个微球体包含陶瓷材料。

7. 根据权利要求 1 所述的机电装置,其中所述壳材料包含聚合物。

8. 根据权利要求 7 所述的机电装置,其中所述至少一个微球体是能够以商品名 EXPANCEL 商购获得的聚合物型微球体。

9. 根据权利要求 1 所述的机电装置,其中以所述复合材料的总重计,所述复合材料包含少于或等于 70 重量%的微球体。

10. 根据权利要求 9 所述的机电装置,其中以所述复合材料的总重量计,所述复合材料包含 30 重量%至 40 重量%的微球体。

11. 根据权利要求 1 所述的机电装置,其中所述复合材料还包含增塑剂。

12. 根据权利要求 1 所述的机电装置,其中所述复合材料具有压电特性。

13. 根据权利要求 12 所述的机电装置,其中所述复合材料还包含钛酸钡(BaTiO_3)、锆钛酸铅(PZT)或它们的组合。

14. 根据权利要求 1 所述的机电装置,其还包括:

第一电触点,该第一电触点电连接至所述第一导电层;

第二电触点,该第二电触点电连接至所述第二导电层;

控制装置,该控制装置电连接至所述第一电触点和所述第二电触点。

15. 根据权利要求 14 所述的机电装置,其中所述控制装置包括计量器、电源或二者。

16. 一种制备机电制品的方法,所述方法包括:

通过合并聚合物和多个微球体形成复合组合物,其中所述多个微球体中的每一者具有包含壳材料的外壳和容纳在所述外壳内的气体或液体,其中所述复合组合物包含最高至 50 重量%的微球体;

形成所述复合组合物的膜;

加热所述复合组合物的膜以使容纳在所述微球体的外壳内的气体或液体膨胀,从而形

成膨胀的微球体,其中所述复合组合物还包含至少一种溶剂,并且所述方法还包括在加热所述膜之前将所述溶剂的至少一部分从所述膜移除。

17. 根据权利要求 16 所述的方法,其中从所述膜移除所述溶剂的至少一部分通过将所述膜在烘箱中加热至低于使容纳在所述微球体的外壳内的气体或液体膨胀的温度的温度来实现。

18. 根据权利要求 16 所述的方法,该方法还包括在加热所述膜之前将所述膜从基底取下。

19. 根据权利要求 16 所述的方法,该方法还包括在加热之后极化所述膜。

机电材料和包括该机电材料的装置

技术领域

[0001] 本发明涉及机电材料和包括这种材料的装置。

背景技术

[0002] 响应机械激发产生电压（压电现象）或响应热激发产生电压（热电现象）通常需要材料在其结构中具有择优偶极取向。择优偶极取向通常在某些晶体（例如，石英）中发生，并且可通过施加强电场或机械场在某些陶瓷或聚合物材料中引起。

发明内容

[0003] 本文公开了一种机电制品，其包括复合材料，所述复合材料包括：(1) 聚合物和 (2) 至少一个微球体，其具有壳材料的外壳和容纳在所述外壳中的气体或液体，其中所述聚合物至少部分地封装所述微球体，并且其中所述聚合物、所述壳材料以及所述气体或液体全部具有不同的介电常数。所述机电制品具有压电特性或热电特性。

[0004] 本文还公开了一种机电装置，其包括机电层，所述机电层包括复合材料，所述复合材料包括：(1) 聚合物和 (2) 至少一个微球体，其具有壳材料的外壳和容纳在所述外壳中的气体或液体，其中所述聚合物至少部分地封装所述微球体，并且所述聚合物、所述壳材料或所述微球体以及所述微球体的外壳内的气体或液体全部具有不同的介电常数。第一导电层；和第二导电层，其中所述机电层布置在所述第一导电层和所述第二导电层之间并且与这二者电连接。

[0005] 本文还公开了一种制备机电制品的方法，该方法包括以下步骤：通过合并聚合物和多个微球体形成复合组合物，其中所述多个微球体中的每一者具有壳材料的外壳和容纳在所述外壳中的气体或液体；形成所述复合组合物的膜；以及加热所述复合组合物的膜以使容纳在所述微球体的外壳中的气体或液体膨胀，从而使所述微球体膨胀。

附图说明

[0006] 结合以下结合附图对本发明的多个实施例的详细说明，可更全面地理解本发明，其中：

[0007] 图 1 示出了本文所公开的示例性机电制品；和

[0008] 图 2 示出了本文所公开的示例性机电装置。

[0009] 附图未必按比例绘制。在附图中使用的相似的标号表示相似的部件。然而，应当理解，在给定附图中使用标号指示部件并非意图限制另一个附图中用相同标号标记的部件。

[0010] 在下面的说明中，参考了形成说明的一部分的附图，并且在附图中通过举例说明的方式示出了若干特定的实施例。应当理解，在不偏离本发明的范围或精神的前提下可以设想其他的实施例并进行实施。因此，以下的具体实施方式不应被理解成具有限制性意义。

具体实施方式

[0011] 除非另外指明,否则本文所用的所有科技术语具有在本领域中通常使用的含义。本文给定的定义旨在有利于理解本文频繁使用的某些术语,并无限制本发明范围之意。

[0012] 除非另外指明,否则在所有情况下,说明书和权利要求书中用来表述特征尺寸、数量和物理特性的所有数字均应理解为由术语“约”来修饰。因此,除非另外指明,否则上述说明书和所附权利要求书中给出的数值参数均为近似值,根据本领域技术人员利用本文所公开的教导内容寻求获得的所需特性情况,这些近似值可有所不同。

[0013] 用端值来表述的数值范围包括该范围内包含的所有数字(例如,1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4和5)以及该范围内的任意范围。

[0014] 本说明书和所附权利要求中的单数形式“一种”、“一个”和“所述”均涵盖具有多个指代物的实施例,除非其内容明确指示另外的情况。本说明书和所附权利要求书中所用的术语“或”的含义一般来讲包括“和/或”,除非该内容明确地指示另外的情况。

[0015] 本文公开的是机电材料、机电层、机电制品和机电装置。机电材料是一种展现出压电现象(或压电特性)或热电现象(或热电特性)的材料。响应施加外部应力至材料上而产生表面电荷被称作压电现象。材料自发极化响应温度变化而变化被称作热电现象。本文所述的一些机电材料具有压电特性,而一些具有热电特性。存在对新的压电材料和热电材料的需求。虽然已赋予了非极性聚合物材料压电性,但仍未使其可控地产生多孔性并且对于某些应用来说可能无法提供足够的强度。

[0016] 示例性方法包括以下步骤:制备复合组合物、形成该复合组合物的膜和加热该复合组合物的膜从而形成复合材料。本文公开的复合组合物膜包括至少一种聚合物和多个微球体。当用溶液浇注法形成所述膜时,复合组合物也可被称为涂料组合物。由复合组合物形成的复合材料包括(1)聚合物和(2)至少一个微球体,其中所述微球体具有壳材料的外壳,并且其中所述微球体容纳有处于所述微球体的外壳内(即,处于所述微球体的内部)的气体或液体。所述聚合物、所述微球体的外壳和所述微球体外壳中的气体或液体全部具有不同的介电常数。

[0017] 在复合组合物和所得的复合材料中可包括一种或超过一种聚合物。聚合物可以是极性或非极性的。这些聚合物可具有(但不是必须具有)压电特性。可以利用的示例性聚合物、共聚物及它们的共混物包括(但不限于)聚烯烃,例如聚丙烯、聚乙烯和它们的共聚物;烯类聚合物,例如聚(偏二氟乙烯)、聚(氟乙烯)、聚(氯乙烯)和它们的共聚物;聚脲、聚硫脲和它们的共聚物;含氰基的聚合物,例如聚(丙烯腈)、聚(丙烯腈/乙酸乙烯酯)、聚(丙烯腈/甲基丙烯酸酯)和聚(丙烯腈/烯丙基氰);聚(甲基丙烯酸甲酯);聚酯(包括但不限于聚(对苯二甲酸乙二酯));和聚酰胺(包括但不限于尼龙)。

[0018] 在一些实施例中,可利用聚(偏二氟乙烯)聚合物或聚(偏二氟乙烯)共聚物。可利用的示例性聚(偏二氟乙烯)共聚物是聚(偏二氟乙烯/三氟乙烯)共聚物(本文中称作“P(VDF-TrFE)”)。在其它实施例中,聚丙烯可用作聚合物。

[0019] 除上述聚合物之外,本文所公开的复合组合物还包括多个微球体。在一个实施例中,可利用一种或超过一种微球体。微球体通常是包括外壳和容纳在所述外壳中的气体或液体的制品。所述外壳由壳材料制成。在一个实施例中,可利用的微球体通常具有未膨胀的平均直径,其范围为约0.005 μm (微米)至约500 μm 或更大。例如,未膨胀的平均直径可为至少0.005 μm 、至少0.01 μm 、至少0.05 μm 、至少0.1 μm 、至少0.2 μm 、至少0.5 μm 、至

少 1 μm 、至少 2 μm 或至少 5 μm 。例如,未膨胀的平均直径可为至多 500 μm 、至多 200 μm 、至多 100 μm 、至多 50 μm 、至多 20 μm 或至多 10 μm 。未膨胀的平均直径可在 0.1 至 100 μm 的范围内、在 1 至 100 μm 的范围内或在 5 至 100 μm 或更大的范围内。在一个实施例中,可利用的微球体可具有未膨胀直径。微球体的示例性类型包括(但不限于)聚合物型微球体、玻璃微球体和陶瓷微球体。

[0020] 聚合物型微球体通常包括夹带气体或液体推进剂的可热膨胀的聚合物外壳。膨胀通常是不可逆的,并且膨胀后的微球体比未膨胀的微球体具有更大的平均直径。聚合物壳可由烯键式不饱和单体的均聚物或共聚物制成,所述单体包括多于 85 重量%、多于 90 重量%或多于 95 重量%的含腈单体。含腈单体可选自丙烯腈、甲基丙烯腈、 α -氯丙烯腈、 α -乙氧基丙烯腈、富马二腈或巴豆腈中的一种或多种。在一个实施例中,含腈单体可选自丙烯腈、甲基丙烯腈或它们的混合物中的一种或多种。如果存在其它烯键式不饱和单体,则以所述单体总重量计,它们通常以至多约 5 重量%、至多约 10 重量%或至多约 15 重量%的量存在。例如,其它烯键式不饱和单体的量可为 0.1 至 5 重量%、0.1 至 3 重量%、0.1 至 2 重量%或 0.1 至 1 重量%。这种可任选的烯键式不饱和单体可选自以下的一种或多种:甲基丙烯酸酯类,例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸异冰片酯;丙烯酸酯类,例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸正丁酯;乙烯基卤化物,例如氯乙烯、偏二氯乙烯和偏二氟乙烯;乙烯基酰胺,例如乙烯基吡啶;乙烯基酯,例如乙酸乙烯酯;苯乙烯类,例如苯乙烯、卤代苯乙烯和 α -甲基苯乙烯;以及烯烃,例如丁二烯、异戊二烯和氯丁二烯。壳材料还可包括交联多官能单体,包括(但不限于)以下一种或多种:二乙烯基苯、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸二甘醇酯、二(甲基)丙烯酸三甘醇酯、二(甲基)丙烯酸丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,4-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,6-己二醇酯、二(甲基)丙烯酸甘油酯、二(甲基)丙烯酸-1,3-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸新戊二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,10-癸二醇酯、三(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、四(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、六(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、二(甲基)丙烯酸三环癸烷二甲酯、三烯丙基缩甲醛三(甲基)丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸三丁二酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯(例如,具有重均分子量在约 100 至 1000 克/摩尔范围内的聚乙二醇单元的那些)、3-丙烯酰氧基二醇单丙烯酸酯、三丙烯缩甲醛或三烯丙基异氰酸酯。

[0021] 聚合物型微球体可以商品名 EXPANCEL 从 Expancel (Duluth, GA.) 商购获得。关于 EXPANCEL 微球体的信息可在美国专利 No. 6,509,384 中找到,将该专利的公开内容以引用方式并入本文中。可获得多种形式的商品名为 EXPANCEL 的聚合物型微球体,例如未膨胀并处于溶剂中的微球体 (EXPANCEL WU)、未膨胀并干燥(即,不存在溶剂)的微球体 (EXPANCEL DU)、未膨胀并处于水性分散体中的微球体 (EXPANCEL SL)、处于基质中的未膨胀的微球体 (EXPANCEL MB)、膨胀并处于溶剂中的微球体 (EXPANCEL WE) 或膨胀并干燥的微球体 (EXPANCEL DE)。

[0022] 在一些实施例中,使用 EXPANCEL DU 微球体,例如 EXPANCEL 551 DU 20、EXPANCEL 551 DU40、EXPANCEL 461 DU 20、EXPANCEL 461 DU 40、EXPANCEL 051 DU 40、EXPANCEL 053 DU 40、EXPANCEL 009 DU 80、EXPANCEL 091 DU 80、EXPANCEL 091 DU 140、EXPANCEL 092 DU 80、EXPANCEL 092 DU 120、EXPANCEL 093 DU 120、EXPANCEL 920 DU 40、EXPANCEL 930 DU 120、

EXPANCEL 950 DU 80 和 EXPANCEL 950 DU 120。可获得以下多种未膨胀的平均粒度的微球体,所述平均粒径在 6 至 9 μm 的范围内、在 10 至 14 μm 的范围内、在 10 至 16 μm 的范围内、在 9 至 15 μm 的范围内、在 18 至 24 μm 的范围内、在 35 至 45 μm 的范围内以及在 28 至 38 μm 的范围内。对于多于一种材料,一些未膨胀的粒度范围也是可获得的。

[0023] 聚合物型微球体可封装用作推进剂的气体或液体。一般来讲,推进剂在室温下是液体,并且其在大气压下的沸点小于壳材料的软化点。推进剂在被加热时膨胀,从而导致聚合物型微球体的外壳膨胀。例如,聚合物型微球体可包括选自异辛烷、(2,2,4-三甲基戊烷)、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、石油馏出物或具有合适的沸点或沸点范围的其它液体或它们的组合的液体或气体。在一个实施例中,可单独使用或结合异辛烷使用诸如异丁烷、异戊烷、正戊烷、正己烷、石油醚或正庚烷之类的烃类。

[0024] 在其它实施例中,也可使用玻璃微球体。可根据美国专利 No. 3,365,315、No. 4,391,646 和 No. 4,618,525 中所论述的制造玻璃微球体,将以上专利的公开内容以引用方式并入本文中。这种示例性玻璃微球体具有包括玻璃的壳材料。例如,在一个实施例中,壳材料可包括 SiO_2 、 Na_2O 、 CaO 、 K_2O 、 Li_2O 、 BaO 、 MgO 、 SrO 、 ZnO 、 PbO 、 TiO_2 、 MnO_2 、 ZrO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Sb_2O_3 、 P_2O_5 、 V_2O_5 或它们的组合。在一个实施例中,壳材料可包括大多数(以重量计)的 SiO_2 以及可任选的其它组分。

[0025] 玻璃微球体可在玻璃壳材料中容纳有多种不同的气体。示例性的气体包括(但不限于) H_2O 、 CO_2 、 SO_2 、 SO_3 、 F_2 、 N_2 、 O_2 或它们的混合物。在一个实施例中, SO_2 、 SO_3 、 O_2 、 CO_2 、 N_2 或它们的混合物可容纳在玻璃微球体的内部(即,处于外壳内)。

[0026] 在一个实施例中,还可利用由陶瓷材料构成的微球体。示例性陶瓷材料包括(但不限于)氧化物,例如氧化铝、氧化锆、钛酸钡、锆钛酸铅(PZT);非氧化物,例如碳化物、硼化物、氮化物和硅化物;以及复合物,例如粒状加固材料和氧化物与非氧化物的组合。这种陶瓷材料可封装气体,包括无机气体(例如 H_2O 、 CO_2 、 SO_2 、 SO_3 、 F_2 、 N_2 、 O_2 或它们的混合物)或有机气体(例如异辛烷、(2,2,4-三甲基戊烷)、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、石油馏出物、具有合适沸点或沸点范围的其它液体或它们的组合)或它们的组合。

[0027] 提供了包括微球体和聚合物的混合物的复合组合物。这些组合物还可包括一种或多种溶剂。复合组合物可通过多种工艺形成成为制品,所述工艺包括(但不限于)例如挤出、热压成形和溶液浇注。待利用(例如)挤出或热压成形形成制品的复合组合物将不一定包括一种或多种溶剂。反之,待用溶液浇注法形成制品的复合组合物(更具体地讲,涂料组合物)将更可能包括一种或多种溶剂。

[0028] 所述一种或多种溶剂可被用以形成聚合物和微球体的基本均质的混合物。在一个实施例中,可使用的一种或多种溶剂是这样溶剂:1) 可溶解或至少部分溶解使用的聚合物,和 2) 可使得能形成易于被涂覆的复合组合物。在一个实施例中,选择的溶剂(或多种溶剂)可至少部分基于所用的具体聚合物、所用的微球体、复合组合物将被涂覆于其上的材料或它们的组合。

[0029] 在利用非极性聚合物的实施例中,通常可利用非极性溶剂。在利用极性聚合物的实施例中,通常可利用极性溶剂。在利用 P(VDF-TrFE) 的实施例中,可利用甲基乙基酮(MEK) 作为溶剂。

[0030] 所述复合组合物还可以任选包括其它组分。示例性可任选的组分包括助剂以影响

复合组合物的加工。示例性的加工助剂包括（但不限于）例如增塑剂、抗氧化剂、粘土和 UV 稳定剂。增塑剂还可发挥作用以有利地影响微球体（尤其是例如可以商品名 EXPANCEL 获得的那些聚合物型微球体）在聚合物中膨胀的能力。这种加工助剂（例如，增塑剂）的合适量对于本领域技术人员是已知的。示例性的任选组分还可包括影响涂料组合物（或由其形成的膜）的机电特性的助剂。这种助剂的例子包括压电助剂，其可包括（但不限于）公知的压电材料，例如钛酸钡 (BaTiO_3) 和锆钛酸铅 (PZT)。这种助剂的示例还包括热电助剂，其可包括（但不限于）例如钛酸铅 (PbTiO_3)、钽酸锂 (LiTaO_3)、氮化镓 (GaN)、氮化钠 (NaN_3) 和聚偏二氟乙烯 (PVDF)。这种压电或热电助剂的合适量对于本领域技术人员是已知的。

[0031] 在复合组合物被溶液浇注为膜的实施例中，复合组合物中的聚合物的量可至少部分地取决于期望获得可容易地和可再现地涂覆到基底上的复合组合物、所用的聚合物的溶解度、所用的微球体的量或它们的组合。聚合物和溶剂的量可至少部分地取决于形成膜的方法。

[0032] 包括在复合组合物中的微球体的量可在一定程度上变化。微球体的量越大，最终制品中存在的界面（在聚合物和壳材料之间）的数量越多；随着界面的数量增加，制品的整体极性在理论上应当会增加，这可导致更大的压电或热电特性。在一个实施例中，复合组合物可含有微球体，例如聚合物型微球体，以复合组合物总重量计其含量为约 0.1 重量%至约 70 重量%。在一些实例中，以复合组合物的总重量计，复合组合物含有至少 0.1 重量%、至少 0.2 重量%、至少 0.5 重量%、至少 1 重量%、至少 2 重量%、至少 5 重量%或至少 10 重量%的微球体。以复合组合物的总重量计，复合组合物可含有至多 70 重量%、至多 60 重量%、至多 50 重量%、至多 40 重量%、至多 20 重量%、至多 15 重量%或至多 10 重量%的微球体。在一个实施例中，以复合组合物的总重量计，复合组合物可含有约 1 重量%至约 20 重量%的微球体，例如，聚合物型微球体。在一个实施例中，以复合组合物的总重量计，复合组合物可含有约 1 重量%至约 10 重量%的微球体，例如，聚合物型微球体。在一个实施例中，以复合组合物的总重量计，复合组合物可包含约 3 重量%至约 15 重量%的微球体。在一个实施例中，以复合组合物的总重量计，复合组合物可包含约 5 重量%至约 10 重量%的微球体。

[0033] 一旦制备了复合组合物，随后形成复合组合物膜。可利用多种方法形成复合组合物膜，包括（但不限于）例如挤出、热压成形和溶液浇注法。在利用挤出形成膜的实施例中，可将复合组合物的组分添加至挤出机，并且可利用合适的模具形成复合组合物的膜。在利用溶液浇注法形成复合组合物膜的实施例中，复合组合物（通常包括溶剂）可通过多种方法中的一种施加到基底。由溶液浇注的膜还可在被浇注之后在两片板之间被热压成形。形成涂层的示例性方法包括（但不限于）例如刮涂、浸渍涂布（浸涂）、间隙涂布、淋幕式涂布、圆网涂布、逆转辊涂布、凹版印刷涂布、计量杆涂布（Meyer 刮棒涂布）和狭缝模具涂布（挤压涂布）。在一个实施例中，具体的涂布方法选择可至少部分地取决于复合组合物中微球体的量、所需的涂层厚度、本文未讨论的其它因素或它们的组合。

[0034] 在复合组合物是进行溶液浇注的实施例中，复合组合物的干涂层厚度可在约 0.1 微米 (μm) 至约 500 μm 的范围内。所述厚度可为至少 0.1 μm 、至少 0.2 μm 、至少 0.5 μm 、至少 1 μm 、至少 2 μm 、至少 5 μm 、至少 10 μm 或至少 20 μm 。所述厚度可为至多 500 μm 或更厚、至多 400 μm 、至多 300 μm 、至多 200 μm 、至多 100 μm 或至多 50 μm 。在一个实施例中，

溶液浇注的涂料组合物可具有约 $0.1\ \mu\text{m}$ 至约 $100\ \mu\text{m}$ 的湿涂层厚度。在一个实施例中,溶液浇注的涂料组合物可具有约 $10\ \mu\text{m}$ 至约 $50\ \mu\text{m}$ 的干涂层厚度。一旦复合组合物进行溶液浇注之后,来自复合组合物的溶剂可至少部分地蒸发。这可通过将膜置于烘箱中或在室温下干燥来实现。至少部分地蒸发至少部分溶剂所需的温度可至少部分地取决于复合组合物中的溶剂量、具体溶剂(或多种溶剂)、具体聚合物或它们的组合。在一个实施例中,聚合物为 P(VDF-TrFE),溶剂为 MEK,该溶剂可在设定为约 60°C 的烘箱中至少部分地蒸发。

[0035] 一旦制备了复合组合物膜,通常将该膜加热以使微球体中的气体或液体膨胀以形成膨胀的微球体。一旦微球体膨胀,则形成复合材料。复合材料包括 (1) 聚合物和 (2) 至少一个膨胀的微球体。可任选地是,在所述膜被加热以使所述微球体膨胀之前,所述膜可从其涂布于其上的基底上取下。可利用公知的方法加热所述膜。示例性方法包括利用例如对流烘箱、红外加热装置或热风枪。还应该指出的是,所述溶剂的部分或全部可在加热膜以膨胀微球体的同时蒸发。然而,在一个实施例中,最初将所述膜加热至第一温度以至少部分地蒸发所述膜内的至少一些溶剂;然后,将所述膜加热至第二温度以膨胀所述微球体内的气体。在这种实施例中,第一温度可低于第二温度。

[0036] 总体而言,将所述膜加热至一定温度,该温度使微球体内的气体或液体膨胀,但不分解所述外壳材料或聚合物。膜被加热到的温度至少部分地取决于复合组合物中聚合物的种类、微球体的壳材料、微球体内的气体或液体、微球体的期望膨胀程度或它们的组合。

[0037] 在利用例如诸如可以商品名 EXPANCEL 获得的那些之类的聚合物型微球体的实施例中,通常可将所述膜加热至约 80°C 至约 190°C 的温度。所用的特定聚合物型微球体(或其它类型的微球体)随附技术文献还可提供关于微球体开始膨胀的温度的进一步信息。在利用聚合物型微球体如以商品名 EXPANCEL 461 DU 20 市获得的那些的实施例中,可将膜加热至约 150°C 。当加热聚合物型微球体时,微球体内部内的少量推进剂(即,气体或液体)会膨胀,同时壳材料软化。推进剂的膨胀增大了微球体内的压力,其导致微球体膨胀。微球体开始膨胀的温度以及获得最大膨胀的温度在一定程度上取决于加热速率。加热膜的时间可至少部分地取决于膨胀的程度。在利用聚合物型微球体的一些实施例中,膜可被加热至约 150°C ,持续约 5 分钟。在利用聚合物型微球体的其它实施例中,膜可被加热至约 190°C ,持续约 5 至约 10 分钟。一旦膜被加热到所述膨胀温度,在对膜进行进一步的动作之前,可以(但不一定要)将膜冷却至更低的温度(例如室温)。

[0038] 微球体(例如,聚合物型微球体如可以商品名 EXPANCEL 获得的那些)被加热的程度可用于至少部分地控制它们要膨胀的程度。为此,本文公开的方法可提供能够容易控制利用这种方法形成的制品的孔隙度的优点。这可能是有利的,因为其提供了更有效地定制膜的(例如)压电特性和机械强度的组合的能力。

[0039] 在将膜加热(并任选冷却)之后,然后可任选将膜极化。极化所述膜可如本领域技术人员所知那样实现。极化的示例性方法包括使用电晕极化工艺。电晕极化起到使膜中微球体内和周围的电荷对齐。用于电晕极化的示例性装置包括悬挂于较大的接地板上方的尖头针或细导线。例如,所述导线和接地板之间的距离可为约 1 厘米(cm)。可将高电压(约 5 至约 10kV)施加至所述针或导线。在一个实施例中,可利用至少约 30MV/m 的外场。这将导致周围空气电离化。电离空气则将积聚在所述针和所述接地板之间的制品(例如膜)上。电荷将持续增加直至接地板和环境的电力之间实现平衡为止。在一个实施例中,极化工艺

包括加热所述膜、施加极化场以及冷却所述膜,从而允许所述膜中的偶极在被极化的同时硬化。在一个实施例中,较厚的膜(厚度为至少约 100 μm 的膜)可在极化工艺中被加热,以实现相对较大的压电响应。在极化工艺中,可将这种厚膜加热至约 70 $^{\circ}\text{C}$ 至约 130 $^{\circ}\text{C}$ 的温度。为了高温极化,可首先加热所述膜,然后可在膜处于高温的同时施加高电压场。这可有助于旋转偶极或注入电荷。可随后在该高电压场下使所述膜冷却冻结偶极或注入的电荷。在一个实施例中,在约 28 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下,用大约 20MV/m 的电场使膜电晕充电,持续约 10 分钟。

[0040] 在一个实施例中,机电层可在不被机械拉伸的情况下具有压电特性或热电特性。避免拉伸的能力从加工的观点看来是有利的,并还可提供具有多个期望特性的膜。例如,与横向相比,拉伸可在拉伸方向或轴向上产生各向异性弹性模量。本文形成的机电层的特性可被(但不一定被)机械拉伸增强。

[0041] 用上述方法形成的制品可称为机电膜,在一个实施例中,可称为压电膜、压电层或压电制品。机电层包括复合材料,其包括(1)聚合物和(2)至少一个微球体,其具有由壳材料制成的外壳和容纳在所述外壳内的气体或液体。所述聚合物至少部分地封装所述至少一个微球体。所述聚合物和所述至少一个微球体是如上所述的。

[0042] 在一个实施例中,复合材料包括(1)聚合物和(2)至少一个膨胀的微球体,其具有由壳材料制成的外壳和容纳在所述外壳内的气体或液体。膨胀的微球体是一种接受足够的加热而引起微球体的壳材料膨胀的微球。在一个实施例中,膨胀的微球体是一种接受足够的加热而引起微球体的壳材料膨胀至少约 1 体积%的微球。在一个实施例中,膨胀的微球体是一种接受足够的加热而引起微球体的壳材料膨胀至少约 5 体积%的微球。在一个实施例中,膨胀的微球体是一种接受足够的加热而引起微球体的壳材料膨胀至少约 25 体积%的微球。在一个实施例中,膨胀的微球体是一种接受足够的加热而引起微球体的壳材料膨胀至少约 100 体积%的微球。在一个实施例中,膨胀的微球体是一种接受足够的加热而引起微球体的壳材料膨胀至少约 500 体积%的微球。在一个实施例中,膨胀的微球体是一种接受足够的加热而引起微球体的壳材料膨胀至少约 1000 体积%的微球。在一个实施例中,膨胀的微球体是一种接受足够的加热而引起微球体的壳材料膨胀至少约 2000 体积%的微球。

[0043] 据信但不一定认为是正确的是,聚合物、微球体的壳材料和微球体内的气体或液体介电常数的不同给机电层提供机电特性。一般而言,聚合物和壳材料具有不同的介电常数,壳材料和气体具有不同的介电常数。在一个实施例中,聚合物和壳材料的介电常数具有至少 5% 的差异。在一个实施例中,聚合物和壳材料的介电常数具有至少 10% 的差异。在一个实施例中,聚合物和壳材料的介电常数具有至少 20% 的差异。在一个实施例中,壳材料和气体的介电常数具有至少 5% 的差异。在一个实施例中,壳材料和气体的介电常数具有至少 10% 的差异。在一个实施例中,壳材料和气体的介电常数具有至少 20% 的差异。

[0044] 存在于机电层中的微球体的量可至少部分地取决于存在于制成所述机电层的涂料组合物中的微球体的量。在一个实施例中,以机电层的总重量计,机电层可具有少于或等于约 70% 的微球体。例如,机电层可含有至多 60 重量%、至多 50 重量%或至多 40 重量%的微球体。机电层通常含有至少 10 重量%、至少 20 重量%或至少 30 重量%的微球体。在一个实施例中,以机电层的总重量计,机电层可具有 30% 至约 40% 的微球体。

[0045] 机电层还可包括额外的材料,所述材料包括(例如)上述的加工助剂(例如,增塑

剂),压电助剂(钛酸钡(BaTiO_3))和锆钛酸铅(PZT)或热电助剂。机电层还可包含溶剂,其未完全从涂料组合物(其用该溶剂形成)蒸发。

[0046] 所需的机电层厚度可至少部分地取决于所用的机电层的具体构造、机电层中的微球体的尺寸以及其它因素。在一个实施例中,机电层可具有在微米范围内的厚度。在一个实施例中,机电层可具有约 $10\text{ }\mu\text{m}$ 至约 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的厚度。在一个实施例中,机电层可具有约 $15\text{ }\mu\text{m}$ 至约 $30\text{ }\mu\text{m}$ 的厚度。在一个实施例中,机电层可具有约 $20\text{ }\mu\text{m}$ 至约 $25\text{ }\mu\text{m}$ 的厚度。

[0047] 机电层可具有压电特性。在一个实施例中,压电层可具有至少约 100pC/N 的压电系数(d_{33})。在一个实施例中,压电层可具有至少约 150pC/N 的压电系数(d_{33})。压电系数可用市售的设备测量,所述设备包括例如 PM300 型 PiezoTest 压电计(Piezotest,London,UK)。机电层还可具有热电特性。

[0048] 机电层可被包括在机电装置中。在图 1 中描绘了示例性的机电装置。机电装置 100 可包括设置在第一导电层 120 和第二导电层 130 之间的机电层 110。以另一种方式说,第一导电层 120 可设置为与机电层 110 相邻、直接与之相邻、设置在其之上或直接设置在其之上;机电层 110 可被设置为与第二导电层 130 相邻、直接与之相邻、设置在其之上或直接设置在其之上。

[0049] 第一导电层 120 和第二导电层 130 通常由导电材料制成。示例性的导电材料可包括(但不限于)导电金属和导电聚合物。示例性导电金属可选自铜、银、金、铂、铝或它们的混合物。示例性导电聚合物可选自聚乙炔、聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺、聚芴、聚(烷基噻吩)、聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)、聚(四硫富瓦烯)、聚(对亚苯硫醚)、聚(对苯撑乙烯)或它们的混合物。也可利用可被制成为具有导电性的聚合物。给非导电性聚合物赋予导电性的示例性方法包括但不限于添加导电性粒子或掺杂物。具体的示例性材料包括(但不限于)由 3,4-亚乙基二氧噻吩单体制备的导电性聚合物,例如以商品名 CLEVIOS 从 H. C. Starch GmbH(Goslar,Germany) 商购获得的导电性聚合物。其它示例性材料包括石墨和碳油脂(MG Chemicals, Surrey, British Columbia)。在一个实施例中,第一电极和第二电极可包括溅射沉积的导电金属,例如金。

[0050] 图 2 示出了另一示例性的机电装置。图 2 中所示的示例性机电装置 200 包括设置在第一导电层 220 和第二导电层 230 之间的机电层 210。该机电装置 200 还包括电连接(可任选地,物理连接)至第一导电层 220 的第一电触点 240 和电连接(可任选地,物理连接)至第二导电层 230 的第二电触点 250。第一电触点 240 和第二电触点 250 可由任何导电性材料制成,所述材料包括(但不限于)例如导电胶带。合适的导电胶带包括(但不限于)以商品名 3M XYZ-Axis 导电胶带 9712 或 3MXYZ-Axis 导电胶带 9713 从 3M Company(St. Paul, MN) 商购获得的那些。

[0051] 第一电触点 240 电连接(可任选地,物理连接)至第一导线 245;第二电触点 250 电连接(可任选地,物理连接)至第二导线 255。第一导线 245 和第二导线 255 电连接(可任选地,物理连接)至控制装置 260。第一导线 245 和第一电触点 240 用于将第一导电层 220 电连接至控制装置 260;第二导线 255 和第二电触点 250 用于将第二导电层 230 电连接至控制装置 260。任何导电性导线均可被用作第一导线 245 和第二导线 255。本领域技术人员会知道可用的具体类型的导线,并且会清楚应当怎样形成电连接。

[0052] 控制装置 260 可用于在机电层 210 受到应力或发生应变(或在热电层的情况下暴

露于热)时从其接收电信号(即,电压)。这样,控制装置 260 可包括计量器 265。通常,压电机电层 210 上的应力或应变越大,电信号的大小就越大。所述计量器 265 可被构造为接收和测量电信号;接收和传递所述电信号;或接收、测量和传递所述电信号。

[0053] 控制装置 260 还可用作电源。在该实施例中,控制装置 260 可包括电源 268。电源 268 被构造用于将电信号施加至第一导电层 220 和第二导电层 230,以致动(即偏转、翘曲、弯曲)机电层 210。在一个实施例中,可任选使用放大器,以放大通过换能器产生的信号。

[0054] 控制装置 260 可包括计量器 265、电源 268 或计量器 265 和电源 268 二者。控制装置 260 还可包括不止一个计量器 265、不止一个电源 268、或不止一个计量器 265 和不止一个电源 268。

[0055] 虽然没有在附图中示出,但是机电制品还可包括不止一个机电层。在一个实施例中,将多个机电层成形为层叠件。在一个实施例中,机电制品还可包括其它聚合物层。可包括其它聚合物层以例如增加机电制品的温度稳定性。例如,可用于增加机电层的温度稳定性的聚合物包括(但不限于)聚苯硫醚(“PPS”)和尼龙。

[0056] 实例

[0057] 材料及方法:

[0058] 除非另外指明,否则所有的化学品均购自 Aldrich 公司,并且不经进一步纯化而使用。

[0059] 实例 1-33

[0060] 在 50 °C 下将聚(偏二氟乙烯-三氟乙烯)共聚物(P(VDF-TrFE))(得自 Solvay and Cie, Belgium)(10-20 重量%)溶解在甲基乙基酮(MEK)中。将以商品名 461-DU-20EXPANCEL 从 Expancel Incorporated(Duluth, GA, USA) 商购获得的未膨胀聚合物型微球体以约 10pph(份/百份)的浓度添加至该 P(VDF-TrFE) 溶液。然后将约 50mL 的该组合物浇注到 20 μ m 硅衬片(CP Film Inc. Fieldale, VA) 上,并在 60 °C 的烘箱中干燥以蒸发溶剂。随后将干燥的未膨胀复合膜从衬片上取下。

[0061] 随后用 PiezoTest 精确压电计系统 m(Piezotest, London, United Kingdom) 测量该未膨胀的复合膜的压电特性(d_{33})。在聚合物型微球体膨胀之前,复合膜的 d_{33} 值为 0.1pC/N。

[0062] 然后将膜加热至 150 °C 持续约 5 分钟,以使所述聚合物型微球体膨胀。在加热后,使膜冷却至室温。然后,通过将所述膜在与铝制接地平面接触的同时经过电压大于 20MV/m 的配备有一组不锈钢导线的直流电(即 DC)电晕充电器使所述膜电晕充电。导线布置在距离接地平面 1 英寸(2.5cm)的位置,并且间隔开而使得电晕放电持续。然后,利用 PM300 型 PiezoTest 压电计(Piezotest, London, United Kingdom) 测量压电特性(d_{33})。

[0063] 按照与实例 1 相同的方式制备实例 2 至 33,在 50 °C 将 10-20 重量%的聚(偏二氟乙烯-三氟乙烯)共聚物(称为 P(VDF-TrFE)) 溶解于甲基乙基酮(MEK)中。将根据表 1 的未膨胀的微球体以表 1 给出的浓度添加至所述溶液。所有的微球体为可以商品名 EXPANCEL 商购获得的聚合物型微球体。然后将多种量的组合物倾注于 20 μ m 硅衬片(CP Film Inc. Fieldale, VA) 上,然后在 60 °C 烘箱中干燥以蒸发溶剂,干燥后的厚度在表 1 中给出。然后将干燥的 P(VDF-TrFE)-聚合物型微球体复合膜从衬片上取下。然后,将所述膜加热至表 1 中所示的温度持续表 1 所示的时间,以使聚合物型微球体膨胀。加热后,使膜冷却至室温。

然后,如上所述将所述膜极化并测试。

[0064] 表 1

[0065]

实例编号	聚合物型微球体的类型	膨胀条件 (°C 和时间)	微球体的重量%	干燥厚度 (μm)	d_{33} (pC/N)
1	461-DU-20	150°C 5 分钟	10	20	139 ± 14
2	461-DU-20	150°C 5 分钟	10	23	178 ± 20
3	095-DU-120	150°C 5 分钟	1	23	62 ± 15
4	095-DU-120	150°C 5 分钟	1	17	158 ± 40
5	461-DU-20	150°C 5 分钟	3	31	58 ± 4

[0066]

实例编号	聚合物型微球体的类型	膨胀条件 (°C 和时间)	微球体的重量%	干燥厚度 (μm)	d_{33} (pC/N)
6	461-DU-20	150°C 5 分钟	1	21	71 ± 17
7	095-DU-120	170°C 5 分钟	1	9	189 ± 16
8	095-DU-120	170°C 5 分钟	1	10	192 ± 13
9	095-DU-120	170°C 5 分钟	3	15	115 ± 20
10	461-DU-20	170°C 5 分钟	1	11	121 ± 9
11	461-DU-20	170°C 5 分钟	3	10	184 ± 16
12	461-DU-20	170°C 5 分钟	5	17	165 ± 24
13	461-DU-20	170°C 5 分钟	7	14	70 ± 13
14	095-DU-120	180°C 5 分钟	1	10	126 ± 29
15	095-DU-120	180°C 5 分钟	1	10	127 ± 3
16	095-DU-120	180°C 5 分钟	3	15	84 ± 37
17	461-DU-20	180°C 5 分钟	1	12	103 ± 64
18	461-DU-20	180°C 5 分钟	3	12	96 ± 36
19	095-DU-120	190°C - 5 分钟	1	7	135 ± 2
20	095-DU-120	190°C - 5 分钟	1	8	284 ± 17

[0067]

实例编号	聚合物型微球体的类型	膨胀条件 (℃和时间)	微球体的重量%	干燥厚度 (μm)	d_{33} (pC/N)
21	095-DU-120	190℃ - 5 分钟	3	11	172 ± 15
22	095-DU-120	190℃ - 5 分钟	3	16	166 ± 32
23	461-DU-20	190℃ - 5 分钟	1	16	157 ± 32
24	461-DU-20	190℃ - 5 分钟	1	14	158 ± 46
25	461-DU-20	190℃ - 5 分钟	3	13	197 ± 43
26	461-DU-20	190℃ 5 分钟	3	14	127 ± 9
27	461-DU-20	190℃ 5 分钟	5	20	156 ± 6
28	461-DU-20	190℃ 5 分钟	5	18	197 ± 18
29	461-DU-20	190℃ 5 分钟	5	8	105 ± 16
30	095-DU-120	190℃ 7 分钟	1	11	100 ± 6
31	461-DU-20	190℃ 7 分钟	1	11	335 ± 41
32	461-DU-20	190℃ 7 分钟	3	9	584 ± 122
33	461-DU-20	190℃ 7 分钟	5	12	188 ± 21

[0068] 实例 34

[0069] 如上面实例 1 所述,在室温下将 PVDF-TrFE 聚合物溶解在 MEK 中。以约 5pph 的浓度将未膨胀的聚合物型微球体 (461-DU-20EXPANCEL 微球体) 添加至 P(VDF-TrFE) 溶液中。接着将该组合物涂覆至玻璃板上,然后将玻璃板置于 60℃ 的烘箱中以蒸发溶剂。接着将干燥的未膨胀复合膜从玻璃板上取下。然后将膜加热至 170℃ 持续约 5 分钟,以使所述聚合物型微球体膨胀。

[0070] 接着,通过施加 > 20MV/m 的正电场,用电晕充电工艺极化该膜。利用 PiezoTest 压电计测量压电特性 d_{33} 。测得 165 ± 23.6 的初始压电系数 (d_{33})。让所述样品在室温下老

化,并自形成膜的各天数时测量压电系数。表 2 示出了在形成后第 51 天、94 天和 191 天测得的压电系数。

[0071] 表 2

[0072]

老化天数	d_{33} (pC/N)
0	165 ± 23
51	155 ± 35
94	129 ± 28
191	123 ± 30

[0073] 实例 35

[0074] 利用与实例 1 相同的方法制备另一样品。复合膜的最终厚度为约 20 微米。将该样品在极化后保持在相对高温 (约 65°C) 的烘箱中,以进行老化研究。表 3 显示在形成后的第 0 天、1 天、3 天、7 天、105 天、138 天和 202 天测得的压电系数。

[0075] 表 3

[0076]

老化天数	d_{33} (pC/N)
0	139 ± 14
1	98 ± 17
3	95 ± 13
7	84 ± 16
105	89 ± 10
138	97 ± 9
202	90 ± 10

[0077] 因此,机电材料和包括该材料的装置的实施例已得以公开。本领域技术人员将会知道,可采取不同于所公开的实施例实施本发明。所给出的公开实施例的目的在于举例说明而非限制,并且本发明只受随后的权利要求书的限制。

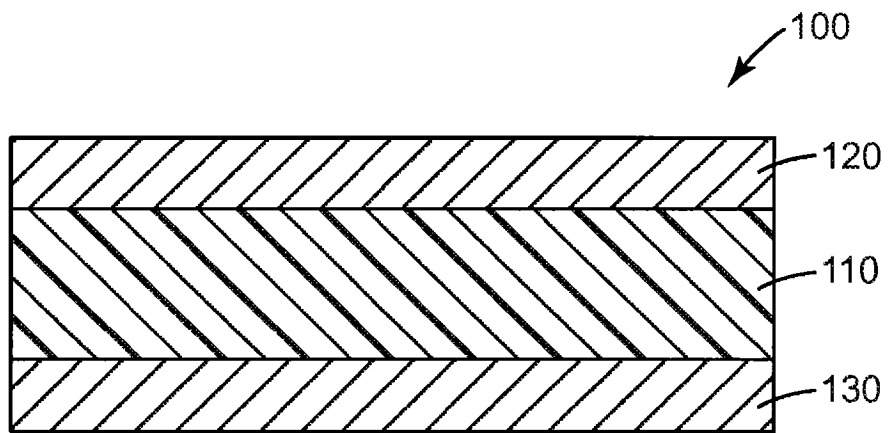


图 1

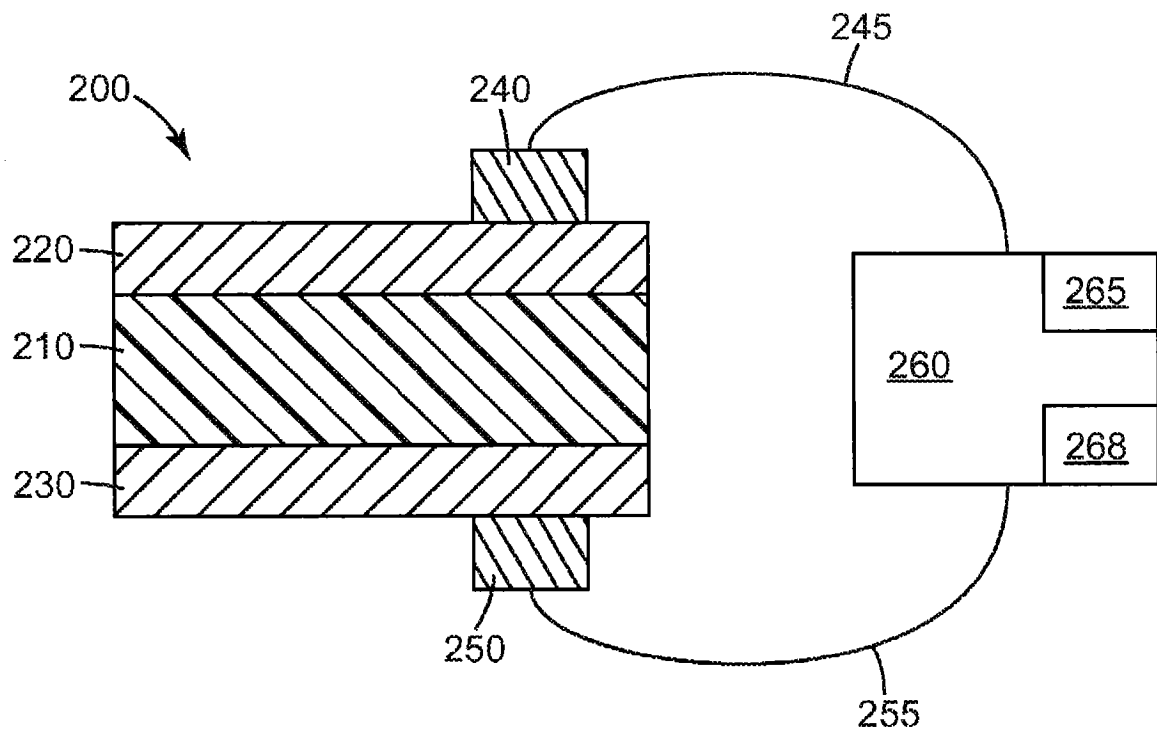


图 2