

界面改性对钛酸铅 / 环氧树脂 压电复合材料性能的影响

闻荻江 王红卫
(苏州大学)

项瑞阳
(上海材料研究所)

摘 要 采用 KH-550 对钛酸铅 (PT) 粉末进行表面处理, 通过对 PT/ 环氧树脂和处理 PT/ 环氧树脂两种压电复合材料的压电应变常数、耐热性和耐冲击强度的测定和对比, 研究了界面改性对压电复合材料的压电性能的影响。结果表明: 通过界面改性, 可以明显提高复合材料的耐热性和耐冲击强度, 而对饱和极化时的压电应变常数无影响。

关键词 界面改性 钛酸铅 - 环氧 压电复合材料

分类号 TB333

INFLUENCE OF INTERFACE MODIFICATION ON THE PROPERTIES OF PT/EPOXY RESIN PIEZOELECTRIC COMPOSITE

WEN Dijiang* WANG Hongwei

(College of Materials Engineering, Suzhou University, Suzhou 215021)

XIANG Ruiyang

(Shanghai Material Research Institute)

ABSTRACT PT powder was modified by KH-550. The piezoelectric strain constant, hot-resistant and the impact-resistant strength of the composite of PT/epoxy resin and the composite of modified PT/epoxy resin were measured and compared respectively. The influence of the interface modification on the piezoelectric properties of the composite was studied. The results show that the hot-resistant and the impact-resistant strength of the composite can be increased by interface modification, but the piezoelectric strain constant does not change.

KEY WORDS interface modification, PT/epoxy resin, piezoelectric composite

复合材料的界面对复合材料的性能有较大的影响。通过界面改性, 可使复合材料的性能得到改善。许多研究者曾对 PZT 类压电复合材料作过研究^[1~3]。如 E.C.GALGOCI 等^[4]研究了硅烷偶联剂与钛酸酯偶联剂对

1998 年 6 月 18 日收到初稿; 1999 年 8 月 16 日收到修改稿。

本文联系人: 闻荻江, 苏州市 215021, 苏州大学材料工程学院

* To whom correspondence should be addressed

PZT 与环氧之间的结合强度的影响,发现具有环氧基的硅烷偶联剂可改善界面粘合,而钛酸脂类无此作用. J.RUNT 等^[5]在制备 PZT/ 聚合物压电复合材料时,用硅烷偶联剂改性 PZT 的表面后制成的压电复合材料的压电性能提高了 20%~35%. 而对界面改性对 PT/ 环氧树脂压电复合材料的压电性能的影响的研究,目前还未见报道. 本文采用 KH-550 对钛酸铅粉末进行改性,通过对 PT/ 环氧树脂和处理 PT/ 环氧树脂两种压电复合材料的压电性能的对比,研究了界面改性对压电复合材料性能的影响.

实 验

PT 粉的表面处理 配制浓度为 1% 的 KH-550 乙醇(含水 10%)溶液. 取 100 份该溶液及 100 份 PT 细粉进行搅拌,使之充分混合. 澄清,弃去上层清液,再加入适量无水乙醇,充分搅拌混合,再澄清. 分离出的 PT 粉在 150 ℃ 下干燥 3 h, 然后进行研磨,制得表面处理过的 PT 细粉,待用.

压电复合材料的制备 将环氧树脂的丙酮溶液与 PT 粉末相混合,抽真空除去丙酮,压制成形后固化^[6].

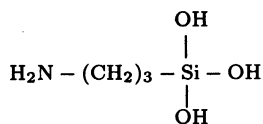
测试仪器 压电应变常数的测定: ZJ-2 型准静态 d_{33} 测定仪(中国科学院声学研究所产). 差热分析: 采用 TAS-100 型热分析仪,样品先研磨成粉后再进行分析. 耐击穿强度: 高压测量仪(湖北大学物理系产).

结果与讨论

界面改性对 d_{33} 值的影响 界面改性样品可达到饱和极化状态, d_{33} 值为 15pC/N. 而未改性样由于耐击穿强度差,一直不能达到饱和极化状态. 将击穿的样品的击穿部分去掉,用未击穿部分进行测量,发现这些未改性样品的 d_{33} 值也很高,达 14pC/N. 这些击穿样品由于击穿时电流很大,内部 PT 粉都达到了饱和极化状态. 这说明界面用 KH-550 改性后对饱和极化时的 d_{33} 值无影响,同时,也进一步说明用溶胶-凝胶法制备的压电复合材料的界面孔隙少,界面的力学传递性良好.

PT 表面处理对压电复合材料耐热性的影响^[2] 图 1 为未处理样品和处理样品的 DTA 曲线. 可以发现: 未处理样品在 150 ℃ 左右出现了由于热容突变而引起的曲线转折. 而处理样品在温度一直升高到 200 ℃ 还未出现曲线转折,这表明复合材料界面改性后耐热性得到了提高.

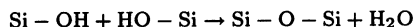
用 KH-550 对 PT 颗粒表面进行处理,改变了其表面结构,使表面对环氧树脂有反应性. KH-550 的结构式为 $\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, 其中烷氧基团具有极易水解的特点. 水解后形成下面结构:



其中,硅氧基易与 PbTiO_3 表面吸附的水结合:



而一部分硅羟基在加热时,分子间易脱水,形成硅氧键:



改性后 PT 表面的 O 原子通过氢键与 KH-550 的一部分硅羟基相连,而 KH-550 的水解产物又在分子间脱水形成 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 键,从而在 PT 表面得到一端有 $-\text{NH}_3$ 的有机硅烷网络结构.

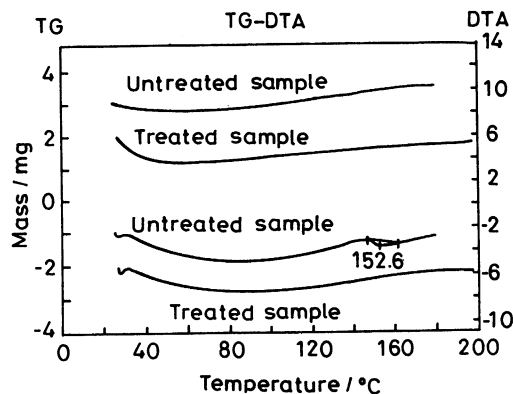


图 1 未处理样品和处理样品 DTA 曲线
Fig.1 DTA curves of untreated and treated samples

NH_2 对环氧有固化反应作用, 这样, 改性后的 PT 颗粒都变成了多官能交联剂, 用它制成的复合材料与未改性的 PT 制成的复合材料相比, 则交联密度大大提高. t_g 与交联密度的关系如下式:

$$t_{gx} = t_g + k_x \rho_x$$

其中, t_{gx} 为交联高聚物的玻璃化温度, t_g 为交联的高聚物的玻璃化温度, k_x 为常数, ρ_x 为交联密度.

可见, 交联密度越大, t_g 越高. 未改性 PT 表面没有这些活性基团, 不能起交联剂的作用, 因此用其制备的复合材料表现出的 t_{gx} 较用改性 PT 制备的复合材料的低.

界面改性对压电复合材料的击穿强度的影响 图 2 为压电复合材料的 $d_{33}-E-t$ 图. E 为极化电场强度; t 为极化温度. 对比这两张图可以看出, 界面改性的样品的击穿强度 (如 100 °C 时, 约 11kV) 比未改性样品的击穿强度 (如 100 °C 时, 8.6kV) 要高, 而且未改性样品的击穿主要是从 PT 与树脂的界面上发生的.

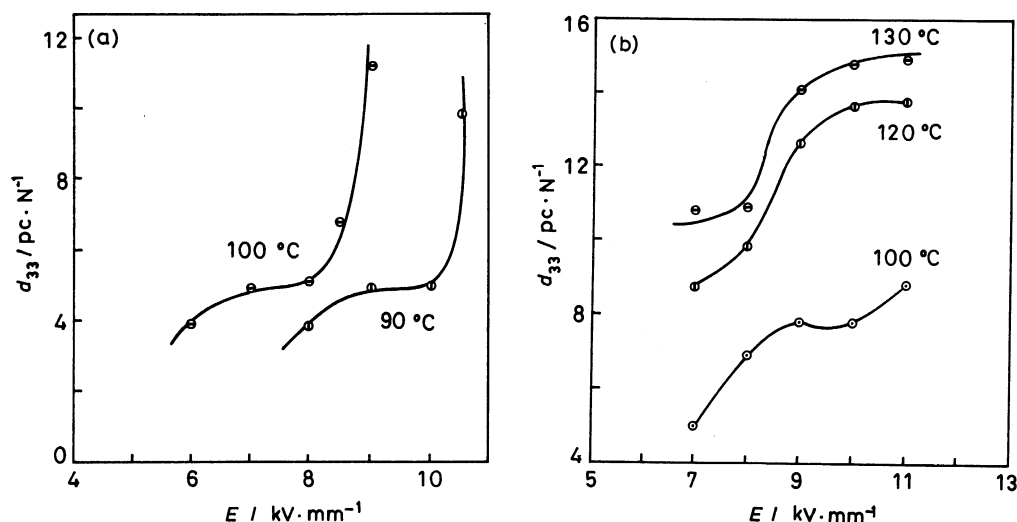


图 2 未处理 PT/epoxy 样品 (a) 和处理 PT/epoxy 样品 (b) 的 $d_{33}-E-t$ 曲线

Fig.2 Curves of $d_{33}-E-t$ of untreated PT/epoxy sample (a) and treated PT/epoxy sample (b)

在本实验中发现, 两种样品的击穿基本上都是在极化了一段时间以后发生的, 而且在高温时易击穿, 在低温时可耐更高的电场强度, 这是热击穿的表现, 而不是由于存在缺陷而引起的. 界面改性后, 复合材料的耐击穿强度明显得到了提高, 这也充分说明界面改性复合材料的击穿也是一种热击穿.

界面改性后, 复合材料的 t_g 的升高和耐击穿强度的增强可以用“自由体积击穿理论”^[4]来解释: 在一定温度下环氧树脂本体宜于高度交联, 分子构象变化比较困难, 自由体积很少, 而在复合材料界面上则存在着大量的自由空间. 未偶联时, 高分子链可以在界面自由空间内发生构象变化, 同时也为电子加速提供场所, 这可称为复合材料界面的自由体积; 当界面发生偶联时, 自由体积减少, 因此表现在复合材料的 t_g 的升高和耐击穿强度的增大两个方面.

另外, 对比改性样品在 100 °C 下的 $d_{33}-E$ (或 $I-E$) 曲线及未改性样品在相同温度下的 $d_{33}-E$ (或 $I-E$) 曲线 (图 3) 可以发现: 在 100 °C 时, 改性样品的临界电场强度 E_c 大于未改性样品的 E_c 值, 这是由于复合材料内界面的自由体积的变化而引起的. 温度升高, 复合材料界面的自由体积增大, E_c 随之减小.

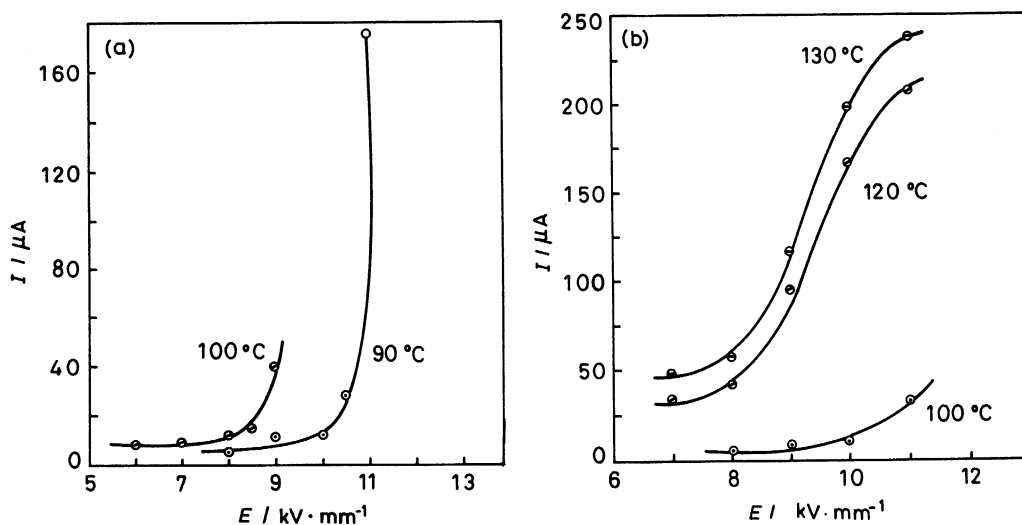


图 3 未处理 PT/epoxy 样品 (a) 和处理 PT/epoxy 样品 (b) 的 I - E - t 曲线

Fig.3 Curves of I - E - t of the untreated (a) and treated (b) PT/epoxy sample

结 论 对于 PT/ 环氧树脂体系压电复合材料, 通过界面改性, 可以明显提高复合材料的耐热性和耐击穿强度, 而对饱和极化时的压电应变常数无影响.

参 考 文 献

- 1 Richard, *IEEE International Symposium on Application of Ferroelectrics* Vol.1(Aug. 18~21, 1996) p.39
- 2 S.Sheritt, N.Gauthier, *1990 7th International Symposium on Application of Ferroelectrics* (June 6~8, 1990) p.346
- 3 Cao Wenwu, Zhang Q.M., *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, **40**(2), 103(1993)
- 4 E.C.Galgo, *Ferroelectrics*, **70**(6), 205(1986)
- 5 J.Runt, *Ferroelectrics Letters*, **14**(5), 15(1985)
- 6 王红卫, 闻获江, *材料开发与应用*, **13**(6), 27(1998)
- 7 雷清泉, *高聚物结构和电性能* (武汉, 华中理工大学出版社, 1991)