

PZT/P(VDF-TrFE)70/30 0-3 型复合材料的 非等温结晶和居里相变行为*

曾 戎^{1,2**} 郭建荣¹ Bernd Ploss¹ 陈王丽华¹ 蔡忠龙¹ 曾汉民²

(¹香港理工大学应用物理系 九龙 香港) (²中山大学材料科学研究所 广州 510275)

摘 要 采用 DSC 研究了 PZT/P(VDF-TrFE)70/30 复合材料的非等温结晶和居里相变过程. 结果表明, PZT 粒子对共聚物基体的结晶行为, 包括结晶温度、结晶速率和结晶度等影响不大; 然而共聚物的居里相变过程则受到 PZT 粒子的影响, 随 PZT 粒子含量的增大, 共聚物基体的居里相变热焓与熔体结晶热焓的比值减小, 而且其中对应从顺电性的高温相 (HT) 转变为铁电性的过冷相 (CL) 的相变热焓含量减小, 意味着 PZT 粒子的存在能够抑制共聚物铁电晶体中旁式构象缺陷的形成, 从而提高铁电晶体的完善度.

关键词 VDF/TrFE 共聚物, PZT 粒子, 非等温结晶, 居里相变, 铁电低温相 LT, 铁电过冷相 CL

P(VDF-TrFE) 共聚物的结构及其结晶和居里相变行为由于直接关系到其作为铁电材料的应用性能的好坏, 故在理论和实际应用上都具有很高的研究价值. 大量的研究表明^[1,2], P(VDF-TrFE) 共聚物的结构及其结晶和居里相变行为不仅与共聚物的分子链结构有关, 如 VDF/TrFE 的相对含量, 还与样品的制备条件等多种因素^[3-7] 有关, 包括结晶温度、降温速率、极化及辐射等. 近年来的研究还表明^[8-10], P(VDF-TrFE) 共聚物与一些相容的聚合物, 如 PMMA、PBA 等共混后, 其晶态结构、结晶和居里相变行为都会发生较大的变化.

采用 P(VDF-TrFE) 共聚物为基体复合铁电陶瓷粒子, 如 PT、PZT 等制备的 0-3 型复合材料近年来得到广泛关注^[11,12], 不仅由于 P(VDF-TrFE) 较其它常用的聚合物, 如环氧树脂, 具有较大的介电常数, 有利于极化铁电陶瓷粒子; 而且可以通过选择极化工艺来调节复合材料的性能, 即可将陶瓷粒子和聚合物基体同向或反向极化, 获得具有热电性而无压电性, 或有压电性而无热电性的智能材料. 然而对填充陶瓷粒子后, 共聚物的结晶和居里相变行为则报道不多, Ngoma^[13] 研究了 PT 粒子对共聚物相变行为的影响, 认为其影响不大. 在本文中, 我们研究了 PZT 粒子对 P(VDF-TrFE)70/30 共聚物的结晶和居里相变行为的影响.

1 实验部分

选用美国 Piezo Kinetics 公司的 PKI502 微粉作为前驱体, 煅烧, 球磨得到超细的 PZT 陶瓷微粉 (密度为 7.51 g/cm^3 , 采用 Horbia CAPA-700 粒径分布仪测得其分散在丁酮中的重均粒径为 510 nm , 数均粒径为 120 nm , 比表面积为 $2.435 \text{ m}^2/\text{g}$). P(VDF-TrFE) 共聚物 (VDF/TrFE 摩尔比为 70/30), 由法国 Piezotech 公司提供. 将 PZT 微粒先分散在丁酮中, 超声分散 30 min, 然后按比例与 P(VDF-TrFE)70/30 共聚物的丁酮溶液混合, 经搅拌、超声使粒子分散均匀, 再将丁酮挥发, 热压成型得到粒子均匀分散的 0-3 型复合材料, 最终陶瓷相的体积分数 ϕ 由密度法, 根据 (1) 式确定:

$$\phi = \frac{\rho - \rho_p}{\rho_c - \rho_p} \quad (1)$$

其中 ρ , ρ_c 和 ρ_p 分别是复合材料、陶瓷微粒和聚合物的密度.

采用 Perkin Elmer DSC-7 型差示扫描量热仪研究了 P(VDF-TrFE)70/30 共聚物及其 PZT 复合材料 (体积分数约为 25%, 35%, 45%) 的非等温结晶过程和居里相变行为, 以钢标准样品校正温度, 所有样品在氮气保护下, 先在 180°C 保持 10 min, 消除热历史, 而后分别以 1、5、10、20 K/min 的恒定速率降温至 30°C .

* 2000-11-03 收稿, 2001-01-21 修稿; 香港理工大学研究委员会及智能材料研究中心资助项目; ** 通讯联系人

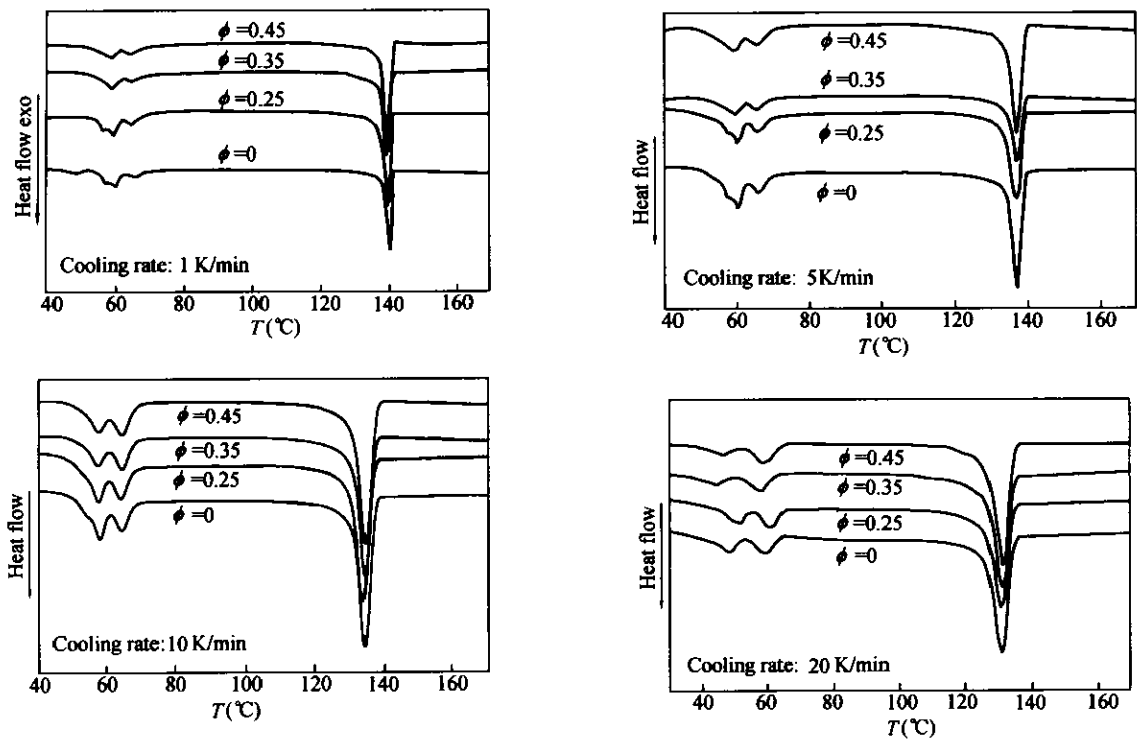


Fig. 1 DSC cooling traces for P(VDF-TrFE)70/30 and their PZT-filled composites with various ceramic volume fraction ϕ

2 结果与讨论

不同 PZT 粒子含量的 PZT/P(VDF-TrFE)70/30 复合材料(陶瓷体积分数分别为 0, 25%, 35% 和 45%)的 DSC 降温曲线见图 1. 随降温速率的增大, 不仅共聚物基体的熔体结晶温度减小, 而且其居里相变的多峰结构也发生变化.

对 VDF 含量在 70 mol% ~ 60 mol% 的共聚物, 通常认为在其居里温度以下可能具有两种铁电性晶相结构: 低温相 LT 和过冷相 CL. LT 相由全反式构象的 CF₂ 偶极平行排列构成, 类似于 PVDF 的 β 相; 而 CL 相则是由无规的反式-旁式联接将长的反式构象链段连接而成的一种超结构, 含有大量的旁式构象缺陷; 而在居里温度以上则为顺电性晶相结构(高温相 HT)^[1,6]. 对纯 P(VDF-TrFE)70/30 共聚物, 当降温速率为 1 K/min 时, 除高温段的 HT-to-LT 峰外, 低温段的 HT-to-CL 峰分裂为双峰, 反映出铁电 CL 相本身具有多重结构, 较低温度转变得到的铁电 CL 相的缺陷较多, 晶体的完善度较低^[1,14]; 随着降温速率增大, HT-to-CL 相变双峰逐渐变为单峰. 而加入 PZT 粒子后, 共聚物基体居里相变的多峰结构受到影响, 如当 PZT 含量大于 35 vol% 时, 即使以 1 K/min 速率降

温, HT-to-CL 相变也由双峰结构变为单峰. 详细的讨论见下文.

2.1 PZT/ P(VDF-TrFE)70/30 复合材料的非等温结晶行为

聚合物的非等温结晶过程可以采用修正 Avrami 方程, Ozawa 方程等^[15,16]来描述, 本文采用修正 Avrami 方程来分析 P(VDF-TrFE)70/30 共聚物及其复合 PZT 粒子后的结晶过程, 方程为:

$$\lg[-\ln(1-X_t)] = \lg Z_t + n \lg t$$

其中 X_t 为相对结晶度, Z_t 为非等温结晶过程改进的 Avrami 动力学常数, n 为相应的 Avrami 指数, 与晶体的成核机理和生长方式有关; 由于非等温结晶速率与冷却速率 C 有关, 故在恒冷却速率条件下, Z_t 可用冷却速率校正^[17]: $\lg Z_c = \lg Z_t / C$;

而半结晶期 $t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{Z_c} \right)^{1/n}$.

图 2 为不同降温速率下, PZT/P(VDF-TrFE)70/30 复合材料(PZT: 35 vol%)基体的相对结晶度随结晶时间变化的修正 Avrami 形式(不同 PZT 含量的复合材料及纯共聚物的曲线都类似), 其结晶过程都近似为双阶段过程. 在其初期, $\lg[-\ln(1-X_t)]$ 随 $\lg t$ 线性变化, 斜率较大; 经过一拐点后, 则进入一较小斜率的线性阶段. 前一阶段是聚合

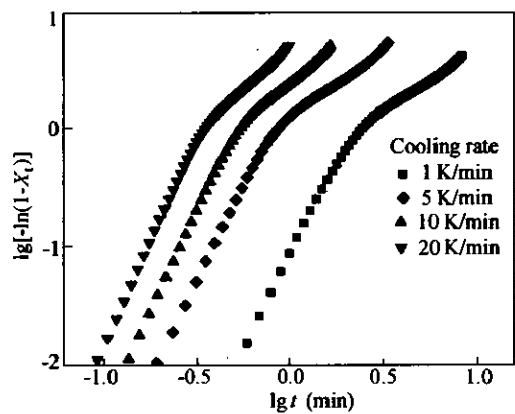


Fig. 2 Avrami plots of relative crystallinity X_t for 35 vol% PZT/P(VDF-TrFE)70/30 composites crystallized at various cooling rates

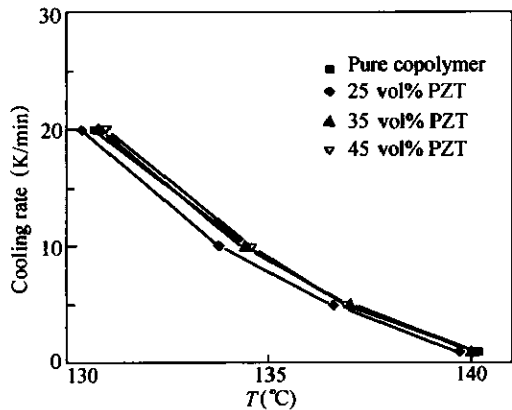


Fig. 3 Cooling rate versus crystallization temperature for P(VDF-TrFE)70/30 and their PZT-filled composites

物一次结晶(包括成核和长大)的表现,后一阶段则可能来源于二次结晶效应.通常修正 Avrami 方程只适用于结晶的前一阶段,采用它对不同降温速率下共聚物结晶过程的前一阶段进行拟合,相应参数列于表 1.结果表明,加入 PZT 粒子以后,共聚物基体的非等温结晶过程与纯共聚物的结晶过程基本一致,都为异相成核为主的三维球晶生长,且其结晶速率常数和半结晶期受 PZT 的影响不大.由共聚物基体的降温速率-结晶温度曲线(图 3)的斜率 CRC 值的变化也得出相同的结论(结晶速率系数 CRC 由 Khanna^[18]引入来衡量不同聚合物的结晶速率,CRC 值越大意味着聚合物结晶越快),PZT 粒子对结晶速率的影响不大.而从图 4 可知,不同 PZT 含量的复合材料的熔体结晶热焓归一化后的值几乎不变,表明 PZT 粒子的加入对共聚物基体的结晶度影响不大.故 PZT 粒子几乎不影响 P(VDF-TrFE)70/30 共聚物基体的结晶

行为,包括结晶温度、结晶速率和结晶度等.

Table 1 Avrami parameter n , corrected rate constant Z_c and time constant $t_{1/2}$ of P(VDF-TrFE)70/30 and their PZT-filled composites at various cooling rates

Sample	Avrami parameter	Cooling rate (K/min)			
		1	5	10	20
P(VDF-TrFE)70/30	n	3.2	3.3	3.5	3.7
	Z_c	0.0615	1.09	1.24	1.21
	$t_{1/2}(\text{min})$	2.14	0.872	0.847	0.860
25 vol% PZT composite	n	3.4	3.2	3.6	3.6
	Z_c	0.0223	1.06	1.20	1.19
	$t_{1/2}(\text{min})$	2.75	0.876	0.859	0.861
35 vol% PZT composite	n	2.9	3.1	3.4	3.5
	Z_c	0.0577	1.09	1.23	1.21
	$t_{1/2}(\text{min})$	2.36	0.864	0.845	0.853
45 vol% PZT composite	n	3.1	3.2	3.4	3.6
	Z_c	0.0406	1.09	1.23	1.21
	$t_{1/2}(\text{min})$	2.50	0.868	0.845	0.857

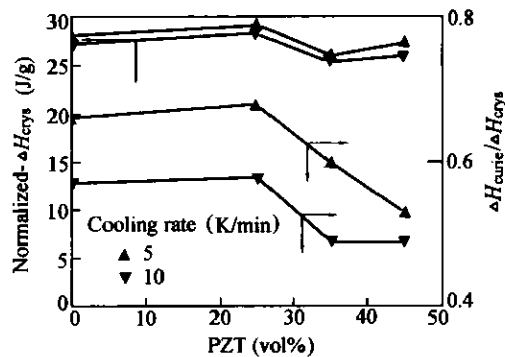


Fig. 4 Normalized melt-crystallization enthalpy change and the ratio of Curie transition enthalpy change to crystallization enthalpy change of PZT/P(VDF-TrFE)70/30 as a function of PZT volume fraction at various cooling rates

2.2 PZT/ P(VDF-TrFE)70/30 复合材料的居里相变行为

对纯 P(VDF-TrFE)70/30 共聚物的居里相变,随降温速率增大,居里相变的多峰结构发生变化,HT-to-CL 相变由双峰变为单峰;且 HT-to-LT 的相变温度 T_{c2} 和 HT-to-CL 的相变温度 T_{c1} 在低降温速率下几乎不变,而在较高的降温速率下减小,且 T_{c1} 较 T_{c2} 更敏感;根据降温速率-相变温度曲线的斜率(见图 5)可知,高降温速率不利于相变发生,尤其是对 HT-to-CL 相变.复合 PZT 粒子后,P(VDF-TrFE)70/30 共聚物的居里相变行为还受到

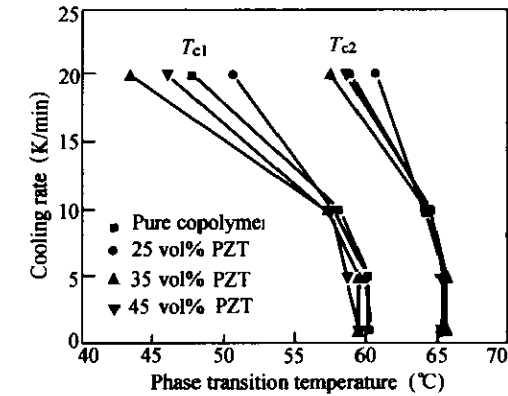


Fig. 5 Cooling rate versus phase transition temperature for P(VDF-TrFE)70/30 and their PZT-filled composites
 T_{c1} : HT-to-CL transition temperature;
 T_{c2} : HT-to-CL transition temperature

PZT 粒子的影响,在低降温速率下,共聚物的居里相变速率较大,PZT 粒子几乎不影响相变温度,但随着粒子含量的增加,HT-to-CL 相变由双峰变为单峰,而在高降温速率下,共聚物的居里相变速率减小,PZT 粒子对相变温度的影响则增大,且 T_{c1} 较 T_{c2} 更敏感,可见 PZT 对共聚物铁电 CL 相的热力学稳定性影响较大。

进一步由图 4 和图 6 可知,随降温速率的增大,与纯共聚物一样,复合 PZT 粒子后共聚物基体的居里相变热焓与熔体结晶热焓的比值减小,且其中的 HT-to-CL 相对含量也减小,而 HT-to-LT 含量则增大,这与从熔体快速降温制备的共聚物样品的 Gauche 缺陷较少,而缓慢降温制备的共聚物样品的 Gauche 缺陷较多,热力学稳定性较差的报道^[3,5]相一致;而且在 PZT 粒子含量大于 25 vol% 时,该比值进一步减小,意味着 PZT 粒子的存在能够在总体上减小共聚物的居里相变热焓;然而 PZT 粒子含量的增大同时也导致居里相变中 HT-to-CL 相对含量的减小,可见复合体系内的 PZT 粒子对共聚物基体的晶型转变有影响。实际上

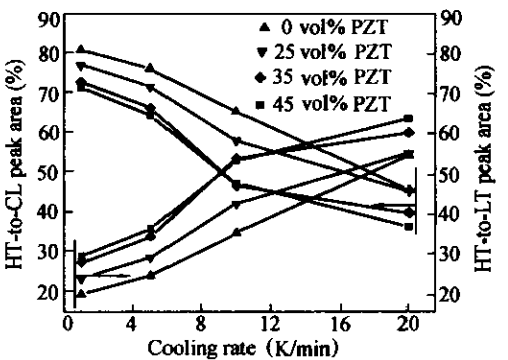


Fig. 6 The content of HT-to-CL peak area and HT-to-LT peak area in the whole Curie Transition area

P(VDF-TrFE)共聚物的居里相变行为间接地反映出共聚物铁电相晶体的结构,即 PZT 粒子的存在能够抑制共聚物铁电晶体中 G^+ 和 G^- 构象缺陷的形成,导致铁电 LT 相含量相对增多,CL 相含量相对减小,从而整体上提高铁电晶体的完善度和热力学稳定性。

由以上分析可知,PZT 粒子填充的 P(VDF-TrFE)70/30 复合体系,共聚物基体的结晶行为(包括结晶温度、结晶速率和结晶度等)变化不大,然而,共聚物的居里相变过程不仅受降温速率影响,而且也受 PZT 粒子的影响:PZT 粒子的存在能够在总体上减小共聚物的居里相变热焓,同时导致居里相变中 HT-to-CL 相对含量的减小,而 HT-to-LT 相对含量的增大。可见 PZT 粒子影响 P(VDF-TrFE)70/30 共聚物居里相变的作用机制不同于聚合物共混体系。在共混物体系中,共混组分通过改变共聚物的熔体结晶的晶体结构,如其堆积密度、晶粒尺寸、结晶度和完善度等,直接影响共聚物的居里相变。而对 PZT 粒子,则可能是由于其偶极矩会影响共聚物的 CF_2 在相变时构象的转变,减小总相变热焓,同时抑制了铁电晶体中旁式构象缺陷的形成,从而提高共聚物铁电晶体的完善度。

REFERENCES

- 1 Tashiro K, Kobayashi M. Phase Transition, 1989, 18: 213 ~ 246
- 2 Tashiro K, Takano K, Kobayashi M, Chatani Y, Tadokoro H. Ferroelectrics, 1984, 57: 297 ~ 326
- 3 Kim K J, Kim G B, Varlencia C L, Rabolt J F. J Appl Polym Sci Polym Phys Ed, 1994, 32(15): 2435 ~ 2444
- 4 Winsor D L, Scheinbeim J I, Newman B A. J Polym Sci Polym Phys, 1999, 37(1): 19 ~ 28
- 5 Kim K J, Kim G B. Polymer, 1997, 38(19): 4881 ~ 4889
- 6 Tanaka R, Tashiro K, Kobayashi M. Polymer, 1999, 40(13): 3855 ~ 3865
- 7 Xu H S, Shanthi G, Bharti V, Zhang Q M, Ramotowski T. Macromolecules, 2000, 33(11): 4125 ~ 4131
- 8 Kim K J, Kim G B. J Appl Polym Sci, 1993, 47(10): 1781 ~ 1789

- 9 Faria L O, Moreira R L. *Polymer*, 1999, 40(16): 4465 ~ 4471
- 10 Kim K J, Kyu T. *Polymer*, 1999, 40 (22): 6125 ~ 6134
- 11 Chan H L W, Ng P K L, Choy C L. *Appl Phys Lett*, 1999, 74 (20): 3029 ~ 3031
- 12 Ploss B, Ploss B, Shin F G, Chan H L W, Choy C L. *Appl Phys Lett*, 2000, 76(19): 2776 ~ 2778
- 13 Ngoma B, Cavaille J Y, Paletto J, Perez J. *Ferroelectrics*, 1990, 109: 205 ~ 210
- 14 Koga K, Ohigashi H. *J Appl Phys*, 1986, 59(6): 2142 ~ 2150
- 15 Ozawa T. *Polymer*, 1971, 12: 150 ~ 158
- 16 Lee S W, Ree M, Park C E, Jung Y K, Park C S, Jin Y S, Bae D C. *Polymer*, 1999, 40(25): 7137 ~ 7146
- 17 Jeziorny A. *Polymer*, 1978, 19(10): 1142 ~ 1144
- 18 Khanna T P. *Polym Eng Sci*, 1990, 30(24): 1615 ~ 1619

THE NON-ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION AND CURIE TRANSITION BEHAVIOR OF PZT/P(VDF-TRFE)/70/30 0-3 COMPOSITES

ZENG Rong^{1,2}, KWOK Kinwing¹, PLOSS Bernd¹, CHAN Helen L. W.²,
CHOY Chungloong¹, ZENG Hanmin²

(¹ Department of Applied Physics and Materials Research Centre, The Hong Kong Polytechnic University, Kowloon, Hong Kong)

(² Materials Science Institute of Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract The non-isothermal crystallization and Curie transition behavior of composites consisting of lead zirconate titanate (PZT) particles embedded in a vinylidene fluoride-trifluoroethylene (P(VDF-TrFE)/70/30) copolymer matrix were investigated using differential scanning calorimetry. The crystallization temperature, crystallization rate and crystallinity of the copolymer matrix was not affected significantly by the inclusion of the PZT particles, while the overall Curie transition enthalpy decreased with increasing the PZT content. The relative amount of enthalpy corresponding to the transition from the paraelectric high-temperature (HT) phase to the ferroelectric cooled (CL) phase also decreased with increasing the PZT content. This suggested that PZT particles might restrain the formation of gauche conformational defects in ferroelectric crystals and make ferroelectric crystals more perfect.

Key words VDF/TrFE copolymer, PZT ceramic particle, Non-isothermal crystallization, Curie transition, LT phase, CL phase