

## 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 戒<sup>1,2\*\*</sup> 郭建荣<sup>1</sup> Bernd Ploss<sup>1</sup> 陈王丽华<sup>1</sup> 蔡忠龙<sup>1</sup> 曾汉民<sup>2</sup>  
(<sup>1</sup>香港理工大学应用物理系 九龙 香港) (<sup>2</sup>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<sup>1,2</sup>, 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<sup>3-7</sup> 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<sup>8-10</sup>, 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<sup>11,12</sup>, 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<sup>13</sup> 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 PK1502 微粉作为前驱体, 煅烧, 球磨得到超细的 PZT 陶瓷微粉(密度为  $7.51 \text{ g/cm}^3$ , 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  $\phi$  由密度法, 根据(1)式确定:

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

其中  $\rho$ ,  $\rho_c$  和  $\rho_p$  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  $180^\circ\text{C}$  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  $30^\circ\text{C}$ .

\* 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

- 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, Cavaillè 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* 1974, 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 Jezorny 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<sup>1,2</sup>, KWOK Kinwing<sup>1</sup>, PLOSS Bernd<sup>1</sup>, CHAN Helen L. W.<sup>2</sup>,  
CHOY Chungloong<sup>1</sup>, ZENG Hanmin<sup>2</sup>

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

<sup>(2)</sup> 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