

文章编号 :1000-2278(2010)03-0400-04

PMMA/PZT 复合材料的制备及电性能研究

黄学辉 张丽丽 夏莹

(武汉理工大学,武汉 430070)

摘 要

采用有机物燃烧法制备了不同孔隙率多孔 PZT 陶瓷基体,在此基础上通过原位聚合法制备了 PMMA/PZT 压电复合材料。研究了复合材料的形貌与压电陶瓷体积含量对复合材料介电性能和压电性能的影响。结果表明,复合材料仍存在一定的孔隙率,随着 PZT 体积含量的增加,电性能参数呈非线性增加。当 PZT 体积含量为 75%时, d_{33} 值达 98 PC/N。

关键词 PMMA/PZT,介电性能,压电性能

中图分类号:TQ174.75 文献标识码:A

1 前 言

无机压电陶瓷材料具有很高的介电性、较强的压电性和较高的机电耦合系数等优点,但其脆性大,使其应用受到很大限制^[1]。而聚合物材料具有很高的机械强度、很好的柔性和低密度的优点,同时还具有高的强度和耐冲击性,但压电性甚微,机电耦合系数低的缺点,使其在应用上同样受到很大的限制。而压电陶瓷和聚合物复合得到的压电复合材料往往集中了各相材料的优点,克服了压电陶瓷的不足,保留了其良好的压电性能。压电复合材料的密度和声速远低于压电陶瓷,故其声阻抗小,易与空气、水和生物组织实现声阻抗的匹配,满足水声、电声、超声换能器等方面的要求,适合制作高灵敏度、宽频带、窄脉冲换能器^[2-5],如采用压电陶瓷/聚合物复合材料^[6]、多孔压电陶瓷材料^[7]。0-3 型聚合物基压电复合材料由于压电陶瓷相分散在聚合物基体中,压电陶瓷相颗粒与颗粒之间接触不是很好,而复合材料的电性能主要由压电性能优良的陶瓷相的性能决定的,因此其电性能比较低。本文首先用有机物燃烧法制备出不同孔隙率的多孔压电陶瓷基体,再通过原位聚合法制备 PMMA/PZT 压电复合材料,并研究压电陶瓷体积分

量对复合材料介电性能和压电性能的影响。

2 实验过程

2.1 多孔陶瓷基体的制备

按照 $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{Nb}_{0.01}]\text{O}_3$ 目标组成称取 PbO 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 混合后放入行星磨球磨机中,以无水乙醇为溶剂湿法球磨 4h,球料比为 1:1。将研磨好的物料倒入烧杯放在恒温磁力搅拌器上加热并搅拌,干燥后的粉料在压片机上压制成片,放入马弗炉 950℃预烧 2 小时,然后把预烧好的陶瓷粉碎,再放入球磨机中湿法球磨 6h。将煅烧制得的陶瓷粉料与一定量的造孔剂球磨混合,在压片机上压成圆片,在 1200℃烧结 2h 后得到多孔陶瓷基体。

2.2 压电复合材料的制备

将不同孔隙率的多孔陶瓷基体片放入真空室抽真空数小时,然后把单体注入真空室,在一定的温度下聚合。当单体聚合成粘稠状的时候,将试片取出,放入开水中煮沸四个小时,将片剖光,即得到 PMMA/PZT 复合材料。

2.3 极化处理

将样品进行镀银处理,干燥后放入已加热的硅油中进行极化。在一定的电压及温度下经过一段时间

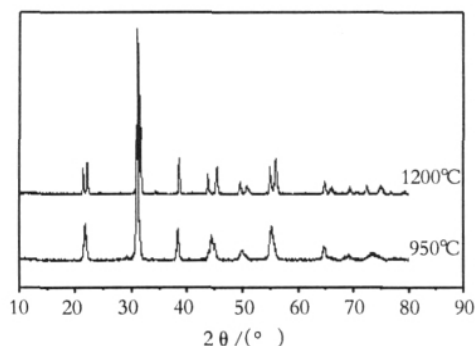


图1 PZT 预烧和烧结后的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of calcined and sintered PZT powders

即可极化完毕,关掉加热器,待硅油温度降至 80℃ 时,将电压调至 0V,然后关闭电源开关,取出样品,静置一天即可进行性能测试。

2.4 性能测试

用 X 射线粉晶衍射仪分析压电陶瓷粉体的晶相,见图 1;用扫描电镜观察压电复合材料的微观形貌,见图 2、图 3;用阿基米德法测量多孔陶瓷基体和复合材料的体积密度和显气孔率,见图 4;用 HP4294 阻抗分析仪测量样品的介电常数 ϵ_{33} 和介电损耗 $\tan\delta$,结果如图 5、图 6;采用 ZJ-3AN 型准静态 d_{33} 测量仪测量压电复合材料的压电常数 d_{33} ,结果如图 7。

3 结果分析与讨论

3.1 陶瓷粉体的 XRD 分析

图 1 为预烧和烧结后的 XRD 图谱。从图 1 可以看出,预烧后的 PZT 已形成了钙钛矿主晶相,衍射强度大且基线较低,说明结晶比较完全。虽然其衍射峰背

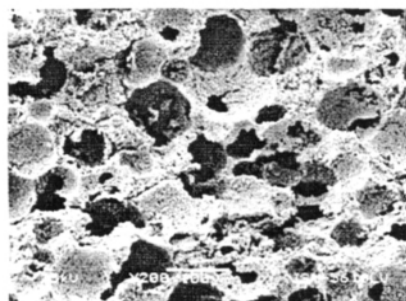
底较平滑,但仍存在杂峰,说明还有其它杂相存在,图谱中可以看出过量的 PbO 存在。经过 1200℃ 的高温烧结后,杂质峰减弱消失,衍射峰强度大且背底变得平滑干净, $2\theta = 22^\circ$ 、 32° 、 45° 和 56° 附近的衍射峰出现明显的劈裂,说明结晶和合成反应进一步完全。

3.2 多孔陶瓷和复合材料的 SEM 分析

图 2 为以 (22%)PMMA 为造孔剂制得的多孔陶瓷的 SEM 照片。从图 2 可以看出,样品中的微孔比例很大,具有很大的比表面积。另外,微孔以球形状态存在,存在大量的开口气孔,以三维交错的网状孔道贯穿其中,分布较均匀,部分地方有造孔剂聚集形成较大孔。孔径大约在 50~150 μm 之间,孔与孔之间存在塌陷现象,这是由于造孔剂含量较大,孔壁过薄,且部分造孔剂聚集造成的。图 3 为以 (20%)PMMA 为造孔剂制得的复合材料的 SEM 照片。从图 3 可以看出,孔隙基本上完全被聚合物填满,另外,部分小孔中没有聚合物填充,这是由于多孔陶瓷坯体中存在闭气孔。

3.3 多孔陶瓷和复合材料的显气孔率和体积密度

图 4 为多孔陶瓷和复合材料的显气孔率和体积密度。从图 4 可以看出,在相同烧结温度下,在骨料和造孔剂颗粒尺寸一定的条件下,随着造孔剂含量的增加,多孔陶瓷的显孔隙率随之增加,而体积密度随之减小,这是因为在制备多孔陶瓷的过程中,随着造孔剂含量的增加,烧结后样品中留下的空隙的总体积也随之增加,颗粒间的堆积自然不够紧密,所以显孔隙率明显增大,而体积密度则减小。当造孔剂的含量为 10%~26% 时,多孔陶瓷的显气孔率约为 35%~65%,体积密度约为 2.10~4.20 g/cm^3 。通过原位聚合制得的



(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net
Fig.2 SEM image of porous ceramic substrate

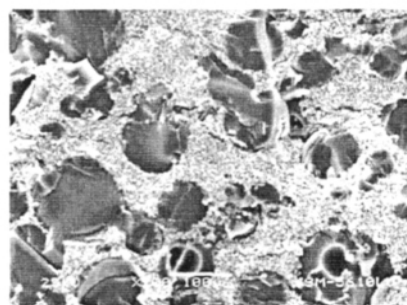


图3 复合材料的 SEM 图
Fig.3 SEM image of composite material

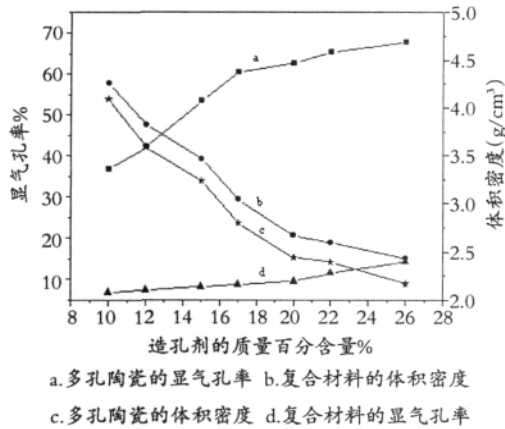


图 4 多孔陶瓷和复合材料的显气孔率和体积密度

Fig.4 Apparent porosity and bulk density of porous ceramic and composite material

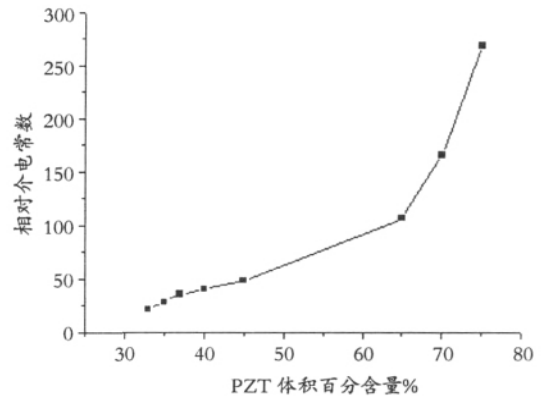


图 5 PZT 体积含量与介电常数的关系

Fig.5 PZT volume fraction dependence of dielectric constant

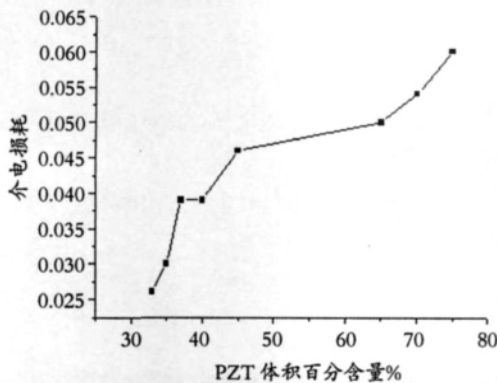


图 6 PZT 体积含量与介电损耗的关系

Fig.6 PZT volume fraction dependence of dielectric loss

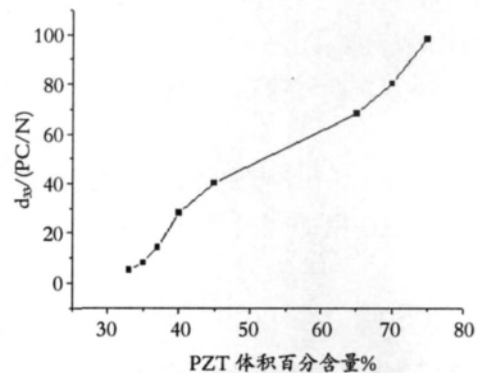


图 7 PZT 体积含量与压电常数的关系

Fig.7 PZT volume fraction dependence of piezoelectric constant

复合材料的显气孔率明显降低, 体积密度变化微小。复合材料的显气孔率约为 7%~15%, 体积密度约为 2.50~4.30g/cm³。从图 3 中我们可以看出, 孔隙基本上完全被聚合物填满, 因此复合材料的显气孔率较小。另外, 随着多孔陶瓷显气孔率的增加, 复合材料的显气孔率也随之增加的幅度较小, 这是由于随着多孔陶瓷的显气孔率的增加, 复合材料中没有被聚合物完全填满的孔隙也增加。其次, 多孔陶瓷的体积密度比较小, 聚合物的密度更小, 因此经过复合所得的复合材料的体积密度增加比较小, 这是此种复合材料的一大优点。

3.4 复合材料的介电性能和压电性能

3.4.1 复合材料的介电性能

图 5 为 1KHZ 下, PMMA/PZT 复合材料的介电

常数随 PZT 体积含量的变化趋势。从图 5 可以看出随着 PZT 体积含量的增加, 复合材料的介电常数呈非线性增大。当 PZT 的体积含量为 33% 时, 复合材料的介电常数为 23。当 PZT 的体积含量超过 45% 后, 复合材料的介电常数迅速增大。这是因为压电陶瓷 PZT 的介电常数远大于 PMMA 的介电常数。图 6 为 1KHZ 下, PMMA/PZT 复合材料的介电损耗随 PZT 体积含量的变化趋势。从图 6 可以看出, 复合材料的介电损耗随着 PZT 体积含量的增加而增大。

3.4.2 复合材料的压电性能

由于聚合物和孔的存在, 复合材料的压电性能较致密的 PZT 降低。图 7 为 PMMA/PZT 复合材料压电应变常数 d_{33} 随 PZT 体积含量变化的关系。从图 7 中

可以看出, PMMA/PZT 压电复合材料的压电应变常数 d_{33} 随着 PZT 体积含量的增加先缓慢增大, 当 PZT 的体积含量为 45% 时, 压电应变常数 d_{33} 迅速增大。复合材料中 PZT 的体积含量从 45% 变化到 75% 时, d_{33} 从 40 PC/N 增加到 98 PC/N。这是由于复合材料的压电性能主要由压电性能优良的陶瓷相的性能决定。

4 结 论

(1) 用固相法合成了以钙钛矿相为主晶相的纯度较高的 PZT 陶瓷粉体。采用有机物燃烧法, 以聚甲基丙烯酸甲酯为造孔剂, 制备出了不同孔隙率的多孔陶瓷基体。SEM 显示其孔以球形状态存在, 存在大量的开口气孔, 以三维交错的网状孔道贯穿其中, 分布较均匀。

(2) 采用原位聚合法, 以 MMA 为单体, 制备出了不同 PZT 体积含量的 PMMA/PZT 压电复合材料。其结构仍存在一定的气孔率, 孔隙没有完全被聚合物填满。

(3) 随着 PZT 体积含量的增加, 复合材料的介电常数和介电损耗呈非线性增大, 压电复合材料

PMMA/PZT 的压电性随陶瓷含量的提高而增加, 当体积含量为 75% 时, d_{33} 值达 98 PC/N。

参 考 文 献

- 1 Zhang M, Wang X D, Wang F M, et al. Preparation and ferroelectric properties of PZT fibers. *Ceramics International*, 2005, 31(2): 281
- 2 赵寿根, 程伟. 1-3 型压电复合材料及其研究进展. *力学进展*, 2002, 32(1): 57
- 3 王冬梅, 吴冬梅, 张树人. 超声和水声用压电复合材料的研究进展. *材料导报*, 2009, 23(12): 56
- 4 Kara H, Perry A, Stevens R, et al. Interpenetrating PZT/polymer composites for hydrophones: models and experiments. *Ferroelectrics*, 2002, 265: 317
- 5 Lau S T, Kwok K W, Chan H L W, et al. Piezoelectric composite hydrophone array. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2002, 6(1): 14
- 6 徐玲芳, 陈文, 周静. 1-3 型压电复合材料研究现状与展望. *陶瓷学报*, 2006, 27(1): 145
- 7 肖文文. 多孔 PZT 的制备与性能表征. 武汉: 武汉理工大学, 2008

STUDY ON PREPARATION AND ELECTRICAL PROPERTIES OF PMMA /PZT PIEZOELECTRIC COMPOSITES

Huang Xuehui Zhang Lili Xia Yin

(Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract

Porous piezoelectric PZT ceramics were fabricated by BURP, and PMMA/PZT piezoelectric composites were prepared by in-situ polymerization method. The morphology of composites was observed and the effects of the PZT volume content on the piezoelectric and dielectric properties of the composites were studied. The results indicated that the composites have some pores, and the electric parameters of the composites nonlinearly increase with the increasing of the volume content of PZT. Their d_{33} attains 98 PC/N, when the composites contain 90vol% PZT.

Keywords PMMA/PZT, dielectric property, piezoelectricity