



BaTiO₃/IPNs 的制备及介电性能与阻尼性能的相关性

唐冬雁^{1,2} 强亮生^{*,1} 金 政¹ 赵连城²

(¹ 哈尔滨工业大学理学院应用化学系, 哈尔滨 150001)

(² 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

关键词: 钛酸钡纳米晶 互穿聚合物网络(IPNs) 复合材料 阻尼性能 介电性能
分类号: O614.23 TB332

0 引 言

高性能阻尼材料是一种重要的工业材料, 在汽车内垫、机械设备、发动机外壳、建筑隔音板等领域中有广泛应用^[1]。作为优良的阻尼材料, 要求在应用的温度和频率范围内, 有大的阻尼损耗因子, 表现在动态力学损耗谱上的阻尼损耗模量(E'')和阻尼损耗因子($\tan\delta$)的峰面积要大^[4,5]。通常可以利用共聚、互穿网络结构以求满足要求^[6]。然而, 利用互穿网络虽可使 $\tan\delta$ 峰增宽, 但对阻尼损耗模量峰增宽并不十分显著。某些研究表明^[7]: 一般填料能使高聚物的玻璃化转变温度上升, 阻尼温域增加。因此目前国内外学者更致力于开发复合型阻尼材料。主导思想是, 有机/无机复合材料可兼顾两者的优点, 有望具有更高的阻尼性能。成国祥等^[8]以锆钛酸铅(PZT)压电陶瓷微粒为填料, 分别与丙烯酸酯共聚物和环氧树脂复合制得 PZT/高聚物(PZT/P)复合膜, 通过驻波管法测定了复合膜的吸声特性, 从而验证了加入压电材料, 可以通过把振动能转化为电能而产生高吸声性的观点。但共聚以及共混方式使高聚物基质中各组分的 T_g 衔接性不好, 有效阻尼温区分别靠近共聚物各组分 T_g , 无法从根本上改善材料阻尼性能。本研究以水热法制备并经 1 200 °C 灼烧而得的四方相 BaTiO₃ 纳米晶与聚氨酯(PU)/不饱和聚酯树脂(UP)互穿聚合物网络(IPNs)复合制得 BaTiO₃/IPNs 复合材料, 并进行极化处理, 以实现粘弹阻尼、摩擦阻尼和压电阻尼

的协同效应。研究了 BaTiO₃/IPNs 复合体系的微结构以及复合 BaTiO₃ 对 IPNs 阻尼性能的影响, 并通过介电常数、介电损耗的检测探讨了材料阻尼性能与介电性能的相关性。

1 实验部分

1.1 实验原料

TiO₂·Ba(OH)₂·8H₂O、二月桂酸二丁基锡(DBTL)、乙酸乙酯均为分析纯试剂; 191#UPR 树脂(含 35%(wt)苯乙烯)、过氧化苯甲酰(BPO)、环烷酸钴为工业品, 上海新华树脂厂提供; -NCO 预聚体(-NCO: 9%(wt))、PU 树脂(-OH 值: 120/mg KOH)为工业品, 由哈尔滨工业大学化工厂提供, 使用前在 80 °C 下减压脱水 1 h; 乙烯基三乙氧基硅烷(A151)为化学纯试剂, 由哈尔滨化工研究所提供。

1.2 BaTiO₃ 纳米晶的制备

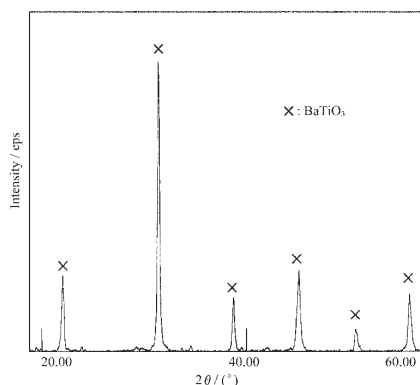
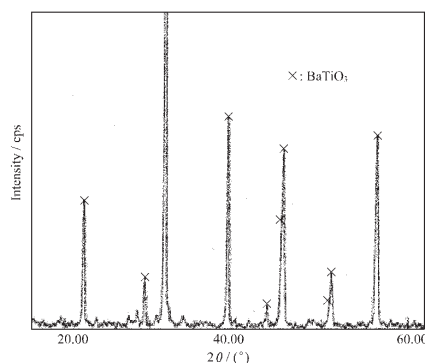
按钡钛物质的量比 1:1 准确称取 TiO₂ 和 Ba(OH)₂·8H₂O, 置水热反应器中, 加入适量水, 于 140 °C 下恒温 72 h, 热水洗至 pH=7 左右, 干燥后为立方相结构 BaTiO₃(XRD 检测结果如图 1)。将立方相结构 BaTiO₃ 经 1 000 °C 1 h、1 100 °C 1 h、1 150 °C 2 h、1 200 °C 2 h 热处理后得到四方相结构的 BaTiO₃ (XRD 检测结果如图 2)。

收稿日期: 2004-05-12。收修改稿日期: 2004-08-29。

国家自然科学基金资助项目(No.20171015)和哈尔滨工业大学校科学研究基金资助项目(No.HIT2002.56)。

* 通讯联系人。E-mail: qiangls@sina.com

第一作者: 唐冬雁, 女, 36 岁, 副教授; 研究方向: 阻尼材料制备及性能研究。

图 1 立方相 BaTiO₃ 的 XRD 图Fig.1 XRD patterns of BaTiO₃ in cubic system图 2 四方相 BaTiO₃ 的 XRD 图Fig.2 XRD pattern of BaTiO₃ in tetragonal system

1.3 BaTiO₃/IPNs 复合材料的制备

采用原位分散聚合,将定量 BaTiO₃ 置于研钵中,加入 0.1%(wt)A151、30%(v)乙酸乙酯研磨 20~30 min。在烧杯中依次加入 UPR、-NCO 预聚体、乙酸乙酯,搅拌均匀后加入 PU 树脂、DBTL、BPO 和环烷酸钴,搅拌均匀。其中 UPR、BPO 和环烷酸钴的质量比为 100:1:2,-NCO 与-OH 的物质的量比为 1.2:1.0, DBTL 加入量为 PU 树脂的 1%(wt),乙酸乙酯加入量为 10%(wt)。待溶液变为浅黄色时,加入已研磨的 BaTiO₃ 粉,固定 BaTiO₃ 加入量为 70%(wt),补充少量溶剂,充分研磨并超声波分散 20~30min,加入 2~3%(v)乙酸乙酯调节体系粘度,于模具中固化成型。

1.4 BaTiO₃/IPNs 复合材料的极化处理

将涂制电极的 BaTiO₃/IPNs 复合材料置于自制的极化装置内,浸入有机硅油中,加热至 100 °C 后加入 20 kV·cm⁻¹ 的极化电场,加热恒温 1 h 后撤去硅油,冷至室温后撤去电场。

1.5 BaTiO₃/IPNs 复合材料的性能检测

BaTiO₃ 的形貌经 JEM-1200EX 型透射电镜观

测。BaTiO₃/IPNs 复合材料的分散相尺寸及混合情况通过将试样进行超薄切片(<100 nm)后经 2%(wt) OsO₄ 染色 12 h,经 JEM-1200EX 型透射电镜进行观测。

BaTiO₃/IPNs 复合材料的阻尼性能用 DMTA-V 型动态热机械分析仪测试,测试频率为 100 Hz,温度范围为-80~150 °C;介电常数和介电损耗用 HP4285 精密阻抗分析仪测试,测试频率为 1 MHz,温度范围为-50~150 °C。

2 结果与讨论

2.1 形貌观测结果及分析

图 3 为 BaTiO₃ 纳米晶的透射电镜(TEM)照片。由图 3 可见,BaTiO₃ 纳米晶的粒径为 30~80 nm。

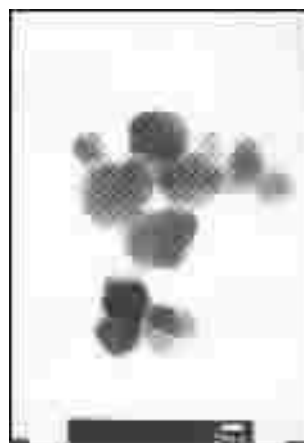
图 3 BaTiO₃ 纳米晶的透射电镜照片Fig.3 TEM image of BaTiO₃ nanocrystals

图 4 为 BaTiO₃/IPNs 复合材料的 TEM 照片。由图 4 可见,形成的 BaTiO₃/IPNs 复合体系分散相基

图 4 BaTiO₃/IPNs 的透射电镜照片Fig.4 TEM image of BaTiO₃ with IPNs composites

本为颗粒状,且分散较为均匀。

2.2 阻尼性能检测结果及分析

BaTiO₃/IPNs 复合材料的阻尼性能通过动态力学谱说明。IPNs、BaTiO₃/IPNs 以及极化后的 BaTiO₃/IPNs 复合材料的动态力学检测结果如图 5 所示。图 5(A)为阻尼耗能因子($\tan\delta$)随温度变化曲线,图 5(B)为阻尼损耗模量(E'')随温度变化曲线。由图 5 可知,复合后试样的 E'' 高于纯 IPNs,极化后试样的 E'' 曲线继续提高,且 $\tan\delta$ 曲线肩峰和主转变峰的位置均移向高温区, $\tan\delta > 0.3$ 的温区均在 100 °C 以上。其原因,作者认为是未极化复合材料内部存在的 BaTiO₃ 微小电畴,会产生感应电压,而电畴的杂乱排列使其感应电压相互抵消,不产生压电性,但在微观上由于电畴两端交替产生电压,形成一个交变电场,通过介电损耗($\tan\delta$)将能量消耗。另外,引入的无机物与聚合物基质的界面摩擦也会表现出额外的阻尼效应。极化后单畴化程度提高,感应电压叠加,因此具有更强的阻尼性能。极化后不仅提高了 E'' ,而且拓宽了 $\tan\delta$ 峰面积,主要是 BaTiO₃ 在振动中产生感应电场,同时发生一定的畴偏转振动,与原振动相比产

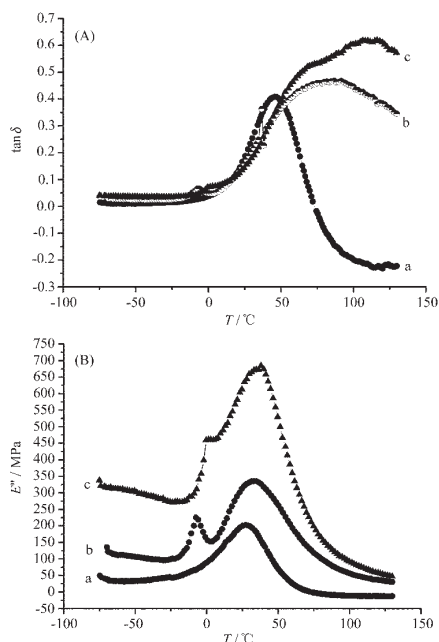


图 5 PU/UP IPNs 及极化前后 BaTiO₃/IPNs 的 DMA 图

Fig.5 DMA curves of PU/UP IPNs, unpolarized and polarized BaTiO₃/IPNs (A) $-\tan\delta \sim T$;

(B) $-E'' \sim T$

a: PU/UP IPNs; b: unpolarized BaTiO₃/IPNs;

c: polarized BaTiO₃/IPNs

生一定的滞后导致的。

2.3 介电性与阻尼性能相关性分析

通过压电效应把机械能转为电能后,由于交替振动波在陶瓷晶粒两侧交替产生压力,因此产生一个交替的电场,电场的电能靠电荷的导走而降低,同时由于产生的是交替的电场,因此会产生介电损耗,通过介电损耗将电能消耗掉,由公式 $P = U^2 2\pi f \lg \delta A \varepsilon / d$ (其中 P : 损耗功率, W; U : 感应电压, V; f : 工作频率, Hz; $\lg \delta$: 介电损耗; A : 试样面积, m²; ε : 介电常数; d : 试样厚度, m) 可知,试样的介电损耗越大,介电常数越大,越有利于阻尼性能的提高。从图 6 的介电损耗与温度关系曲线可以看出,在 50~70 °C 范围内,复合材料有较大的介电损耗。从图 7 的介电常数与温度关系曲线可以看出,在 80 °C 以上区域,

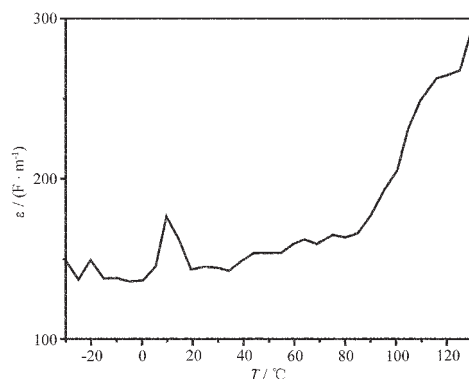


图 6 未极化 BaTiO₃/IPNs 介电损耗随温度变化曲线(1 MHz)

Fig.6 Relationship between dielectric loss and temperature of composites at 1 MHz for unpolarized BaTiO₃/IPNs

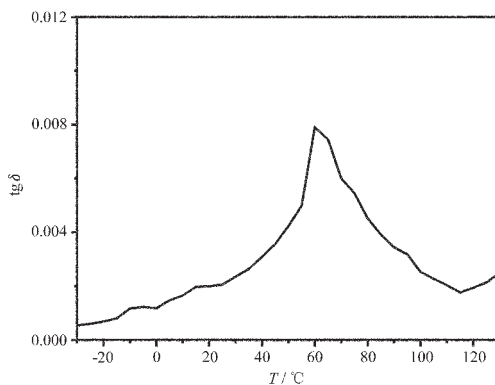


图 7 未极化 BaTiO₃/IPNs 介电常数随温度变化曲线(1 MHz)

Fig.7 Relationship between dielectric constant and temperature of composites at 1 MHz for unpolarized BaTiO₃/IPNs

复合材料的介电常数显著增大。将图 5b 曲线与图 6、7 相比较,可以看出,在 50~70 °C 范围内, $\tan\delta$ 值 > 0.4; 在 80 °C 以上温区, $\tan\delta$ 曲线被拓宽,与介电常数和介电损耗的变化相符合。因此,研究材料的介电损耗和介电常数,对研究其阻尼性能提高具有重要意义。BaTiO₃ 陶瓷的介电损耗较大, $\tan\delta$ 通常为 10^{-2} , 聚合物加入 BaTiO₃ 后,其介电损耗一般会明显增大。

3 结 论

(1) 采用原位分散聚合法,通过表面处理和超声分散等手段,可得到分散均匀的 BaTiO₃/IPNs 复合材料。

(2) 极化后的 BaTiO₃/IPNs 复合材料,具有更高的阻尼损耗模量和阻尼损耗因子值。材料可体现粘弹阻尼、界面摩擦阻尼和压电阻尼的协同效应。

(3) 介电性能和阻尼性能密切相关,介电常数、介电损耗是玻璃化转变温度(T_g)外,决定 BaTiO₃/IPNs 复合材料阻尼性能的重要因素。介电损耗和介电常数极值对应温区,材料 $\tan\delta$ 、 E'' 增大,阻尼性能提高。

参 考 文 献

- [1] DAI De-Pei(戴德沛) *Application of Damping Technology in Engineering*(阻尼技术的工程应用), Beijing: Tsinghua University Press, **1991**, p.12.
- [2] LI Pei-Yong(李沛勇), DAI Sheng-Long(戴圣龙), LIU Da-Bo(刘大博), et al. *Cailiao Gongcheng*(Chinese Materials Engineering), **1999**, (5), 12.
- [3] ZHANG Wen(张 文), CHEN Chang-Yong(陈长勇), JIN Zeng-Ping(金增平), et al. *Qingdao Huagong Xueyuan Xuebao* (Journal of Qingdao Institute of Chemical Technology), **1998**, **19**(4), 361.
- [4] Zhang Y., Hearsh R. J., Hourston D. J. *Journal of Applied Polymer Science*, **2000**, **75**, 406.
- [5] Klemmner D., Berkowski L., Frisch K. C., et al. *Polymer Materials Science and Engineering*, **1985**, **52**, 57.
- [6] Sperling L. H. *Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials*, Plenum: Plenum Press, **1981**, p.1.
- [7] CHEN Qing-Min(陈庆民), YU Xue-Hai(余学海) *Cailiao Kexue Jinzhan*(Materials Science Process), **1992**, **6**(5), 440.
- [8] CHENG Guo-Xiang(成国祥), SHEN Feng(沈 峰), LU Tao(卢 涛), et al. *Gaofenxi Cailiao Kexue Yu Gongcheng*(Polymer Materials Science and Engineering), **1999**, **15**(3), 133.

BaTiO₃/IPNs Composites: Preparation and Correlation between Dielectric Characters and Damping Performance

TANG Dong-Yan^{1,2} QIANG Liang-Sheng^{*1} JIN Zheng¹ ZHAO Lian-Cheng²

(¹Department of Applied Chemistry, School of Science, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

(²School of Material Science and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

BaTiO₃ / Interpenetrating Polymer Networks (IPNs) composites were prepared by combination of BaTiO₃ nanocrystal in tetragonal system and polyurethane(PU) / unsaturated polyester (UP) interpenetrating polymer networks (IPNs). The tetragonal nanocrystalline BaTiO₃ was obtained by hydrothermal process and calcination at 1 200 °C. The prepared materials were polarized with high voltage and small current, and protected by silicon oil. The morphology of BaTiO₃ / IPNs and the effect of combination of BaTiO₃ on the damping behavior of IPNs were studied. The relationship between damping performance and dielectric character was also discussed in terms of dielectric constant and dielectric loss measured. The results show that the areas under loss modulus (E'') and the values of loss factors ($\tan\delta$) were both increased by combination of BaTiO₃ into IPNs system. The maximum value of E'' increased above 100 MPa compared with pure IPNs and the extent increased more remarkably after polarizing process. The main and shoulder peak of $\tan\delta$ curves both moved toward higher temperature ranges, and the temperature ranges of $\tan\delta > 0.3$ was higher than 100 °C. Moreover, through polarizing process, the composites exhibited synergistic action caused by elastomeric damping, interfacial abrasive damping and piezoelectric damping mechanisms. The relationship study of damping property and dielectric characters showed that the temperature ranges exhibited excellent consistency of maximum dielectric loss and modulus with damping loss factor.

Keywords: BaTiO₃ nanocrystal interpenetrating polymer networks composites
damping property dielectric characters