

НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦ В ПОЛИМЕРАХ И РАЗРАБОТКА ПЬЕЗОЭЛЕКТРИКОВ НА ОСНОВЕ ГИБРИДА МАТРИЧНЫХ НАНО- И МИКРОПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

М.К. Керимов, М.А. Курбанов, Ф.Н. Татардар, А.А. Мехтили,
И.С. Султанахмедова, Г.Г. Алиев, Ф.Ф. Яхьяев, У.В. Юсифова

*Институт физики национальной Академии наук Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 33, г. Баку, Az-1143, Республика Азербайджан, mKurbanov@physics.ab.az*

Введение

Известно, что одна из главных задач получения нанокомпозитов – предотвращение мобилизации наночастиц и равномерное распределение их в объеме полимерной фазы [1–3]. Существуют физические и химические методы иммобилизации наночастиц в растворе полимеров при создании полимерных нанокомпозитов [1]. Необходимо отметить, что применение указанных методов предотвращения мобилизации наночастиц существенно зависит от свойства полимеров и наночастиц. Многочисленные экспериментальные данные показывают, что активные центры стабилизации, существующие в полимере, могут быть областями зародышеобразования (областей кластерообразования) и мобилизации наночастиц. Однако нельзя допустить развития процесса крупнокластерообразования наночастиц, так как при размерах кластеров больше 300 нм полученный композит преобразуется в макрокомпозит, то есть теряет наносвойства [1].

Если исходить из фундаментального понятия о том, что физико-механические и, следовательно, электромеханические свойства матричных композитов зависят от подвижности макромолекул полимерной фазы и межфазного взаимодействия, то вариацией указанных факторов можно целенаправленно регулировать пьезоэлектрические и электромеханические характеристики композитов и делать их эффективными при создании энергоемких источников энергии и акустических волн. Успехи нанотехнологии позволяют решить эту задачу, если совместить матричные полимерные композиты с наноразмерными диэлектрическими и микроразмерными пьезокерамическими частицами. Нами впервые предлагается технология создания нового класса пьезоэлектрических композитов, сочетающих нано- и микрокомпозиты с единой полимерной матрицей (гибридная система). Принцип разработки гибридных нано- и микрокомпозитов основан на различии в температурах растворения и плавления областей полимерной фазы композита, структура которых сформирована под влиянием и не под влиянием поверхности микропьезоэлектрических частиц. Известно, что в матричных пьезокомпозитах, используемых в качестве пьезоэлектрических преобразователей, источником потерь механической и электрической энергии в основном служит приэлектродная (или приповерхностная) область композитного элемента. Заметное уменьшение механической податливости (S_{11}^E), механических (Q_M^{-1}) и электрических ($\text{tg}\delta$) потерь и увеличение модуля Юнга (Y_{11}^E) приэлектродной области композита путем применения нанотехнологии является актуальной задачей. Возможность «гибридизации» различных по полимерной матрице и наночастиц композитов с целью получения материалов с новыми свойствами – актуальная проблема, возникновение которой непосредственно связано с достижениями нанотехнологии [4, 5].

Цели работы следующие:

- 1) разработать более эффективную технологию иммобилизации наночастиц в полимерной среде нанокомпозитов путем применения плазмы электрического разряда;
- 2) выявить физико-технологические особенности создания нового класса высокоэффективных пьезоэлектрических материалов на основе гибрида матричных нано- и микропьезоэлектрических композитов.

Для их достижения решались следующие задачи:

- создание в полимерной фазе композита активных центров локализации наночастиц путем кристаллизации композита в условиях действия плазмы электрического разряда, то есть создание зародышей для субмелких кластеров;
- осуществление технологии иммобилизации наночастиц в растворах полимера воздействием локальных электрических разрядов различных энергий;
- разработка технологии получения пьезоэлектриков на основе гибрида матричных нано- и микропьезоэлектрических композитов;
- разработка метода контроля процесса иммобилизации наночастиц в полимерной матрице.

Методика эксперимента

Рассмотрены матричные композиты (тип 0–3) на основе пьезокерамики семейства цирконата–титаната–свинца типа ПКР–3М (ромбоэдрическая, PZT-5A), термопластичного полимера поливинилиденфторида (ПВДФ) производства ОАО «Пластполимер» (Санкт-Петербург) и наночастицы BaTiO_3 диаметром 50 нм. Выбор карбоцепного полимера ПВДФ обусловлен тем, что он характеризуется высокой воспроизводимостью по составу, строению и физико–химическим свойствам. Выбор пьезокерамики ПКР–3М (PZT–5A) связан с тем, что она имеет достаточно высокий пьезомодуль ($d_{33}=110 \cdot 10^{-12}$ C/N), модуль Юнга ($Y_{11}^E = 0,57 \cdot 10^{11}$ Па) и диэлектрическую проницаемость ($\epsilon_{33}/\epsilon_0=450$). Плазменная кристаллизация композита способствует возникновению активных центров физической и химической природы в полимерной фазе [6–8]. Длительность воздействия разряда изменялась в пределе от 5 до 30 минут в зависимости от свойства и объемного содержания полимера и пьезокерамики в композите, толщины газового зазора, где инициированы микроразряды, и амплитуды приложенного к системе диэлектрик–газ–композит напряжения [7–10].

Выбранные наночастицы BaTiO_3 обладают значительной поверхностной и достаточно высокой химической активностью. Это обусловлено большой долей поверхности атомов по сравнению с общим числом в объеме частицы. Высокая поверхностная энергия нанообъектов приводит к возникновению необычных поверхностных свойств и реакций. Поэтому одной из проблем разработки полимерных нанокомпозитов являются эффективное диспергирование, стабилизация наночастиц и предотвращение их мобилизации в полимерной матрице композита. Указанные задачи решены применением предложенной нами технологии модификации полимерной фазы, заключающейся в кристаллизации, начинающейся с температуры плавления в условиях действия плазмы электрического разряда в электроотрицательном газе – электротермоплазменная кристаллизация [7, 8].

Стабилизирующий эффект объясняется возникновением в условиях действия плазмы электрического разряда в полимерной фазе композита активных центров окисления и субмикроразмерных областей сшивания макромолекул для локализации диэлектрической наночастицы. Это приводит к образованию прочной структуры из частиц BaTiO_3 и окисленных и сшитых локальных областей макромолекул полимера. При этом наночастицы диэлектрика занимают активные участки в полимерной матрице. Необходимо отметить, что усиление полимеров дисперсными наноапполнителями - это фундаментальный вопрос для создания полимерных материалов различных назначений [1–5]. Предполагается, что двумя главными факторами усиления являются размер частиц или удельная поверхность наполнителя и связь полимер–наполнитель [1, 2]. Отметим, что среди всего обширного класса полимерных композитов новым типом наполненных материалов являются полимерные нанокомпозиты (НК), в которых по крайней мере один из размеров дисперсной фазы (длина, ширина и высота) не превышает 100 нм [1, 4]. Из–за ультрадисперсности неорганического диспергатора (наполнителя) такие системы могут обладать необычными электрическими [1, 2], механическими [1, 5], теплофизическими [1] свойствами, которые не имеют микрокомпозиты. Композиты указанного типа получены из гомогенной порошковой смеси компонентов. Температура и давление прессования композитов выбраны в пределе 437–463 К и 30 МПа соответственно. Толщина пьезокомпозита выбрана $250 \cdot 10^{-6}$ м, а диаметр пьезочастиц – $(160–200) \cdot 10^{-6}$ м. Пьезоэлектрический модуль композитов определен в квазистатическом режиме с точностью 10%.

Отметим, что процесс горячего прессования приводит к дополнительному очищению композита от молекулы растворителя и ликвидации микрофазного разделения нано- и микрокомпозитов на их границе. Таким образом, создается квазимонолитная структура, на основе которой получают пьезоэлектрические преобразователи различных назначений с высокими электромеханическими и пьезоэлектрическими характеристиками. Объемное содержание нанопазы варьировано в пределе от 0,1 до 3%.

Результаты и их обсуждение

Сначала рассмотрим технологию создания активных центров кластерообразования наночастиц в полимерной фазе композитов путем осуществления их кристаллизации в условиях действия плазмы электрического разряда. Метод кристаллизации композитов при воздействии плазмы электрического разряда и температуры заключается в нагревании изделия до температуры плавления, выдержке его при этой температуре в течение 5–30 минут (и, не снимая действие разряда) с последующим охлаждением до температуры кристаллизации полимерной фазы со скоростью $0,5 \div 4$ К/мин с целью направленного изменения химической (окисление) и физической (надмолекулярная) структур полимерной матрицы. Температура плавления композита определялась по температуре третьего пика спектра тока термодеполяризации (рис. 1, кривая 2). Нижний предел температурного интервала кристаллизации определяется по первому пику спектра тока термодеполяризации (рис. 1, кривая 2). Продолжительность кристаллизации $t_{кр}$ ограничивалась насыщением оптической плотности кислородсодержащих групп (например, OH и C=O), появившихся в ИК-спектре композита полимер – пьезокерамика в результате действия электрического разряда, и изменялась в пределах от 5 до 30 минут.

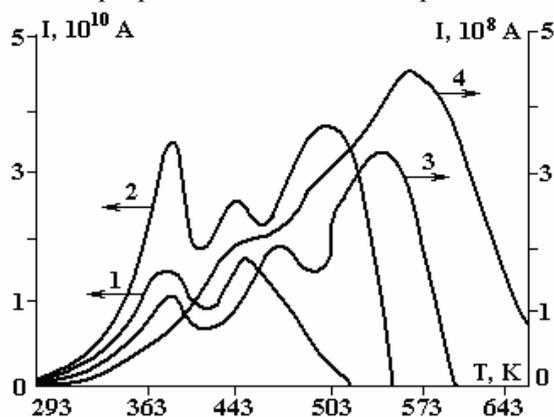


Рис. 1. Спектры термостимулированного деполяризационного тока ПВДФ и композитов на его основе. 1 – ПВДФ; 2 – ПВДФ+50% об. PZT-5A; 3 – ПВДФ+1% об. BaTiO₃+49% об. PZT-5A; W= $26,3 \cdot 10^{-6}$ Дж; 4 – ПВДФ+1% об. BaTiO₃+49% об. PZT-5A; W= $335 \cdot 10^{-6}$ Дж; Условия поляризации: электрическое поле поляризации $E_n = 3 \cdot 10^6$ В/м, температура $T_n = 413$ К и время поляризации $t_n = 0,5$ ч

Экспериментальные результаты показывают, что в ИК-спектре полимерной матрицы (ПВДФ) композита после его кристаллизации в условиях действия плазмы электрического разряда появляются новые сильно полярные кислородсодержащие группы: C=O, OH. На рис. 2 приведено изменение оптической плотности D ИК-спектра вышеуказанных групп в полимерной матрице, кристаллизованной в условиях действия плазмы электрического разрядов. Видно, что изменение оптической плотности D в пределах времени кристаллизации до 15 минут имеет линейный характер. Центры окисления могут являться зародышами для кластерообразования наночастиц. Следующим этапом процесса иммобилизации является растворение полимера в толуоле. Затем в этот раствор вводятся наночастицы BaTiO₃ (≤ 50 нм) в пределах от 0,5÷3,0 объемных процентов.

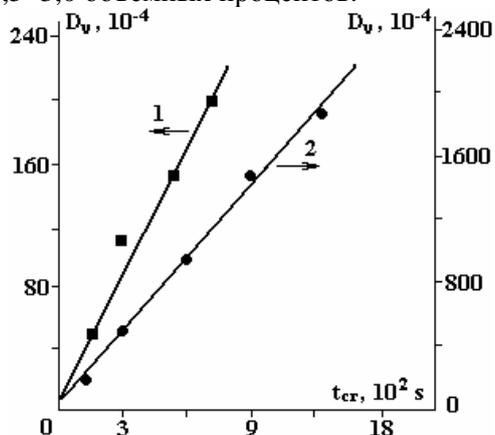


Рис. 2. Изменение оптической плотности полос, появившихся в ИК-спектре полимерной фазы композита ПВДФ+50% об. PZT-5A при электротерморазрядах кристаллизации. Скорость охлаждения – 2 К/мин, $U_p = 11,8$ кВ, W= $1,4 \cdot 10^{-6}$ Дж. 1 – $\nu = 3380$ (OH) см^{-1} , 2 – $\nu = 1735$ (C-O) см^{-1} , 3 – $\nu = 1280$ (C-O-C) см^{-1}

Рассмотрим процессы, обеспечивающие иммобилизацию наночастиц в полимерном растворе. Иммобилизация наночастиц в растворенной полимерной фазе композита осуществлялась следующим образом:

- введение диэлектрических наночастиц BaTiO_3 в растворитель (толуол);
- растворение используемого полимера в толуоле при температуре, определяемой из спектра термостимулированного деполяризационного тока (рис. 1, первый максимум, кривая 2) композита;
- получение смеси растворов толуол - полимер и толуол - наночастица;
- осуществление химического осаждения наноструктурированного частицами BaTiO_3 полимера на пьезокомпозит в условиях действия плазмы электрического разряда.

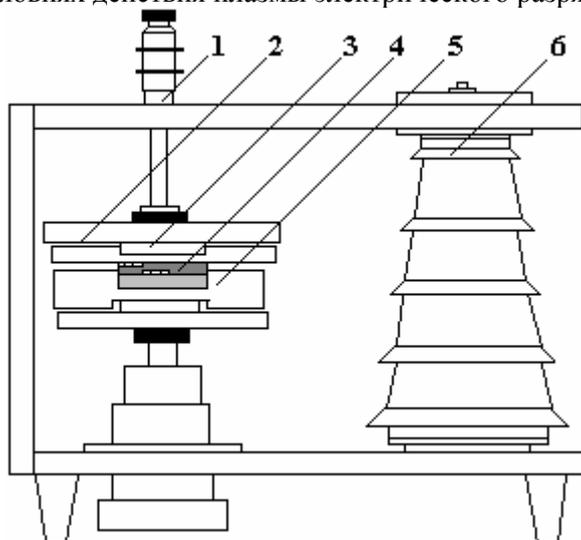


Рис. 3. Экспериментальная ячейка осуществления иммобилизации диэлектрических частиц BaTiO_3 в полимерном растворе действием мощных каналов электрического разряда: 1 – микровинт; 2 – диэлектрическая пластина; 3 – электрод; 4 – газовая и жидкостная среда; 5 – диэлектрическая чашка; 6 – изолятор

Теперь рассмотрим процесс иммобилизации наночастиц BaTiO_3 в полимере при химическом осаждении. На рис. 3 представлена ячейка, где осуществляется процесс иммобилизации диэлектрических частиц BaTiO_3 в полимерном растворе в процессе химического осаждения. Диэлектрическая структура, состоящая из металла – диэлектрика – газовой среды – полимерного раствора – диэлектрика и металлического электрода, находится под действием синусоидального напряжения амплитудой $35 \cdot 10^3$ В и частотой 50 Гц. При определенном значении приложенного напряжения в указанной системе возникает электрический разряд в газовой среде между верхним диэлектрическим барьером и раствором полимера с наночастицами.

Электронно-оптическим преобразователем зарегистрирована структура разрядов в газовой среде между диэлектриком и полимерным раствором с наночастицами BaTiO_3 (рис. 4). Как видно, разряд возникает в различных местах поверхности диэлектрика и полимерного раствора. Раствор находится под влиянием интенсивных ударов мощных микроразрядов. Изменением расстояния между диэлектриком, крепленным к высоковольтному электроду, и поверхностью раствора, или же толщины воздушного зазора между диэлектрическим анодом и поверхностью полимерного раствора можно регулировать энергетические параметры разрядов в широких пределах. Подбирая режимы обработки и энергетические параметры разряда, можно препятствовать формированию крупных кластеров. Под действием интенсивных ударов плазменных каналов разряда происходит расчленение крупных кластеров на субмелкие и обеспечиваются условия для захвата их центрами зародышеобразования и создаются условия для равномерного распределения наноразмерных частиц по всему объему полимерного раствора. Энергию W и перенесенный заряд Q микроразряда в газовой среде (прослойке) системы диэлектрик – воздушная среда – раствор полимера – диэлектрик можно рассчитать как

$$W = \frac{1}{2} \frac{\Delta S}{S} (C_0 + C_2) \cdot (U_n^2 - U_{noz}^2), \quad (1)$$

$$Q = \frac{\Delta S}{S} (C_d + C_g) \cdot (U_n - U_{ног}), \quad (2)$$

если экспериментально определить следующие параметры, входящие в указанные выражения: U_n , $U_{ног}$, ΔS [11, 12]. Здесь C_d и C_g – емкость диэлектрика и газовой среды; U_n , $U_{ног}$ – напряжения начала развития и погасания микроразряда соответственно; ΔS – площадь поверхности композита (диэлектрика), разряжаемой микроразрядом.

Нами было показано, что энергию микроразряда можно определить путем синхронной регистрации оптической картины развития микроразряда (рис. 4) и соответствующего импульса напряжения или тока [11, 12]. После определения U_n и $U_{ног}$, а также значения ΔS (по ЭОП-граммам) были рассчитаны значения W и заряда Q для различных значений толщины газовой фазы разрядной ячейки при постоянстве величины приложенного к ячейке высокого синусоидального напряжения (табл. 1).

Экспериментально обнаружено, что процесс иммобилизации наночастиц ВаТiО₃ в полимерном растворе существенно зависит от структуры (рис. 4) и энергии (табл. 1) отдельных микроразрядов. Под действием микроразрядов с энергией $W = 8,2 \cdot 10^{-6}$ Дж, развивающихся в воздушной среде толщиной 4 мм между диэлектриком и поверхностью полимерного раствора (рис. 4,а), практически не осуществляется иммобилизация наночастиц. Четко регистрируются первый и второй максимумы, как в спектре исходного ПВДФ, то есть не происходит наноструктурирования полимерной фазы (рис. 1, спектры 2 и 3). Под действием микроразрядов с энергией $W = 26,3 \cdot 10^{-6}$ Дж, развивающихся в воздушной среде толщиной 6 мм между диэлектриком и поверхностью полимерного раствора (рис. 4,б), начинается развитие процесса иммобилизации наночастиц: наблюдается сдвиг второго и третьего максимумов в сторону высоких температур (спектр 3, рис. 1). Под действием микроразрядов с энергией $W = 335,2 \cdot 10^{-6}$ Дж, развивающихся в воздушной среде толщиной $d = 10$ мм между диэлектриком и поверхностью полимерного раствора (рис. 4,в), происходит иммобилизация наночастиц и их равномерное распределение по всему объему полимерного раствора: не наблюдаются первый и второй максимумы, которые относятся к исходному ПВДФ и композитам на его основе (рис. 1, спектр 4).

Для композитов с иммобилизованными наночастицами амплитуда максимумов, относящихся к полимерной фазе, сильно уменьшается и нагрев до 473 К не приводит к появлению первого и второго максимумов.

Исходя из величин энергии активации максимумов (0,57; 0,69; 1,23 эВ соответственно), можно предположить, что первые два максимума связаны с релаксацией заряда в полимере. Переход спектра термодеполяризационного тока из сложной структуры (три максимума) в простую (один максимум, рис. 1) показывает, что при определенной энергии ($W \geq 335 \cdot 10^{-6}$ Дж) локальных разрядов происходит иммобилизация наночастиц в полимерной фазе.

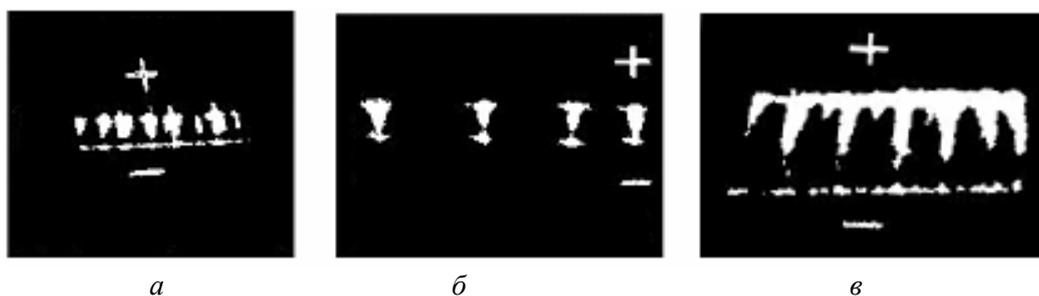


Рис. 4. Оптическая картина развития микроразрядов в воздушной среде между диэлектриком (политетрафторэтилен толщиной $d = 2$ мм) и поверхностью полимерного раствора. а – $d=4$ мм; б – $d=6$ мм; в – $d=10$ мм; $U = 35 \cdot 10^3$ В

По мере химического осаждения изменяются энергетические параметры локальных разрядов из-за изменения толщины воздушного зазора. При завершении процесса химического осаждения плазменные каналы разряда имеют непосредственный контакт с поверхностью гибридного пьезокомпозита. Этим завершается процесс плазменной обработки и иммобилизации наночастиц ВаТiО₃ в полимерной фазе. Таким образом, осуществляются процесс иммобилизации и равномерное распределение наночастиц в полимерной фазе, осажденной на поверхность пьезокомпозитного элемента.

Таблица 1. Параметры микроразряда в зависимости от толщины d газовой фазы между диэлектриками

$d, 10^{-3}\text{м}$	3	4	5	6	7	8	9	10
$Q, 10^{-9}$ Кл	0,46	0,93	1,48	2,11	3,15	5,0	8,4	16,4
$W, 10^{-6}$ Дж	3,2	8,18	15,7	26,3	47,3	89,4	166,2	335,2

Таблица 2. Параметры микропьезокомпозита ПВДФ –50% об. PZT-5A и гибридного нано- и микропьезокомпозита ПВДФ–0,4% об. ВаTiO₃–49,6% об. PZT-5A

Параметры	Пьезокомпозиты	
	Микропьезокомпозит ПВДФ –50%об.PZT-5A	Гибридный пьезокомпозит ПВДФ – 0,4% об. ВаTiO ₃ –49,6% об. PZT-5A
ϵ_{33}/ϵ_0	95	134
Коэффициент электромеханической связи при растяжении K_{31}	0,17	0,28
Коэффициент электромеханической связи при сжатии K_{33}	0,34	0,55
Пьезомодуль при растяжении – $d_{31} \cdot 10^{12}$, Кл/Н	57	90
Пьезомодуль при сжатии - $d_{33} \cdot 10^{12}$, Кл /Н	120	185
Q_m	28	126
$Y \cdot 10^{-10}$, Па	2,5	10,34
$\text{tg}\delta \cdot 10^2$; $E=5 \cdot 10^3$ В/м	0,16	0,06
Удельная акустическая мощность $(d_{31}Y)^2$, (Кл/м ²) ²	2,04	86,5
Пьезоэлектрическая добротность $K_{31}^2 \cdot Q_m$	0,81	9,88
Электромеханический коэффициент полезного действия $K_{33}^2/\text{tg}\delta$	72,25	504
Показатель акустической мощности $K_{31}^2 \cdot Q_m \cdot \epsilon_{33}/\epsilon_0$	76,9	1324
Диаметр пьезоэлемента, 10^{-3}м	20	20
Толщина пьезоэлемента, 10^{-6}м	250	250
Диаметр пьезочастиц, 10^{-6}м	160–200	160–200
Диаметр наночастиц, 10^{-9}м	–	50–70
Структура пьезофазы	Ромбоэдрическая	Ромбоэдрическая
Структура наночастиц ВаTiO ₃	–	Тетрагональная

Главной трудностью оказываются подбор экспериментального метода контроля процесса иммобилизации и исследование его влияния на свойства композитов. Контроль процесса иммобилизации наночастиц в гибридном композите осуществляется путем анализа спектра термостимулированного деполяризационного тока [13, 14]. Спектр термостимулированного деполяризационного тока композитов только с микропьезоэлектрическими частицами, то есть не гибридных композитов, имеет три максимума: первый и второй максимумы соответствуют полимерной фазе, не имеющей непосредственного контакта с микропьезочастицами; а третий максимум – полимерной фазе, имеющей непосредственный контакт с микропьезочастицами. Спектр термодеполяризационного тока гибридных композитов имеет один широкий максимум, причем он заметно сдвинут в сторону высоких температур. Отсутствие первого и второго максимумов в спектре свидетельствует о наноструктурировании полимерной матрицы. Действительно, внедрение в полимерной фазе наночастиц ограничивает тепловые колебания полимерных цепей и затрудняет терморелаксацию зарядов. Таким образом, ис-

пользуя спектр термостимулированного деполяризационного тока, можно прогнозировать наноструктурирование полимерной фазы композита.

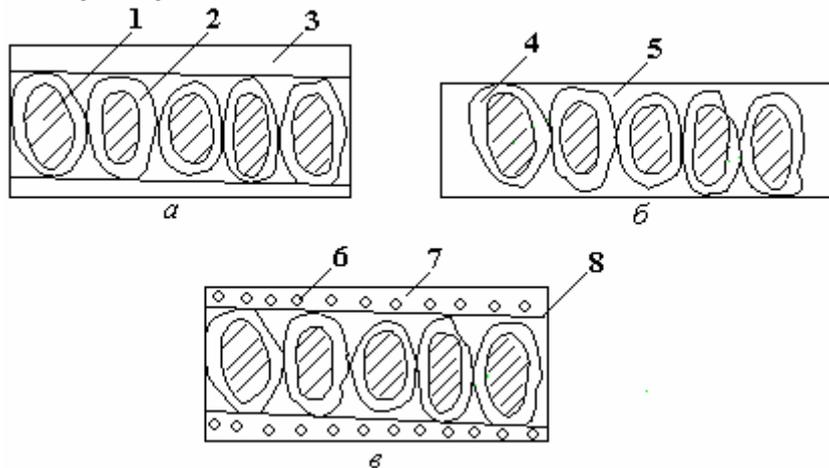


Рис. 5. Схема структурного формирования гибрида нано- и микропьезоэлектрических композитов ПВДФ-наночастица и BaTiO_3 – пьезокерамика PZT-5A. а) – микропьезоэлектрический композит ПВДФ-PZT-5A б) – микропьезоэлектрический композит в случае растворенного приповерхностного полимерного слоя; в) – гибридный нано- и микропьезокомпозит ПВДФ- BaTiO_3 -PZT-5A: 1 – пьезочастица; 2 – межфазный полимерный слой; 3 – приповерхностная полимерная область (фаза); 4 – межфазный слой в случае отсутствия приповерхностной полимерной области; 5 – пьезокомпозитная структура (подложка) (б, 5); 6 – наночастица BaTiO_3 ; 7 – наноструктурированный полимерный поверхностный слой; 8 – нано- и пьезогибридный композит

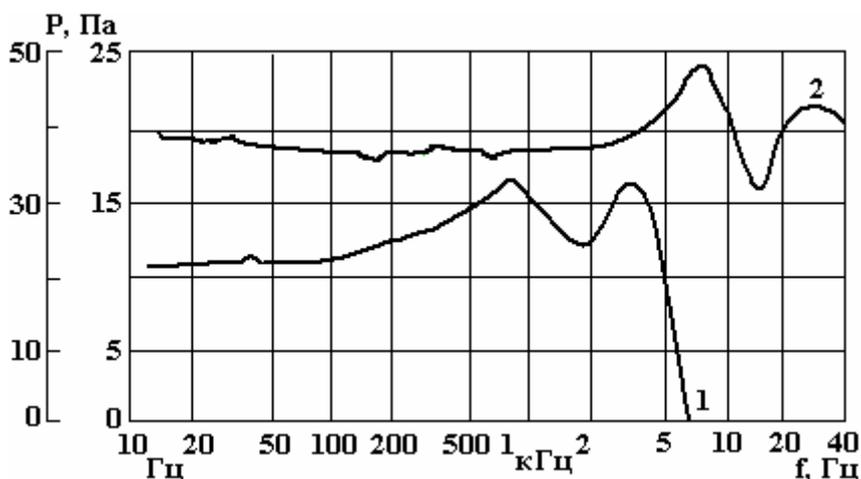


Рис. 6. Амплитудно-частотные характеристики выходного акустического сигнала электроакустических преобразователей на основе микропьезокомпозита ПВДФ+50 % об. PZT-5A и гибридного нано- и микропьезокомпозита ПВДФ +0,4% об. BaTiO_3 +49,6 % об. – PZT-5A. 1 – для микропьезокомпозита (шкала – 1, напряжение возбуждения $U=25$ В); 2 – для гибридного нано- и микропьезокомпозита (шкала – 2, напряжение возбуждения $U=5$ В). Условия поляризации пьезокомпозитных элементов: $E_n=3,6$ МВ/м; $T_n=383$ К $t_n=0,5$ ч

Рассмотрим возможный механизм этого интересного и достаточно сложного эффекта иммобилизации наночастиц в полимерном растворе. Тепловое движение макромолекул в растворе определяет не только их поступательное, но и вращательное движение. Если к раствору приложено какое-либо силовое поле, например электрический разряд, то на беспорядочно ориентированные макромолекулы действуют одновременно электрическое, гидродинамическое, акустическое, тепловое, световое поля и момент вращения, так что равномерное распределение наночастиц BaTiO_3 без образования больших кластеров становится более вероятным. Сравнение спектров термостимулированных деполяризационных токов показывает, что введение в ПВДФ диэлектрических наночастиц BaTiO_3 приводит к заметному изменению (уменьшению) молекулярной подвижности и уплотнению макромолекул вокруг наночастиц. Изменяются условия протекания релаксационных процессов: чем больше число молекул полимера участвуют во взаимодействии с поверхностью наночастиц BaTiO_3 , тем в большей

степени ограничена подвижность полимерных цепей и тем в большей степени это оказывает влияние на свойства и структуры полимерной фазы и всей композиции в целом.

Рассмотрим технологию получения гибрида, состоящего из нано- и микропьезоэлектрических композитов. Нами впервые использован эффект наноструктурирования полимеров для создания нового класса пьезоэлектрических композитов. Общая модель и схема отдельной стадии предложенной технологии приведены на рис. 5. Технология состоит из следующих основных стадий: получение пьезокомпозита, состоящего из микропьезокерамической частицы, межфазного полимерного слоя и приповерхностной полимерной области (рис. 5,а); растворение приповерхностной полимерной фазы (области) и получение пьезокомпозитной структуры (подложки), состоящей из пьезокерамических частиц и межфазного полимерного слоя, имеющего непосредственный контакт с пьезочастицами (рис. 5,б); наноструктурирование растворенной полимерной фазы (рис. 5,а, элемент 3) диэлектрической наночастицей BaTiO_3 ; химическое осаждение наноструктурированного растворенного полимера на поверхность пьезокомпозитной подложки и получение гибрида (рис. 5,в) из матричных систем полимер–наночастица BaTiO_3 и полимер–микропьезокерамическая частица.

Для осуществления указанных технологических процессов важным фактором является выбор величины температуры растворения приповерхностной полимерной фазы композита. Эта температура должна быть заметно меньше, чем температура плавления межфазного полимерного слоя с целью сохранения цельности (монолитности) пьезокомпозитной подложки (рис. 5,б). В табл. 2 приведены электромеханические параметры пьезокомпозитного материала и наноструктурированного гибридного пьезоэлектрического композита. Результаты исследования показали, что электрофизические, механические и электромеханические параметры гибридных пьезокомпозитов заметно больше, чем аналогичные параметры композитов полимер–пьезокерамика. На рис. 6 приведены амплитудно-частотные характеристики выходного акустического сигнала в паскалях электроакустических преобразователей на основе микропьезокомпозита ПВДФ+50% об. PZT-5A и гибридного нано- и микропьезокомпозита ПВДФ+0,4% об. BaTiO_3 + 49,6% об. PZT-5A. Видно, что гибридные пьезоэлектрические элементы имеют широкий частотный диапазон и больший по величине выходной сигнал.

Заключение

Таким образом, можно считать достаточно обоснованным способ получения и контроля имобилизации наночастиц в полимерных матрицах путем использования плазмы электрического разряда (воздействующий фактор) и метода термодеполяризационного анализа (способ контроля). Становится возможным получение нового класса пьезокомпозитных материалов с высокими пьезоэлектрическими и электромеханическими характеристиками на основе гибрида матричных нано- и микропьезокерамических композитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. *Наночастицы металлов в полимерах*. М.: Химия, 2000. 672 с.
2. Петров Ю.И. *Кластеры и малые частицы*. М.: Наука, 1986. 427 с.
3. *Новые материалы*. Под научной редакцией Ю.С. Карабасова. М.: Миссис, 2002. 736 с.
4. Суздаев И.П. *Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов* М.: Ком-Книга. 2006. 592 с.
5. *Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология*. Под редакцией академика Берлина А.А. Санкт-Петербург: «Профессия», 2008. 560 с.
6. Курбанов М.А., Керимов М.К., Мусаева С.Н., Керимов Э.А. Влияние кристаллохимических параметров пьезофазы на пьезо- и пироэлектрические свойства композита полимер–пьезокерамика. *ВМС. Б*, 2006, **48**(10), 1892–1897.
7. Керимов М.К., Курбанов М.А., Агаев Ф.Г., Мусаева С.Н., Керимов Э.А. Пироэлектрический эффект в композитах, кристаллизованных в условиях действия плазмы электрического разряда. *ФТТ*. 2005, **47**(4), 686–690.
8. Керимов М.К., Керимов Э.А., Мусаева С.Н., Панич А.Е., Курбанов М.А. Влияние структурных и электрофизических параметров пирофазы на пироэлектрические свойства композита полимер – пироэлектрическая керамика. *ФТТ*. 2007, **49**(5), 877–880.
9. Курбанов М.А., Султанахмедова И.С., Керимов Э.А., Алиев Х.С., Алиев Г.Г., Гейдаров Г.М. Плазменная кристаллизация композитов полимер – сегнетопьезоэлектрическая керамика и их пьезоэлектрические свойства. *ФТТ*. 2009, **51**(6), 1154–1160.

10. Курбанов М.А., Султанахмедова И.С., Алиев Г.Г., Гейдаров Г.М. Пьезоэлектрические свойства композитов полимер – пьезоэлектрическая керамика, кристаллизованных в условиях действия плазмы электрического разряда. *ЖТФ*. 2009, **79**(7), 63.
11. Багиров М.А., Курбанов М.А., Шкилев А.В. Исследование электрического разряда в воздухе между электродами, покрытыми диэлектриками. *ЖТФ*. 1971, **16**(6), 1287–1292.
12. Багиров М.А., Бурзиев К.С., Курбанов М.А. Исследование энергетических характеристик разряда, возникающего в воздухе между диэлектриками при пониженных давлениях. *ЖТФ*. 1979, **49**(2), 339–344.
13. Гороховатский Ю.А. *Основы термодеполяризационного анализа*. М.: Наука, 1981. 152 с.
14. Гольдаде В.А., Пинчук Л.С. *Электретные пластмассы: физика и материаловедение*. Минск: Наука и техника. 1987. 231 с..

*Поступила 06.08.10
После доработки 30.09.10*

Summary

Given the initial idea of the rapidly developing areas of physical and chemical sciences – physics and chemistry of a new class of piezoelectric materials on the basis of the hybrid matrix nano- and mikropezo-electric composites. For this goal, developed the following technologies of hybrid composites and method of controlling their nanostructure of the polymer phase: 1) immobilization of nano-sized dielectric particles in a polymer solution using the energy of the plasma channels of powerful electric discharges in air, bounded dielectrics, and 2) the creation of active centers in the composites origins of clasterization by crystallization them in terms of the plasma electric discharge in an electronegative gas environment, and 3) control of the polymer phase of the composite by spectrum analysis of termodepolarized current. The technology of obtaining the matrix of hybrid piezoelectric-based nano-composites and mikropezoelectric is proposed. We propose possible mechanisms for the effects of immobilization and formation of active origins of clasterization centers nanoparticles in the polymer phase of the composite.
