

РОЛЬ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОТЕРМОПОЛЯРИЗАЦИИ В ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ПЬЕЗОКЕРАМИК ПКРЗМ

*Бакинский государственный университет,
ул. З. Халилова, 23, г. Баку, AZ-1148, Республика Азербайджан*

Введение

В последнее время наблюдается повышенный интерес к композиционным материалам на основе полимеров и пьезокерамики. Применение таких материалов все более переходит из чисто научной в практическую область. Высокая пьезочувствительность g_{ij} , гибкость, низкая диэлектрическая проницаемость ϵ и тангенс угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ являются положительными показателями композитов по сравнению с пьезокерамикой [1–3, 5–6]. Композиции на основе полимер-пьезокерамики обладают высокими пьезоэлектрическими и электрофизическими свойствами и широко применяются в различных преобразователях, медицинских аппаратах и в акустических антеннах.

Известно, что композиции полимер-пьезокерамика обладают пьезоэлектрическими свойствами после электротермополяризации. В процессе электротермополяризации заряды накапливаются на границе раздела фаз компонентов композиции. Однако это меняет прежде всего фазовое взаимодействие компонентов композита. Изменение фазовых взаимодействий сильно влияет на пьезоэлектрические и электрофизические свойства композиции. Поэтому влияние межфазных взаимодействий на пьезоэлектрические и электрофизические свойства требует тщательного анализа после циклической электротермополяризации.

Эксперимент

В данной статье приведены результаты исследования влияния циклической электротермополяризации на пьезоэлектрические и электрофизические свойства композита на основе полярного полимера поливинилиденфторида (ПВДФ) и пьезокерамики на основе цирконата-титаната-свинца (ЦТС) [4] с ромбоэдрической структурой марки ПКРЗМ. Пьезочастицы размером $50 < d < 63$ мкм были механически смешаны в шаровой мельнице с полимерным порошком. В этом случае объемное содержание композиции составляло ПВДФ+20%ПКРЗМ.

Композиции получили методом горячего прессования при температуре плавления полимерной матрицы, под давлением 15 МПа, в течение 10 мин с последующим охлаждением со скоростью 2000 град/мин путем погружения расплава между двумя алюминиевыми фольгами в среде жидкого азота. Все образцы композиции ПВДФ+ПКРЗМ были изготовлены в виде пленки, и ее пьезоэлектрические и электрофизические свойства определялись при температуре 293 К. Образцы были поляризованы методом циклической электротермополяризации. Каждый цикл поляризации включает в себя нагрев при температуре 393 К в течение часа и охлаждение в течение 0,5 часа между циклами в постоянном поле напряженностью $3 \cdot 10^6$ (В/м). Число циклов в условиях наших экспериментов доведено до пяти. Прочностные характеристики исследуемых композиций определялись при температуре 293 К согласно [2]. Их пьезоэлектрические свойства измерялись в статическом режиме. Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь измерялись с помощью автоматического моста Е8-4 при частоте 1 кГц, а удельное сопротивление образцов – посредством тераомметра Е6-13А. Зарядовое состояние композиций изучено методом термостимулированной деполяризации (ТСД) [7]. Из площади ТСД рассчитана величина накопленного заряда в процессе поляризации композитов. Каждая точка на графике проверена пять раз, и вычислено среднее значение результатов.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости механической σ и электрической $E_{пр}$ прочностей, а также плотность зарядов q от циклов электротермополяризации.

Из рисунка видно, что циклическая электротермополяризация существенно влияет на величину стабилизированного заряда и на прочностные характеристики композиции.

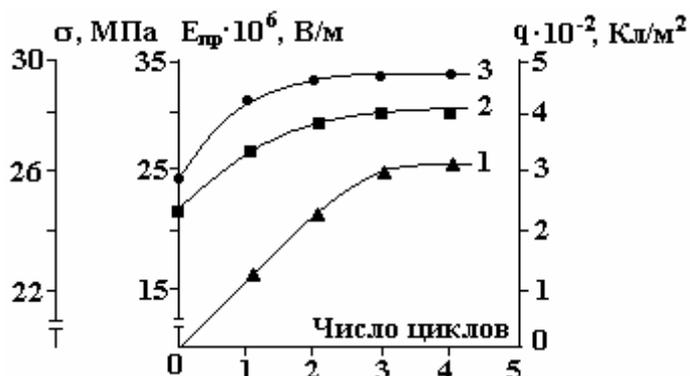


Рис. 1. Зависимости механической σ , электрической $E_{пр}$ прочностей, а также плотности зарядов q от числа циклов электротермополяризации для композиции ПВДФ+20%ПКРЗМ. 1 – q , 2 – $E_{пр}$, 3 – σ

Действительно, с увеличением циклов поляризации величины σ , $E_{пр}$, q композиции ПВДФ+ПКРЗМ сначала возрастают (до трех циклов), а затем стремятся к насыщению. Плотность зарядов q рассчитана из кривых ТСД, приведенных на рис. 2. Из кривых ТСД наглядно видно, что циклическая электротермополяризация влияет не только на величину заряда, определяемую по площади кривых ТСД, но также изменяет спектр залегания зарядов, причем с увеличением числа циклов термополевой обработки температура возникновения максимума ТСД увеличивается, а площади спектра после третьего цикла остаются почти неизменными.

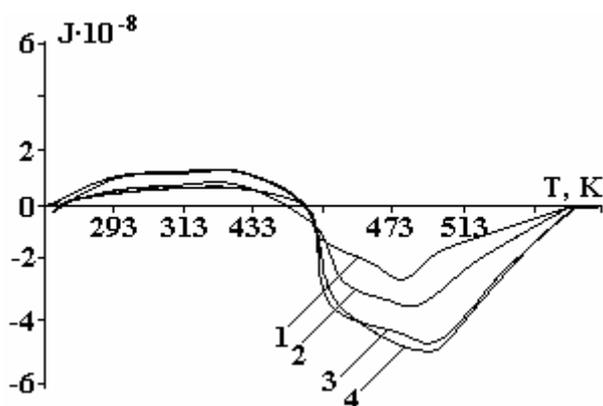


Рис. 2. Кривые ТСД композиции, предварительно подвергнутой ЭТП, при напряженности поля циклической поляризации $3 \cdot 10^6$ В/м

Эксперименты показали, что электротермополяризация сильно влияет на диэлектрические свойства композиции. В постоянном электрическом поле после различных циклических электротермополяризаций измерялись удельные объемные сопротивления $\lg \rho_v$, диэлектрическая проницаемость ϵ и тангенс угла диэлектрических потерь $\tg \delta$ композиции.

На рис. 3 построены зависимости удельного объемного сопротивления $\lg \rho_v$, диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\tg \delta$ композиции от числа циклов электротермополяризации. Из рисунка видно, что ϵ и $\tg \delta$ в зависимости от циклов поляризации уменьшаются и после третьего цикла остаются неизменными. Такой характер зависимости объясняется изменениями физической структуры полимерной матрицы приграничного слоя и межфазного взаимодействия компонентов композиций. Увеличение $\lg \rho_v$ свидетельствует об уменьшении объемных зарядов в

композиции. Уменьшение объемных зарядов приводит к увеличению прочностных характеристик композита.

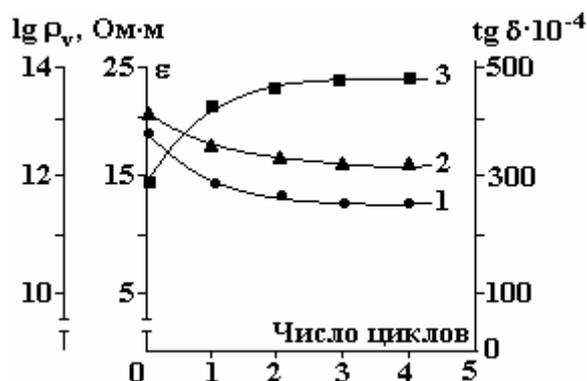


Рис. 3. Зависимости удельного объемного сопротивления $\lg \rho_v$, диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ композиции от числа циклов электротермополяризации. 1 – ϵ ; 2 – $\operatorname{tg} \delta$; 3 – $\lg \rho_v$.

Можно предположить, что изменения вышеуказанных физических характеристик после циклической электротермополяризации должны сопровождаться изменением пьезомодуля d_{33} и пьезочувствительности g_{33} исследуемой композиции. На рис. 4 приведены зависимости пьезомодуля d_{33} , пьезочувствительности g_{33} и основного параметра пьезочувствительности в режиме приема $d_{33} \cdot g_{33}$ от числа циклов электротермополяризации.

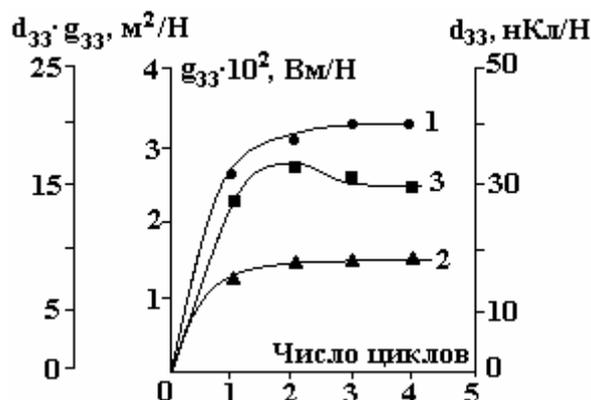


Рис.4. Зависимости пьезомодуля d_{33} , пьезочувствительности g_{33} и произведения $d_{33} \cdot g_{33}$ от числа циклов электротермополяризации. 1 - d_{33} ; 2 - g_{33} ; 3 - $d_{33} \cdot g_{33}$

Ясно видно, что после электротермополяризации пьезомодуль и пьезочувствительность композита заметно улучшаются. Этот факт указывает на то, что основную роль в формировании пьезоэлектрических свойств в композитах играют поляризационные процессы в частицах керамики и на границе раздела полимер-пьезокерамика.

В процессе электротермополяризации композита в нем происходят различные поляризационные процессы, важнейшими из которых являются ориентационная поляризация доменов в частицах пьезонаполнителя, инжекция носителей заряда с электродов в композиции и их стабилизации на ловушках в полимере, а также поляризационные явления на границе полимера-наполнителя. Эти процессы увеличивают пьезомодули и пьезочувствительности композиции.

Образцы полимерных пьезокомпозитов исследовались до и после ЭТП на сканирующем электронном микроскопе фирмы JEOL серии JSM-6480 (Япония) в вакууме при комнатной температуре. Многоугольный сканирующий микроскоп JSM-6480 позволяет изучать образцы без всякой предварительной ЭТП, без напыления токопроводящим слоем и получать изображение до 3 нм.

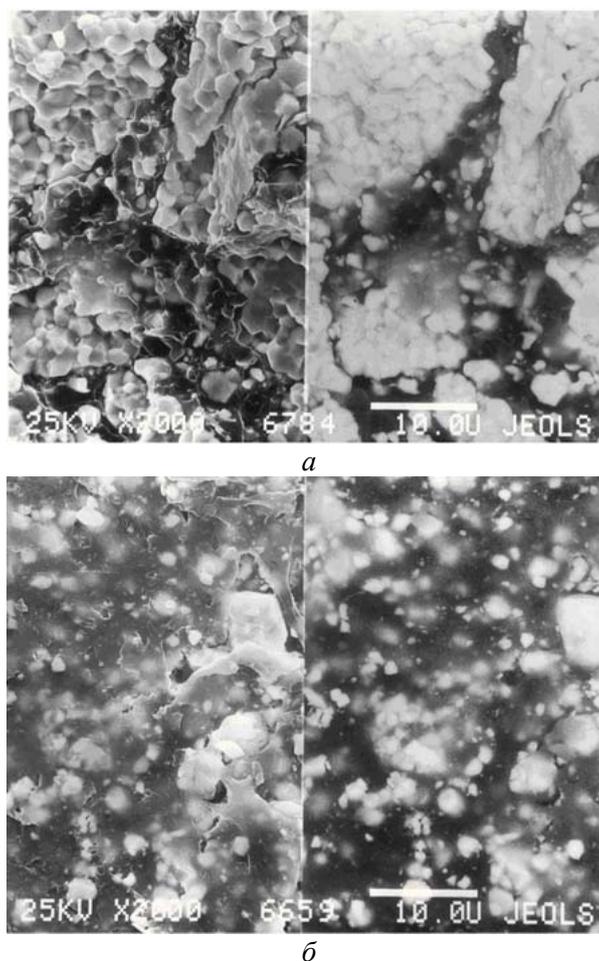


Рис. 5. Микрофотографии композиции ПВДФ+20%ПКРЗМ, а – до обработки; б – после обработки

Из фото рисунков ясно видно, что после циклической (рис. 5,б) ЭТП в композиции происходит упорядочение структуры.

Заключение

Анализы экспериментальных результатов свидетельствуют о том, что межфазное взаимодействие компонентов композита после циклической ЭТП существенно влияет на их прочностные и электрофизические свойства. Наблюдаемое увеличение σ и E_{str} композиции при различных циклах после ЭТП можно связывать с упорядочением физической структуры межфазной приграничной прослойки и накоплением заряда на границе раздела фаз компонентов композиции. В результате накопления заряда в композиции создается сильное внутреннее локальное электрическое поле (внутреннее локальное электрическое поле рассчитывается с помощью формулы $E_k = Q/\epsilon\epsilon_k$), а это в свою очередь снижает напряженность внешнего электрического поля, в результате чего пробой происходит при высоком напряжении. Смещение максимумов ТСД в более высокую температурную область указывает на то, что после циклической ЭТП внутри композиции происходит упорядочение физической структуры. Смещение максимумов в спектре ТСД после предварительной ЭТП в сторону высоких температур объясняется увеличением концентрации центров локализации зарядов, имеющих направленность от поверхности пьезочастиц в глубь полимерной матрицы. Уменьшение ϵ указывает на увеличение поляризации композита. Если ϵ становится меньше, тогда поляризация композиции становится больше. А уменьшение $\text{tg } \delta$ указывает на увеличение прочности и межфазного взаимодействия композиции. Увеличение $\lg \rho_v$ предсказывает уменьшение объемных зарядов, которые снижают прочность композиции.

Отметим, что в процессе ЭТП большинство зарядов накапливаются в межфазном слое, а это в свою очередь увеличивает ориентации доменов, то есть улучшается процесс поляризации и величина максимальной реориентации ионной поляризации составляет для ПКРЗМ 0,866Р_s соответственно. За счёт таких поляризаций пьезомодуль и пьезочувствительность композиции увеличивается.

Таким образом, из вышеприведенных экспериментальных данных следует, что между изменениями диэлектрических, пьезоэлектрических и прочностных свойств полимерных пьезокомпози-

ций в зависимости от числа циклов электротермополяризации существует корреляция. Уменьшение величины диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрической потери соответствует увеличению удельного сопротивления, электрической и механической прочности пьезомодуля, а также пьезочувствительности и зарядов, накопленных в процессе электротермополяризации. Наблюдаемые изменения ϵ , $\text{tg } \delta$, d_{33} , g_{33} , σ и E_{str} от числа циклов электротермополяризации связаны с действием зарядов во время электротермополяризации, при которых меняется межфазное взаимодействие между компонентами композиции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рамазанов М.А., Абасов С.А., Мустафаев З.Э. Влияние электрополяризации на прочностные свойства композиции на основе полимер-пьезоэлектрик // "Новые технологии-21-й век". 2001. № 6. С. 26–29.
2. Abasov S.A., Ramazanov M.A., Ibragimova H.S., Mustafayev Z.E. The influence of preliminary treatment under the effect of electric field on the strength properties of the composition on the base of polyethylene and piezoceramics // Physics and chemistry of processing of materials. 2003. № 5. P. 87–88.
3. Рамазанов М.А., Ибрагимова Х.С., Абасов С.А., Гасанов А.М. Влияние предварительной электрообработки на зарядовое состояние и прочностные свойства композиции на основе полиэтилена и пьезо-керамик // Электронная обработка материалов. 2005. № 4. С. 57–61.
4. Фесенко Е.Ф., Данцигер А.Я., Разумовская О.Н. Новые пьезокерамические материалы. Ростов-на-Дону: изд. РГУ, 1983. 154 с.
5. Furukawa T., Fujino K., Fukada E. Electromechanical properties in the composites of Epoxy. Resin and PZT Ceramics Jap. // J.Appl.Phys. 1976. V. 15. P. 2119–2129.
6. Chen J.T. A constitutive equation for composite systems // J.Polm.Sci.,-Poly.Phys.Ed., 1983. 11. P. 2013–2026.
7. Гороховатский Ю.А. Основы термодеполяризационного анализа. М., 1983.

Поступила 27.06.07

Summary

In the given work the role of interphase interactions in piezoelectric and physical properties of a composition on basis PVDF+PCR3M is investigated. The role of boundary polarizing processes in formation piezoelectric and physical properties of a composition is revealed and is established, that change thus strength characteristics of a composition is connected to change of physical structure of a frontier layer and interactions between phases. The increase in interphase interaction and increase in orderliness of structure of polymer at border of phases is shown, that results in growth piezoelectric and physical properties of a composition after cyclic electrothermopolarization.
