

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРООБРАБОТКИ НА ЗАРЯДОВОЕ СОСТОЯНИЕ И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И ПЬЕЗОКЕРАМИК

**Национальное аэрокосмическое агентство НАН Азербайджана*

AZ-1106, г. Баку, пр. Азадлыг, 159, Азербайджан

***Институт физики НАН Азербайджана*

AZ-1143, г. Баку, пр. Г.Джавида, 33, Азербайджан

В последнее время композиции на основе полимеров и пьезокерамики широко применяются в устройствах различных преобразователей, так как они обладают высокими пьезоэлектрическими и эксплуатационными свойствами [1–3]. Очевидно, что при эксплуатации устройства с элементами из композиций полимер–пьезокерамика в режиме излучения подвергаются длительному воздействию переменным электрическим полем. Сохранение пьезокомпозиции при этом может влиять на их пьезокерамические и прочностные свойства. Известно, что композиция полимер–пьезокерамика обладает пьезокерамическими свойствами после электротермополяризации. Электротермополяризация композиции в свою очередь меняет ее зарядовое состояние. Отмечено, что изменение пьезоэлектрических, прочностных и электрофизических свойств может происходить вследствие взаимодействий между фазами объемного заряда, накапливаемого в композиции в процессе электротермополяризации [4–5]. Также известно, что предварительная электрообработка меняет прочностные свойства композиции [6–7]. Однако следует отметить, что интерпретация результатов эксперимента, где могут проявляться объемный и поляризационный заряды, стабилизированные на границе раздела полимер–пьезокерамика, не всегда однозначна и требует тщательного анализа для того, чтобы понять, какое влияние оказывает зарядовое состояние на прочностные свойства композиции до и после предварительной электрообработки.

В работе исследовано влияние предварительной электрообработки на зарядовое состояние, пьезоэлектрические и прочностные свойства композиции на основе полиэтилена, содержащего пьезокерамические наполнители. В качестве наполнителей использовались пьезокерамические материалы ПКР5 и ПКР8, обладающие ромбоэдрической и тетрагональной структурой соответственно. Пьезокерамики ПКР5 и ПКР8 имели состав цирконата-титаната-свинца (ЦТС). Размер частиц пьезокерамик составлял $50 < d < 63$ мкм.

Прочностные характеристики исследуемых композиций определялись при температуре 293 К согласно [8–9]. Их пьезоэлектрические свойства измерялись в статическом режиме. Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь измерялись с помощью автоматического моста Е8-4 на частоте 1кГц, удельное сопротивление образцов – посредством тераомметра Е6-13А. Зарядовое состояние композиций изучено методом термостимулированной деполяризации (ТСД) [10–11]. Энергия активации максимума рассчитывалась из кривых ТСД по методу начального наклона. Из площади ТСД рассчитана величина накопленного заряда в процессе поляризации композитов.

Композиции получены методом горячего прессования при температуре плавления полимерных матриц под давлением 15 МПа в течение 10 мин с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 2000 град/мин. Полимерные композиции обрабатывались под действием электрического поля ниже пробивного напряжения в переменном электрическом поле при различных напряженностях в течение 1 ч. Композиции подвергнуты электротермополяризации при температуре $T_n = 353$ К в течение $t_n = 1$ ч под действием электрического поля $E_n = 3 \cdot 10^6$ В/м.

На рис.1 приведены зависимости электрической прочности $E_{пр}$, диэлектрической проницаемости ϵ , тангенса угла потерь $\text{tg } \delta$ и логарифмы удельного сопротивления $\lg \rho_v$ композиции 70%ПЭ+

+30%ПКР5 от напряженности электрического поля, под действием которого осуществлялась обработка. Аналогичные зависимости представлены на рис.2 для композиций на основе ПЭ и пьезокерамики ПКР8 также в соотношении компонентов 70 и 30%.

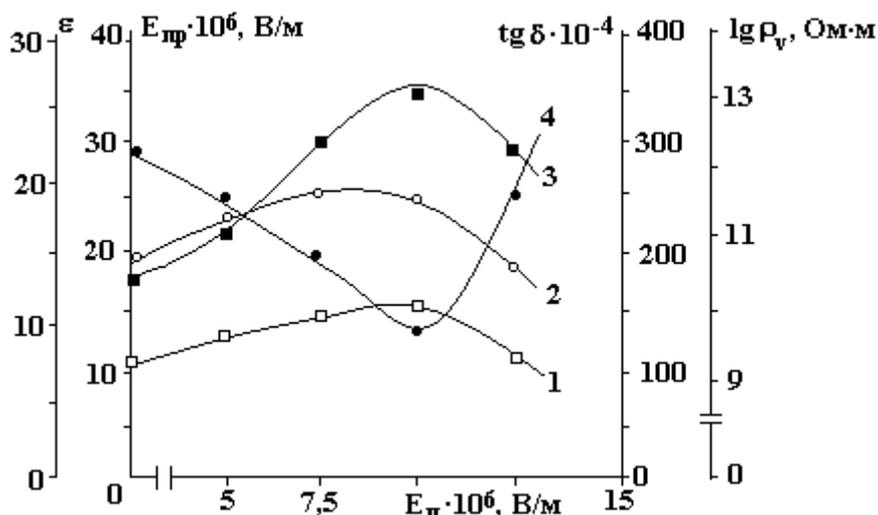


Рис. 1. Зависимости электрической прочности, диэлектрической проницаемости, тангенса угла потерь и логарифмы удельного сопротивления композиции 70%ПЭ+30%ПКР5 от напряженности поля электрообработки. 1 – ϵ ; 2 – $\lg \rho_v$; 3 – $E_{\text{пр}}$; 4 – $\text{tg } \delta$

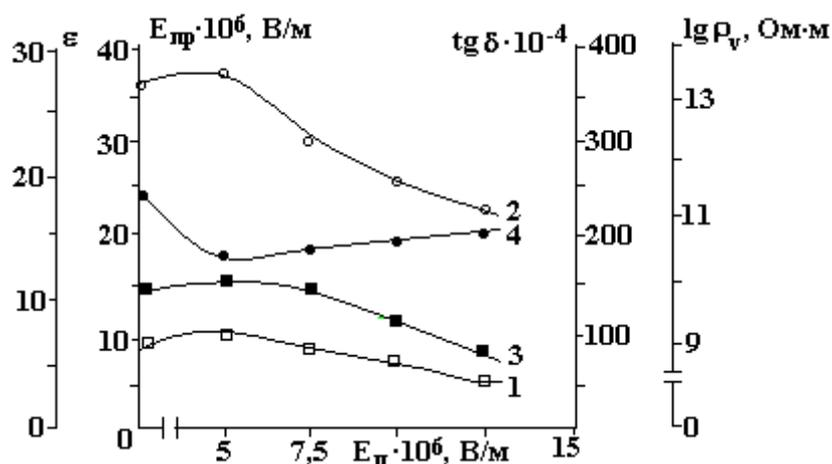


Рис. 2. Зависимости электрической прочности, диэлектрической проницаемости, тангенса угла потерь и логарифмы удельного сопротивления композиции 70%ПЭ+30%ПКР8 от напряженности поля электрообработки. 1 – ϵ ; 2 – $\lg \rho_v$; 3 – $E_{\text{пр}}$; 4 – $\text{tg } \delta$

Из рис. 1 и 2 видно, что наблюдается корреляция между электрической прочностью, ϵ , $\text{tg } \delta$ и $\lg \rho_v$. Такой характер зависимости электрической прочности, ϵ , $\text{tg } \delta$ и $\lg \rho_v$ от напряженности электрообработки объясняется изменением физической структуры полимерной матрицы и приграничного слоя компонентов композиций.

Из рис. 1 и 2 также следует, что характер изменения $E_{\text{пр}}$, ϵ , $\text{tg } \delta$ и $\lg \rho_v$ от напряженности поля электрообработки зависит от структуры пьезокерамики.

Чтобы выяснить, как влияет обработка композиций в электрическом поле на зарядовое состояние, их предварительно подвергали электрообработке, а затем поляризовали при $T_{\text{п}} = 353 \text{ К}$ и постоянном электрическом поле $E_{\text{п}} = 3 \cdot 10^6 \text{ В/м}$ в течение $t_{\text{п}} = 1 \text{ ч}$.

На рис. 3 показаны зависимости электрической и механической прочности, а также плотности зарядов, вычисленных из площади кривых ТСД (рис. 4), от напряженности электрообработки для композиции ПЭ+ПКР5.

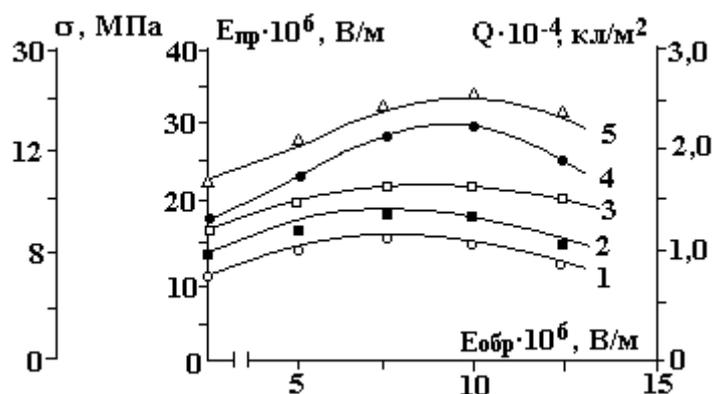


Рис.3. Зависимости электрической и механической прочности (до и после электротермополяризации), а также плотности зарядов композиции 70%ПЭ+30%ПКР5 от напряженности поля электрообработки. 1 – $\sigma_{до}$; 2 – Q ; 3 – $\sigma_{пос}$; 4 – $E_{до}$; 5 – $E_{пос}$

Из рис. 3 видно, что закономерности изменения $E_{пр}$ и σ до и после электротермополяризации от напряженности электрообработки не меняются, однако после электротермополяризации увеличиваются значения электрической и механической прочности. Рост электрической и механической прочности композиции ПЭ+ПКР5 после электротермополяризации хорошо коррелируется количеством плотности зарядов, вычисленной из кривых ТСД.

На рис. 4 приведены кривые ТСД, снятые для композиции 70%ПЭ+30%об ПКР5, предварительно подвергнутой электрообработке при различных напряженностях поля, после чего поляризовались при условиях $E_{п} = 3 \cdot 10^6$ В/м, $T_{п} = 353$ К и $t_{п} = 1$ ч.

Видно, что в зависимости от $E_{обр}$ площадь кривых ТСД композиций, из которых вычисляется количество зарядов, изменяется, причем до $E_{обр} = 10 \cdot 10^6$ В/м количество зарядов Q увеличивается, а затем уменьшается.

Рассчитана энергия активации максимумов ТСД, соответствующих температурам 333 и 384 К. Показано, что энергия активации E_a низкотемпературного максимума практически не меняется, а E_a при 384 К увеличивается при достижении напряженности электрообработки до $E_{обр} = 10 \cdot 10^6$ В/м, а затем уменьшается. В зависимости от $E_{обр}$ изменяется концентрация зарядов низкотемпературной ($T = 333$ К) и высокотемпературной ($T_{max} = 384$ К) ловушек. Время релаксации низкотемпературного максимума невелико и быстро релаксируется. В таблице приведены энергии активации максимума $E_{ак}$, полученной при 384 К, в зависимости от напряженности электрообработки.

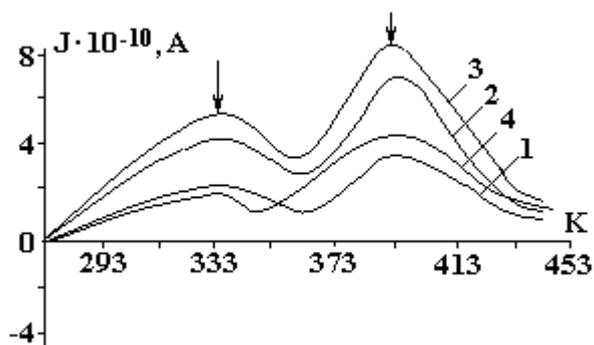


Рис.4. Кривые ТСД композиции 70%ПЭ+30%ПКР5, предварительно подвергнутой электрообработке при различных напряженностях поля и поляризованной при $E_{п} = 3 \cdot 10^6$ В/м, $T_{п} = 353$ К и $t_{п} = 1$ ч. $E_{обр}$, В/м: 1 – 0; 2 – $6 \cdot 10^6$; 3 – $10 \cdot 10^6$; 4 – $2 \cdot 10^6$

Видно, что энергия активации и концентрация зарядов второго высокотемпературного максимума ($T = 384$ К) в зависимости от $E_{обр}$ увеличиваются до $10 \cdot 10^6$ В/м, а затем уменьшаются.

Энергии активации максимума

$E_{обр}$, В/м	0	$6 \cdot 10^6$	$10 \cdot 10^6$	$12 \cdot 10^6$
$E_{ак}$, ЭВ	1,60	1,80	1,95	1,70

Уменьшение концентрации зарядов максимума $T = 384$ К при напряженностях выше $E_{обр} = 10 \cdot 10^6$ В/м, по нашему мнению, связано с увеличением объемного заряда электропроводности композиции.

С увеличением объемного заряда электропроводности композиций ухудшается процесс поляризации, то есть под действием внешнего электрического поля заряд рассасывается в объеме композиции.

На рис. 5 приведены зависимости пьезомодуля d_{33} от времени электрообработки. Из рисунка видно, что с увеличением напряженности электрообработки значения пьезомодуля d_{33} уменьшаются при низких значениях времени обработки. Уменьшение d_{33} от напряженности электрообработки, по нашему мнению, связано с увеличением электропроводности.

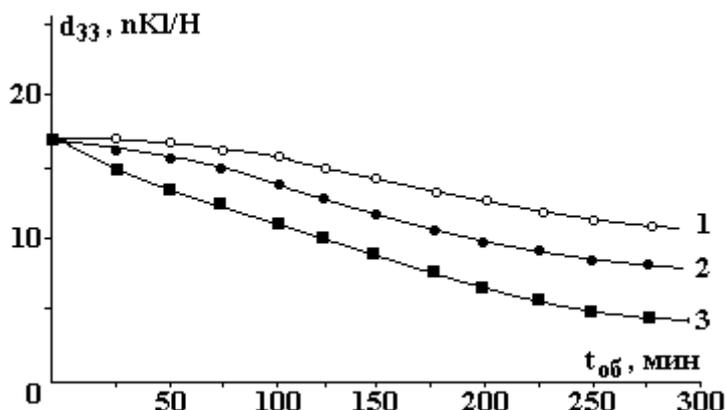


Рис. 5. Зависимости пьезомодуля композиции 70%ПЭ+30%ПКР5 от времени электрообработки: $E_{обр}$, В/м: 1 – 0; 2 – $10 \cdot 10^6$; 3 – $12 \cdot 10^6$

Анализ экспериментальных результатов свидетельствует о том, что состав и структура отдельных компонентов существенно влияют на прочностные и диэлектрические свойства композиции, обработанной при различных напряженностях поля. Также показано, что зарядовое состояние влияет на прочностные и пьезоэлектрические свойства композиции, обработанной при разных напряженностях поля. Наблюдаемые увеличения $E_{пр}$ и σ для композиции ПЭ+ПКР5, обработанной при различных $E_{обр}$ после электротермополяризации, можно связать с упорядочением физической структуры межфазной приграничной прослойки и накоплением заряда на границе раздела фаз компонентов композиции, в результате создается сильное локальное внутреннее электрическое поле, а это в свою очередь снижает напряженность внешнего поля, в результате чего пробой происходит при высоком напряжении.

Таким образом, напряженность поля при электрообработке сильно влияет на зарядовое состояние, приводит к изменению свойств приграничного слоя, а это в свою очередь влияет на прочностные и пьезоэлектрические свойства композиции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шахтахтинский М.Г., Нуриев М.А., Рамазанов М.А. А.с. 1592957. Пьезоэлектрический микрофон.
2. Рамазанов М.А. Полимерный пьезокомпозитный датчик для регистрации артериальных пульсовых волн // Датчики и системы. 2002. № 12. С. 25–27.
3. Рамазанов М.А. Пьезокомпозитный датчик токов Короткова // Материалы IV Всесоюз. конф. “Актуальные проблемы получения и применения сегнето-, пьезо-, пироэлектриков и родственных им материалов”. 1991. С. 18–19.
4. Рамазанов М.А., Абасов С.А., Мустафаев З.Э. Влияние электротермополяризации на прочностные свойства композиции на основе полимер–пьезоэлектрик // Новые технологии 21-го века. 2001. № 6. С. 26–29.
5. Рамазанов М.А., Абасов С.А., Бедирханова С.Ш., Мустафаев З.Э. и др. Влияние зарядового состояния на прочностные свойства композиции на основе полипропилена и полиэтилена // Пластические массы. 2004. № 2. С. 22–24.

6. *Ибрагимова Х.С., Рамазанов М.А., Абасов С.А.* Влияние электрообработки на диэлектрические характеристики и прочностные свойства композиции полимер–пьезоэлектрик. Материалы III республиканской конференции “Актуальные проблемы физики”. Баку, 2004. С. 116.
7. *Абасов С.А., Рамазанов М.А., Ибрагимова Х.С., Мустафаев З.Э.* Влияние предварительной обработки под действием электрического поля на прочностные свойства композиции на основе полиэтилена и пьезокерамики // Физика и химия обработки материалов. 2003. № 5. С. 87–88.
8. *Багиров М.А., Малин В.П., Абасов С.А.* Воздействие электрических разрядов на полимерные диэлектрики. Баку, 1975.
9. *Маггеррамов А.М.* Структурное и радиационное модифицирование электретных, пьезоэлектрических свойств полимерных композитов. Баку-Элм-2001, 325 с.
10. *Гороховатский Ю.А.* Основы термодеполяризационного анализа. М., 1981.
11. *Сесслера Г.* Электреты. М., 1983.

Поступила 27.01.05

Summary

The influence of preliminary electro processing on a charging condition, piezoelectric and strength properties of a composition on the basis of polyethylene and piezoceramics PCR5 and PCR8, having romboedric and tetragonal structure, respectively, are investigated. It is shown, that observable increase of electrical and mechanical durability for a composition PE+PCR5, PE+PCR8 processed at various E_{pr} after electrothermopolarization is connected with the ordering of physical structure inter phase boundary layer. It was experimentally established, that the intensity of field at electro processing strongly influences a charging condition (concentration and the energy activation) and results in the change of boundary layer properties and the change of properties of a boundary layer influences the strength and piezoelectric properties of a composition.
