

Ф.Ф. Яхьяев, М.А. Курбанов, И.С. Султанахмедова, Ф.Н. Татардар, Г.Х. Кулиева

УСТАНОВКА ДЛЯ КОМПЛЕКСНОГО ИЗУЧЕНИЯ РЕЖИМОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ОБРАБОТКИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ В УСЛОВИЯХ ДЕЙСТВИЯ ПЛАЗМЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА И ТЕМПЕРАТУРЫ

*Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 33, г. Баку, Az-1143, Азербайджан, yafuad@rambler.ru*

Введение

Разработаны высокоинформационные методы и технологические способы модифицирования полимерных материалов и многофункциональных композитов на их основе в условиях действия различных электрофизических, механических, электрохимических и термических факторов [1–5]. Прогнозирование и оптимизирование режимов модификации – актуальные задачи, требующие объединения нескольких измерительных систем определения различных физико-химических эффектов (окисления, свободнорадикального состояния, формирования заряда на границе раздела фаз, кристаллизации, эрозии, межфазных взаимодействий, синтеза активных газообразных низкомолекулярных соединений [6–10]) и параметров модифицирующих факторов (ускоренных электронов, ионизирующего излучения, механического и электрического полей, плазмы электрического разряда различной природы [11–13]). Только комплексное изучение и прогнозирование параметров вышеназванных модифицирующих факторов позволят оптимизировать режимы модификации, в частности кристаллизацию полимерных материалов для целенаправленной вариации их физико-механических, электрофизических, фотоэлектрических, пьезо-, пироэлектрических и электретных свойств.

Методики исследования

Создание комплексной установки для оптимизации режимов кристаллизации композитов полимер–сегнетопьезоэлектрическая керамика в условиях одновременного воздействия температуры и плазмы электрического разряда в воздушной среде между диэлектриками (электротермоплазменная кристаллизация).

На рис.1 приведена принципиальная схема разработанной нами комплексной установки оптимизации режимов плазменной кристаллизации и изучения свойств полимерных композитов.

Сущность идей разработки комплексной установки модификации композитов заключается в определении оптимальных режимов кристаллизации композитов (при одновременном воздействии плазмы электрического разряда и температуры) путем выявления взаимосвязи между параметрами электрического разряда и процессами изменения физико-химической структуры полимерной матрицы и формирования высокозарядового, термо-, электролюминесцентного и пьезоэлектрического состояния в композите полимер–пьезокерамика. Нагретый до температуры плавления композит подвергается действию плазмы электрического разряда в электроотрицательном газе. При этом в газовой среде и композите могут иметь место процессы, способствующие в конечном итоге формированию высокого пьезоэлектрического состояния:

- внедрение неравновесных носителей электрических зарядов из зоны развития разряда в композит;
- окисление полимерной фазы композита и возникновение центров локализации для внедрённых неравновесных зарядов из плазменных каналов в композит;
- синтез химически активных газовых продуктов в плазменных каналах;
- возникновение ионизирующего излучения из-за рекомбинации носителей электрического заряда;
- возникновение свободнорадикального состояния и развитие окислительно-деструкционных явлений в полимерной фазе композита.

Интенсивность указанных процессов, безусловно, зависит от энергетических параметров (энергии, переносимого заряда) отдельных плазменных каналов. Немаловажными факторами являются также температура и время модификации композита под действием плазмы электрического разряда, неправильный выбор которых сопровождается заметной эрозией полимерной фазы композита и, следовательно, ухудшением физико-химических, термоокислительных, механических, в том числе и пьезоэлектрических свойств. Поэтому комплексная система кристаллизации композитов должна иметь в своем составе функциональные блоки для оптимального задания и целенаправленной вариации следующих электрофизических факторов:

- параметры плазмы электрического разряда (энергия и перенесённый заряд);
- нижний и верхний пределы температуры и скорость её изменения в условиях действия плазмы электрического разряда;
- время плазменной модификации или кристаллизации композита;
- концентрация активных газообразных продуктов (O , O_3 , NO , OH , CO), синтезируемых в каналах.

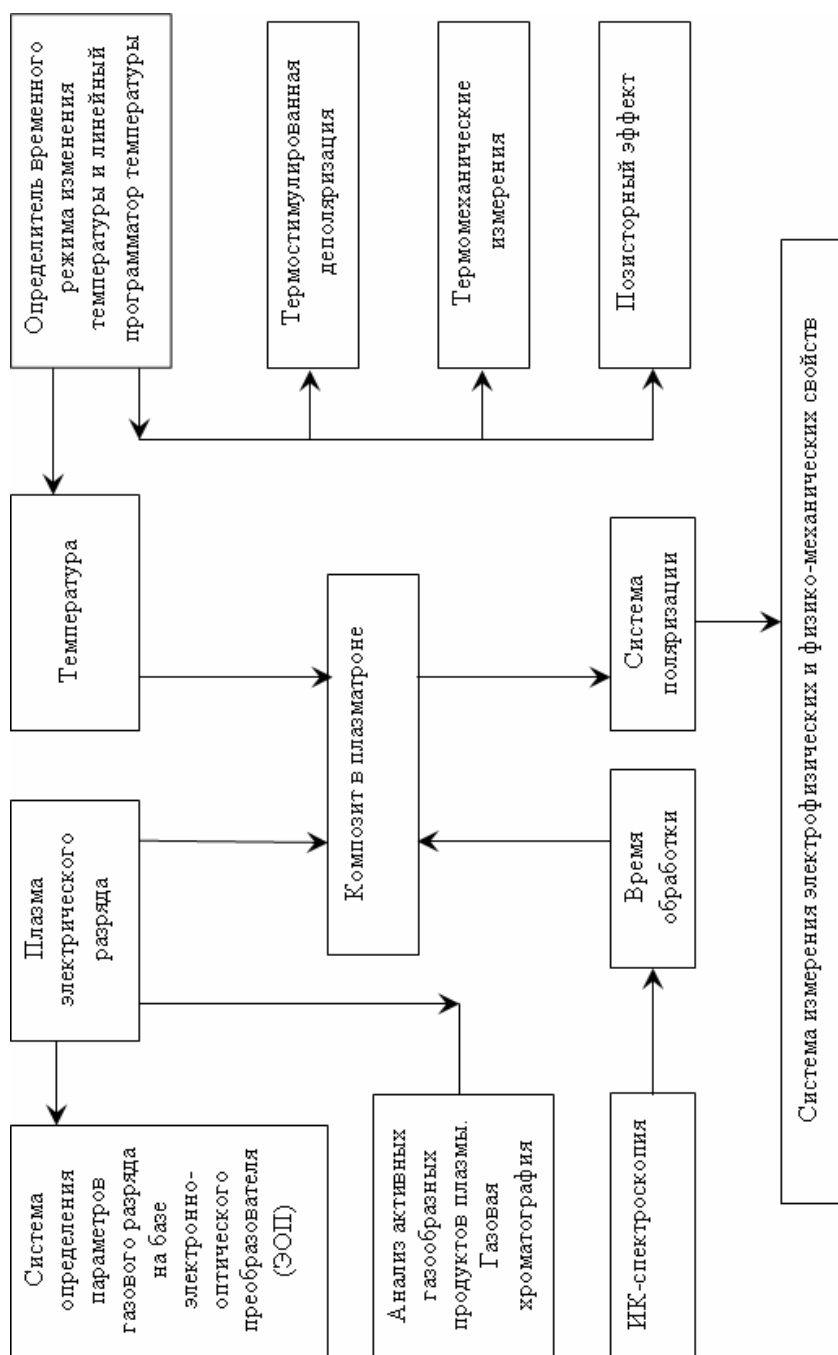


Рис. 1. Технология модификации композитов в условиях одновременного воздействия плазмы электрического разряда и температуры (электроплазменная кристаллизация)

Блок регулирования и измерения параметров электрического разряда (БРИЭР) в электроотрицательной газовой среде между диэлектриками (барьерный разряд – БР).

Такая диэлектрическая структура создана нами с помощью ограничения воздушного зазора исследуемыми композитами: металл–композит–воздушный слой–композит–металл. Разряд в такой диэлектрической среде позволяет равномерно обрабатывать и окислять полимерные фазы композита. Электрический разряд инициирован действием высокого синусоидального направления амплитудой от $12 \cdot 10^3$ до $26 \cdot 10^3$ В и частотой $f=50$ Гц. Параметры разряда варьировались путем изменения диэлектрических характеристик (ϵ , $\text{tg}\delta$, ρ_v) композитов, толщины газовой среды (d) и композита (h), амплитуды приложенного к диэлектрической структуре напряжения ($U_{я}$). Для измерения параметров БР использован метод синхронной регистрации пространственной (электронно-оптическая картина развития канала микроразряда - ЭОП (рис. 2,б)) и временной (осциллограммы импульса напряжения или тока) картины разряда (рис. 2,а). Видно, что каждый разряд сопровождается возникновением дискретно в пространстве и времени микроплазменных каналов. Интегральные характеристики разряда (энергия и заряд за период синусоидального напряжения) определялись методом вольт-кулоновой характеристики. Для этой цели разработана специальная система (синхронизатор), позволяющая запустить осциллограф в момент нулевого значения амплитуды синусоидального напряжения, приложенного к испытательной ячейке. На экране осциллографа наблюдается зависимость заряда Q на электродах ячейки от мгновенного значения напряжения U на нем. Полученная нами зависимость $Q=f(U)$ имеет вид параллелограмма (циклограммы) с четким переходом от одного участка этой зависимости к другому (рис. 3). Однако в процессе исследования было установлено, что циклограммы неустойчивы. Поэтому полученные картины из-за наложения нескольких зависимостей $Q=f(U)$ на экране осциллограммы (рис. 3,а) позволяют с трудом рассчитать напряжение зажигания U_z , энергию и заряд разряда. Для устранения указанных недостатков осциллограф находился в режиме пуска только в течение 0,02 секунды, то есть за один период синусоидального напряжения. Таким образом, на экране осциллографа формируется только одна осциллограмма зависимости $Q=f(U)$ (рис. 3,б).

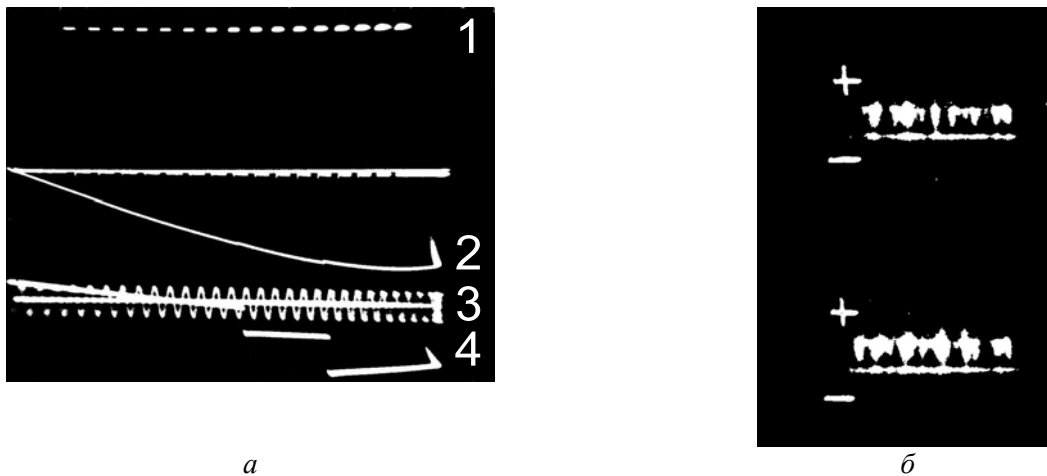


Рис. 2. Синхронно снятые электрические (а) и оптические (б) картины разрядов в газовой среде. 1 – затворный импульс ЭОП; 2 – изменение напряжения на ячейке; 3 – калибрующее напряжение; 4 – импульсы напряжения в момент возникновения отдельных серий микроразрядов

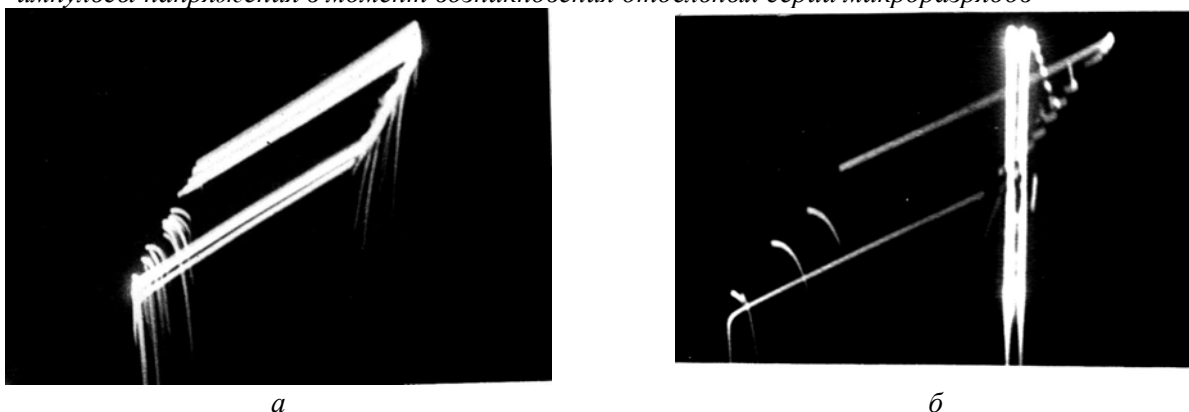


Рис. 3. Вольт-кулоновая характеристика разряда при непрерывном (а) и однократном (б) режимах

Блок выбора температурно-временных режимов кристаллизации, поляризации и линейного нагрева и охлаждения.

Большое значение имеет выбор температурных режимов кристаллизации композитов. Важным является определение температуры плавления композитов и их температурно-временного режима кристаллизации (скорости нагрева и охлаждения) в условиях действия плазмы и механического напряжения. Нами были разработаны установки, обеспечивающие нагрев исследуемого композита по линейному закону с различными скоростями, стабилизацию любой температуры из рабочего интервала. Верхний и нижний пределы рабочего интервала определялись путем применения методов термомеханических (ТМ) измерений и получения спектров тока термостимулированной деполяризации (ТСД). Предусмотрен узел, позволяющий синхронно регистрировать термодеполаризованный ток при механическом воздействии на образец композита. Программный задатчик выполнен по схеме цифроаналогового преобразователя. Скорость нагрева образца устанавливается изменением частоты следования тактовых импульсов. В режиме стабилизации генератор тактовых импульсов отключается от задатчика температуры. Основные технические характеристики программного регулятора температуры приведены в [14]. Методами ТСД, ТМ и регистрацией температурной зависимости удельного сопротивления композита (позисторный эффект) (рис. 4) определены нижний (393К) и верхний (433К) пределы температуры композитов полиолефин–пъезокерамики и галогенсодержащий полимер–пъезокерамики. Нижний предел температуры при кристаллизации соответствует температуре первого максимума спектра ТСД (рис. 4, кривая 1). Верхний предел температуры для осуществления плазмотермокристаллизации определяется усреднением температур, соответствующих второму максимуму спектра ТСД (рис. 4, кривая 1), заметному росту деформации ε_d термомеханической зависимости $\varepsilon_d=f(T)$ (рис. 4, кривая 2) и максимуму удельного сопротивления ρ_v зависимости $\rho_v=f(T)$ (позисторный пик, рис. 4, кривая 3), и заметным уменьшением плотности (рис. 4, кривая 4) композита.

Система определения оптимального времени обработки композитов.

Система определения оптимального времени обработки композитов в условиях действия плазмы электрического разряда основана на инфракрасных спектрах, полученных спектрометром. Изучаются изменения оптической полосы поглощения кислородсодержащих групп (С=О, ОН, С-О-С), появившихся в ИК-спектре композита при плазменной кристаллизации. С увеличением времени плазменной кристаллизации композита оптическая плотность поглощения указанных групп сначала растет, а затем стремится к насыщению. Время, необходимое для достижения полосы поглощения кислородсодержащих групп к насыщению, выбирается как оптимальное время модификации композитов.

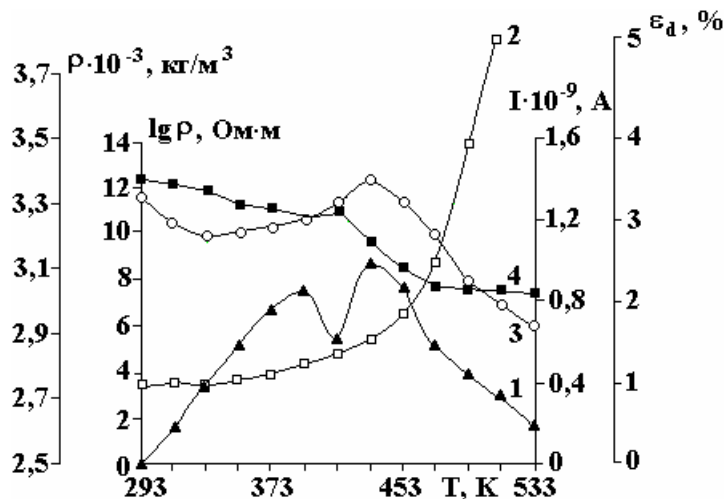


Рис. 4. Спектр термостимулированного деполяризованного тока (1) и термомеханическая кривая (2) композита ПЭВП-ТБ; температурные зависимости удельного сопротивления (3) и удельной плотности (4) композита ПЭВП-ТБ

Системы поляризации и измерения электрофизических и физико-механических свойств плазмокристаллизованных композитов

Системы поляризации и измерения электрофизических и физико-механических свойств плазмокристаллизованных композитов – конечными функциональными узлами комплексной установки оптимизации режимов процесса кристаллизации в условиях действия плазмы электрического разряда. Оптимальные режимы поляризации (напряженность электрического поля E_n , температура T_n и

время t_n поляризации) пьезоэлектрических композитов определяются блоками регистрации спектра ТСД и позисторного пика (ПП). Блоки регистрации ТСД и ПП позволяют определить энергию активации E_a и концентрацию зарядов, стабилизированных в процессе электротермополяризации на локальных уровнях квазизапрещенной зоны полимерной матрицы композита. Они позволяют также определить величину потенциального барьера на границе раздела фаз (полимер-сегнетоэлектрик) композита.

Блок регистрации активных газообразных продуктов разряда основан на базе газового хроматографа типа «Кристалл-2000М».

Определяется концентрация активных газовых продуктов, синтезируемых в плазменных каналах разряда, в зависимости от энергетических параметров микроразрядов.

Заключение

Разработанная установка дает возможность определять оптимальные режимы плазмокристаллизации и электротермополяризации композитов, а также параметры разрядов в системе диэлектрик–газ–диэлектрик, под действием которых осуществляется кристаллизация полимерных композитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Калинин Ю.Е., Пономоренко А.Т., Ситников А.В., Стогней О.В. // Физика и химия обработки металлов. 2001. № 5. С. 14–20.
2. Яфаров Р.К. Получение наноалмазных композиционных материалов в плазме микроволнового газового разряда низкого давления // ЖТФ. 2006. Том 76. В. 1. С. 42–48.
3. Нильсон Л.Е. Механические свойства полимеров и полимерных композитов. М.: Химия, 1978.
4. Берлин Ал.Ал., Тополкараев В.А., Баженев С.Л. // Сб. научных тр. Физические аспекты прогнозирования разрушения и деформирования. Л.: ФТИ, 1987.
5. Керимов М.К., Курбанов М.А., Агаев Ф.Т., Мусаев С.Н., Керимов Э.А. Пироэлектрический эффект в композитах, кристаллизованных в условиях действия плазмы электрического разряда // ФТТ. 2005. 47, 4, 686.
6. Абрамов Р.Х., Багиров М.А., Малин В.П., Осолонов В.А. О роли озона в изменении структуры полимерных материалов // ВМС, 1974. Сер. Б., 16, 8, 604.
7. Поверхности раздела в полимерных композитах / Под ред. Э. Плюдемана. Мир, М.: 1976. 299 с.
8. Керимов М.К., Керимов Э.А., Мусаева С.Н., Панич А.В., Курбанов М.А. Влияние структурных и электрофизических параметров пирофазы на пироэлектрические свойства композита полимер-пироэлектрическая керамика // ФТТ. (2007). 49. 5. 877.
9. 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 (2006). сер. Б, 48, 10, 1892.
10. Курбанов М.А., Мусаева С.Н., Керимов Э.А. Роль неупорядоченности полимерной фазы в формировании сильного локального поля и пьезоэлектрического эффекта в композите полимер-пьезокерамика // ВМС. 2004. Сер. Б, 46, 12, 2100.
11. Багиров М.А., Курбанов М.А., Шкилев А.В. Исследование электрического разряда в воздухе между электродами, покрытыми диэлектриками. ЖТФ. Т. 16. № 6. 1971. С. 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. Т. 49. № 2. С. 339–344, 1979.
13. Багиров М.А., Малин В.П., Абасов С.А. Электрическое старение полимерных диэлектриков. Баку: Азерб. гос. издательство, 1987.
14. Алескеров Ф.К., Алиев Ф.А., Кулиев М.М., Курбанов М.А., Муришудли М.М., Муришудов В.А. Криостат с программным регулятором температуры // ПТЭ. 1986. 2. С. 230.

Поступила 20.10.09

Summary

The complex installation, allowing to optimize modes of crystallization of polymer – piezoelectric ceramics composites in conditions of simultaneous influence of temperature and the plasma electric discharge arising in the air between dielectrics is created (plasma crystallization). The distinctive feature of the given installation is that it allows to investigate also a charging condition, physicomachanical, electro- and thermophysical properties of composite materials.