

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

М.А. Рамазанов^{*,**}, Х.С. Ибрагимова^{**}, С.А. Абасов^{**}

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

***Институт физики НАН Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 33, г. Баку, AZ-1143, Азербайджанская Республика
nanomaterials@bsu.az, mamed_r50@mail.ru*

Исследовано влияние структуры пьезокерамики на диэлектрические и прочностные свойства композиции на основе поливинилиденфторида. Показано, что наблюдается корреляция между электрической прочностью ϵ , $\text{tg}\delta$ и $I_{\text{гр}}$ от напряженности электрообработки. Предполагается, что корреляция между электрической и механической прочностью связана с изменением физической структуры полимерной матрицы и приграничного слоя компонентов композиций. Выявлены причины, приводящие к изменению величины заряда в зависимости от структуры наполнителя.

УДК 537.226.83

ВВЕДЕНИЕ

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 у последних появляются пьезокерамические свойства после электротермополяризации. Также известно, что электротермополяризация композиции в свою очередь меняет ее зарядовое состояние. А изменение пьезоэлектрических, прочностных и электрофизических свойств может происходить вследствие взаимодействий между фазами объемного заряда, накапливаемого в композиции в процессе электротермополяризации [4–5]. Отмечено, что предварительная электрообработка меняет прочностные свойства композиции [6–7]. Следует сказать, что интерпретация результатов эксперимента, где могут проявляться объемные и поляризационные 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, прочностные свойства композиции на основе поливинилиденфторида (ПВДФ), содержащего пьезокерамические наполнители с ромбоэдрической и тетрагональной структурами. В качестве наполнителей использовались пьезокерамические материалы ПКР5 (с ромбоэдрической структурой) и ПКР8 (с тетрагональной). 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 293К согласно [8–9]. Диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь измерялись с помощью автоматического моста Е8-4 на частоте 1 кГц, удельное сопротивление образцов – с помощью Е6-13А. Зарядовое состояние композиций изучено методом термостимулированной деполяризации (ТСД) [10–11]. Из площади ТСД рассчитана величина накопленного заряда в процессе поляризации композитов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

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 20 град/мин. Полимерные композиции обрабатывались под действием электрического поля ниже пробивного напряжения в переменном электрическом поле при различных напряженностях в течение 1 ч. Композиции подвергались электротермополяризации при температуре $T_{\text{п}} = 353$ К в течение $t_{\text{п}} = 1$ ч под действием электрического поля $E_{\text{п}} = 3 \cdot 10^6$ В/м.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены зависимости электрической и механической прочности композиции ПВДФ+30% об. ПКР5, не подвергнутых и подвергнутых действию электротермополяризации (ЭТП), от длительности обработки в электрическом поле напряженностью $10 \cdot 10^6$ В/м. Композиции были предварительно подвергнуты ЭТП под действием напряженности постоянного электрического поля $E_{\text{п}} = 3 \cdot 10^6$ В/м при температуре $T_{\text{п}} = 393$ К в течение $t_{\text{п}} = 1$ часа. Как видно из рис. 1, в случае композиции ПВДФ+ПКР8 после воздействия ЭТП наблюдается уменьшение электрической прочности E во всех значениях длительности электрообработки по сравнению с E композиции ПВДФ+ПКР5, не подвергнутой ЭТП. Известно, что зависимость электрической прочности E композиций на основе полимеров и пьезокерамик от напряженности постоянного поля $E_{\text{п}}$ после ЭТП имеет экстремальный характер, а именно: до определенного значения $E_{\text{п}}$ электрическая прочность композиций растет, после чего наблюдается ее уменьшение [12]. Не исключено, что в случае композиции ПВДФ+ПКР5 в соотношении компонентов 70+30%, по-видимому, значение $E_{\text{п}} = 3 \cdot 10^6$ В/м попадает в область $E_{\text{п}}$, где происходит уменьшение электрической прочности.

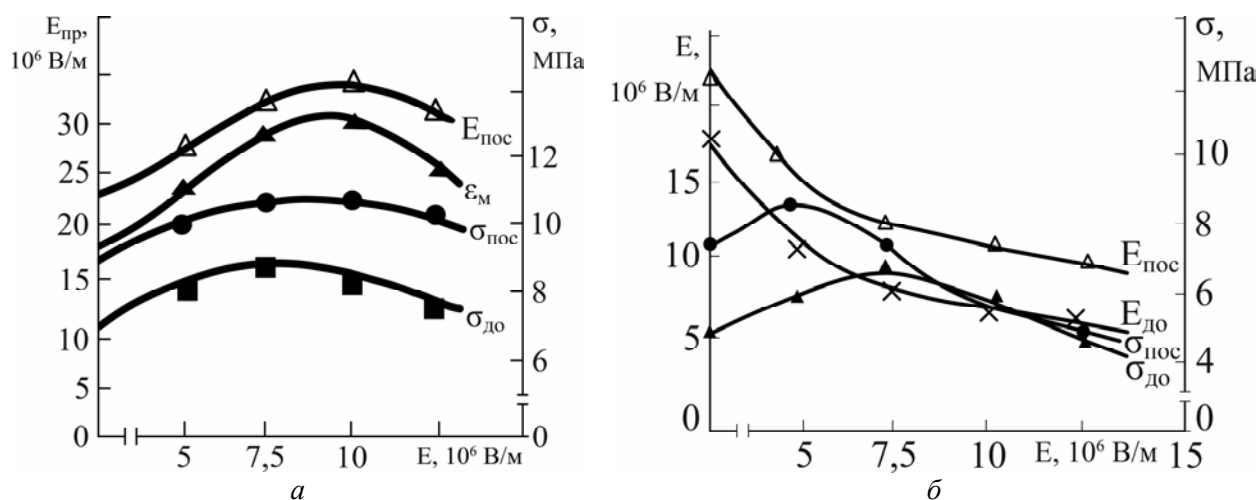


Рис. 1. Зависимость электрической (E) и механической (σ) прочности (до $E_{\text{до}}$ и после $E_{\text{пос}}$ электротермополяризации) композиций ПВДФ+30% об. ПКР5 и ПВДФ+30% ПКР8 с размерами частиц $d \leq 50$ мкм от напряженности поля электрообработки

Если сравнивать эти зависимости электрической и механической прочности композиций ПВДФ+ПКР5 и ПВДФ+ПКР8 70+30% (рис. 1), то можно увидеть различия. Видно, что электрическая прочность композиции на основе ПВДФ+ПКР5 больше, чем композиции ПВДФ+ПКР8. А также, что для композиции на основе ПВДФ+ПКР5 до напряженности $10 \cdot 10^6$ В/м наблюдается увеличение электрической прочности E , а затем – уменьшение, а для композиции ПВДФ+ПКР8 происходит только уменьшение E в зависимости от напряженности поля электрообработки.

На рис. 2 приведены зависимости диэлектрической проницаемости ϵ , тангенса угла потерь $\text{tg}\delta$ и логарифма удельного сопротивления $\text{lg}r_v$ композиций ПВДФ+30% ПКР5 и ПВДФ+30% ПКР8 от напряженности электрического поля, под действием которого осуществлялась обработка.

Из рис. 1 и 2 видно, что наблюдаемая корреляция между электрической прочностью $E_{\text{пр}}$, ϵ , $\text{tg}\delta$ и $\text{lg}r_v$ от напряженности электрообработки объясняется изменением физической структуры полимерной матрицы и приграничного слоя компонентов композиций.

Из вышеизложенного также следует, что характер изменения $E_{\text{пр}}$, ϵ , $\text{tg}\delta$ и $\text{lg}r_v$ 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 $T_{\text{п}} = 353$ К и постоянном электрическом поле $E_{\text{п}} = 3 \cdot 10^6$ В/м в течение $t_{\text{п}} = 1$ ч.

На рис. 3 показана зависимость площади кривых ТСД от напряженности электрообработки для композиций ПВДФ+30% ПКР5 и ПВДФ+30% ПКР8. Видно, что в зависимости от $E_{\text{п}}$ площадь кривых ТСД, из которых вычисляется количество зарядов, изменяется, причём до $E_{\text{п}} = 3 \cdot 10^6$ В/м количество зарядов Q увеличивается, а затем постепенно уменьшается. Эти результаты показывают, что существует определённая зависимость между величиной объёмных зарядов и значениями $E_{\text{пр}}$ и σ .

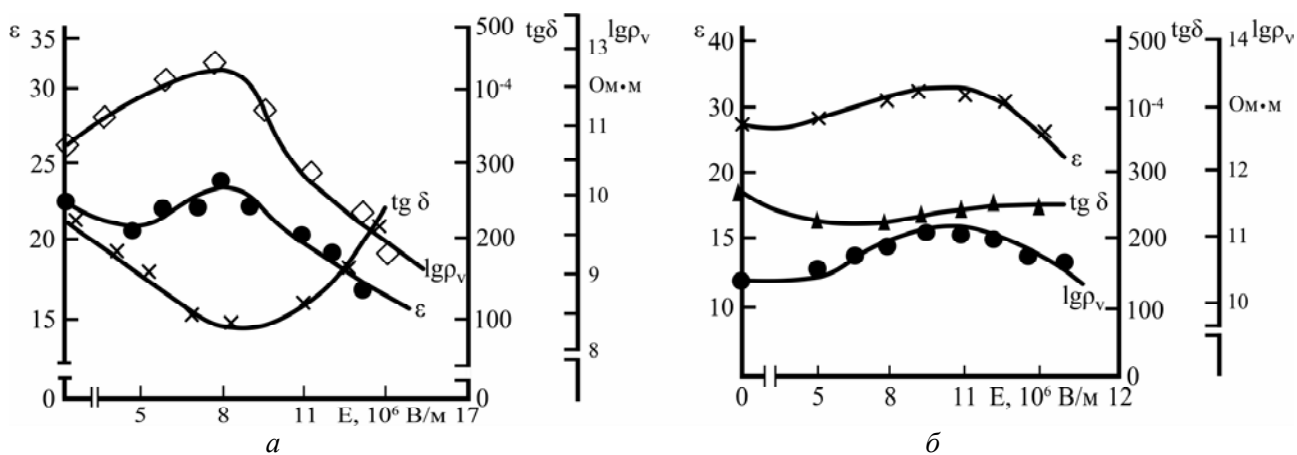


Рис. 2. Зависимости ϵ , $\text{tg}\delta$ и $\lg\rho_v$ от напряженности электрического поля композиции ПВДФ+30%об. ПКР5 с размерами частиц $d \leq 50$ мкм при комнатной температуре после электрообработки в течение часа

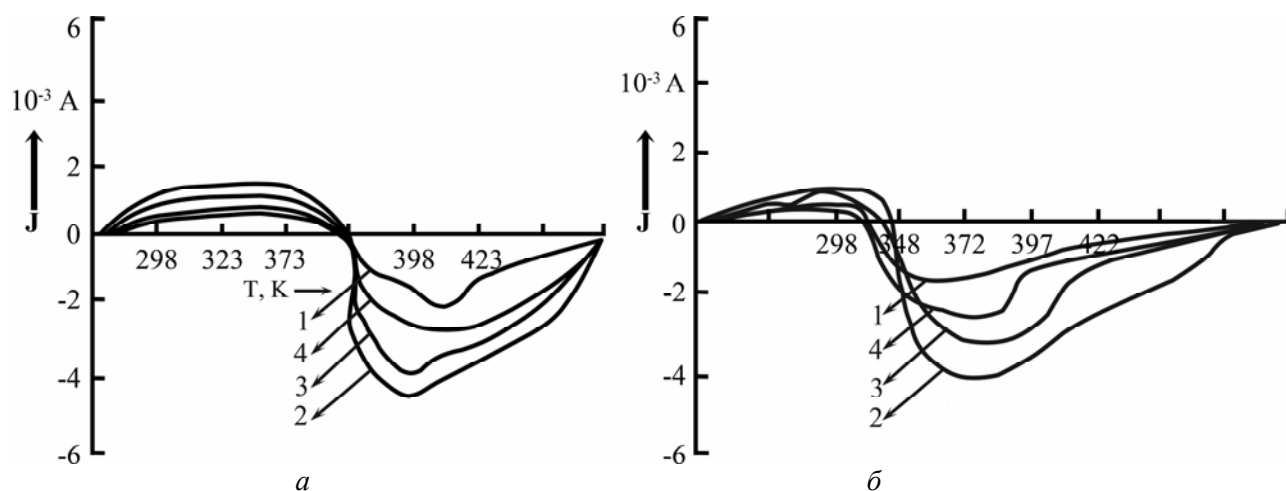


Рис. 3. Кривые тока J ТСД композиций ПВДФ+ПКР5 и ПВДФ+ПКР8 с размерами частиц $d \leq 50$ мкм, предварительно подвергнутых электрообработке при различных напряженностях поля и поляризованных при $E_n = 3 \cdot 10^6$ В/м, $T_n = 353$ К и $t_n = 1$ ч; $E_{обр.}$, В/м : 1 – 0; 2 – $6 \cdot 10^6$; 3 – $10 \cdot 10^6$; 4 – $12 \cdot 10^6$

Плотность стабилизированных зарядов в композициях в зависимости от условия поляризации и объемного содержания наполнителя изменяется в пределе от 0,02 до 0,05 Кл/м². Эти заряды в процессе поляризации могут создать сильное внутреннее поле и тем самым усилить эффективность ориентации доменов при поляризации. При выбранной полимерной матрице и условиях поляризации величина стабилизированного заряда в композициях с пьезонаполнителем ромбоэдрической структуры больше, чем тетрагональной или морфотропной структуры. Причины, приводящие к изменению величины заряда в зависимости от структуры наполнителя, могут быть следующими: во-первых, в составе использованных многокомпонентных пьезокерамик ромбоэдрической структуры существуют электроотрицательные катионы, являющиеся ловушками для инжектированных зарядов. Во-вторых, пьезокерамика с тетрагональной структурой, например ПКР8, имеет более высокую электропроводность по сравнению с керамиками ромбоэдрической структуры и композиций на их основе. В-третьих, величина реориентационной поляризации, которая обратно пропорциональна спонтанной деформации перовскитовой решетки, для керамики ромбоэдрической структуры больше, чем смешанной и тетрагональной фаз. Это способствует более эффективному накоплению зарядов на границе раздела фаз полимер-пьезокерамик и является главной причиной, способствующей большому накоплению заряда в этих композициях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шахтагинский 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), 25–27.

3. Рамазанов М.А. Пьезокомпозитный датчик токов Короткова. *Материалы Всесоюз. конф. „Актуальные проблемы получения и применения сегнето-, пьезо-, пьезоэлектриков и родственных им материалов”*. 1991, 18–19.
4. Abasov S.A., Ramazanov M.A., Mustafayev Z.E. The Mechanical and Electric Durabilities of Polymer Compositions on the Base of Polyvinylidenefluoride and Piezoceramics. *J. Fizika*. 2001, 7(4), 24–26.
5. Рамазанов М.А., Абасов С.А., Бедирханова С.Ш., Мустафаев З.Э. Влияние зарядового состояния на прочностные свойства композиции на основе полипропилена и полиэтилена. *Журнал пластические массы*. 2004, (2), 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), 87–88.
8. Багиров М.А., Малин В.П., Абасов С.А. *Воздействие электрических разрядов на полимерные диэлектрики*. Баку: Элм, 1975. 168 с.
9. Магерамов А.М. *Структурное и радиационное модифицирование электретных, пьезоэлектрических свойств полимерных композитов*. Баку: Элм, 2001. 325 с.
10. Гороховатский Ю.А. *Основы термодеполяризационного анализа*. М.: Наука, 1981. 152 с.
11. Сесслер Г. *Электреты*. М.: Мир, 1983. 488 с.
12. Рамазанов М.А., Абасов С.А., Мустафаев З.Э. Влияние электротермополяризации на прочностные свойства композиции на основе полимер-пьезоэлектрик. *Новая технология 21-го века*. 2001, (6), 26–29.

Поступила 25.07.11

Summary

The study was made on the influence of the structure of piezoelectric ceramics on dielectric and mechanical properties of compositions based on polyvinylidenefluoride. It is shown that there is a correlation between the dielectric strength, ϵ , $\text{tg}\delta$ and $\lg\rho_v$ against the strength of electric treatment. It is assumed that the correlation between the electrical and mechanical strength is due to the change in the physical structure of the polymer matrix and boundary layer components of the compositions. The reasons of a change in the charge depending on the structure of the filler were found out.
