

Изменение зарядового состояния и толщин полимерной прослойки полиэтилена с пьезокерамиками различной структуры после электрообработки

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

^аБакинский государственный университет,
ул. З. Халилова, 23, г. Баку, AZ-1148, Азербайджанская Республика
^бИнститут физики НАН Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 33, г. Баку, AZ-1143, Азербайджанская Республика,
e-mail: nanomaterials@bsu.az, e-mail: mamed_r50@mail.ru

Исследовано изменение зарядового состояния и толщины полимерной прослойки полиэтилена с пьезокерамиками различной структуры после электрообработки. Показано, что различие прочностных свойств пьезокомпозиции с различными размерами частиц в зависимости от напряженности электрообработки связано с изменением удельной поверхности полимерной прослойки. С уменьшением размера частиц пьезокерамики увеличивается доля межфазного слоя полимерной матрицы при одинаковых объемных содержаниях пьезокерамики, что приводит к усилению межфазного взаимодействия между компонентами композиции.

УДК 537.226.83

Исследование изменения электрической прочности композиций на основе полимеров и пьезокерамик под действием различных внешних факторов, в частности электрического поля, представляет научный и практический интерес, так как при эксплуатации различных устройств (датчиков, преобразователей и т.д.) с элементами из композиций полимер-пьезокерамика они подвергаются действию указанных факторов, и при этом важную роль играет электрическая прочность [1–4]. Известно, что композиция полимер-пьезокерамика обладает пьезокерамическими свойствами после электротермополяризации. Электротермополяризация композиции в свою очередь меняет ее зарядовое состояние [5–6].

В данной работе изучено влияние электрического поля на прочностные свойства, зарядовое состояние и структуру композиций на основе полиэтилена (ПЭВП), предлагается расчетная формула для средней толщины слоя в наполненных композитах, приведены кривые термостимулированной деполяризации ТСД, снятые для композиции, предварительно подвергнутой электрообработке при различных напряженностях поля, после чего поляризовались. В качестве наполнителей использовались пьезокерамические материалы ПКР5 и ПКР 8, обладающие ромбоэдрической и тетрагональной структурой соответственно. Пьезокерамики ПКР5 и ПКР8 имели состав цирконата-титаната-свинца (ЦТС). Размер частиц пьезокерамик составлял $d < 50$ мкм.

Композиции были получены методом горячего прессования механической смеси порошков пьезокерамики и полимеров при температуре плавления полимерной матрицы, под давлением 15 МПа, в течение 10 мин с последующим быстрым охлаждением со скоростью 2000 град/мин путем погружения расплава между двумя листами алюминиевой фольги в смесь льда с водой. Для осуществления электрообработки образцов композиции диаметром 40 мм и толщиной 0,2 мм они помещались между двумя электродами диаметром 30 мм, к которым прикладывалось переменное электрическое поле. Прочностные характеристики исследуемых композиций определялись при температуре 293 К согласно [3]. Зарядовое состояние композиций изучено методом термостимулированной деполяризации (ТСД) [7].

На рис. 1 показаны зависимости электрической и механической прочности, а также плотности зарядов, вычисленных по кривым ТСД, от напряженности электрообработки для композиции ПЭВП+30%ПКР5. Полимерные композиции обрабатывались под действием электрического поля (ниже пробивного напряжения) в переменном электрическом поле при различных напряженностях в течение часа. Композиции подвергнуты электротермополяризации при температуре $T = 353$ К в течение 1 ч под действием электрического поля $E = 3 \cdot 10^6$ В/м.

Из рисунка видно, что на закономерности изменения E и σ до и после электротермополяризации напряженность электрообработки не влияет, однако после электротермополяризации увеличиваются значения электрической и механической прочностей. Изменения электрической и механической

кой прочностей композиции ПЭВП+30%ПКР5 после электротермополяризации хорошо коррелируются с изменением количества плотности зарядов, вычисленных по кривым ТСД.

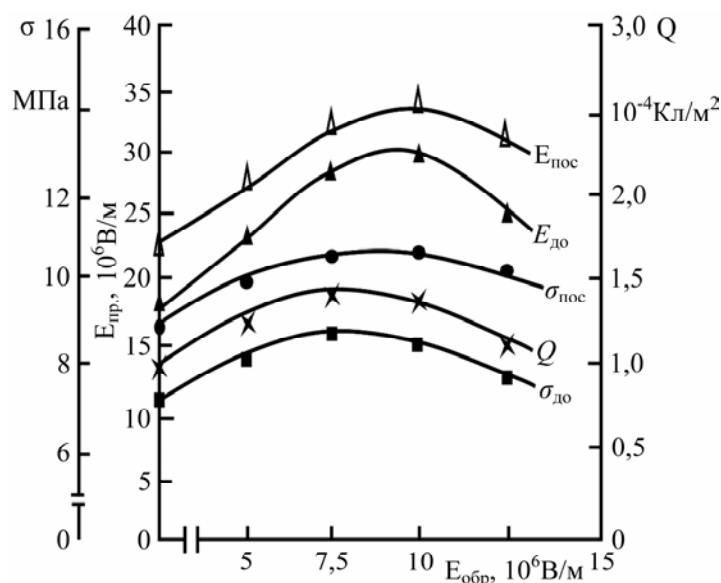


Рис. 1. Зависимость электрической $E_{пр}$ и механической прочности σ (до и после электротермополяризации), а также плотности зарядов Q композиции ПЭВП+30%об.ПКР5 с размерами частиц $d \leq 50$ мкм от напряженности поля электрообработки.

Чтобы понять, как влияет структура пьезокерамики на зарядовое состояние и межфазное взаимодействие композиции полимер-пьезоэлектрик, были проведены аналогичные эксперименты и с композициями ПЭВП+30%об.ПКР8.

На рис. 2 приведены зависимости электрической и механической прочностей (до и после ЭТП), а также плотности зарядов композиции ПЭВП+30%об.ПКР8 соответственно с размерами частиц $d \leq 50$ мкм от напряженности поля электрообработки. В случае с пьезокерамикой тетрагональной структуры ПКР8 закономерности изменения $E_{пр}$ и σ до и после электротермополяризации в зависимости от напряженности электрообработки не меняются, однако после электротермополяризации увеличиваются значения электрической и механической прочностей. Эти зависимости хорошо коррелируются с количеством плотности зарядов, вычисленной из кривых ТСД.

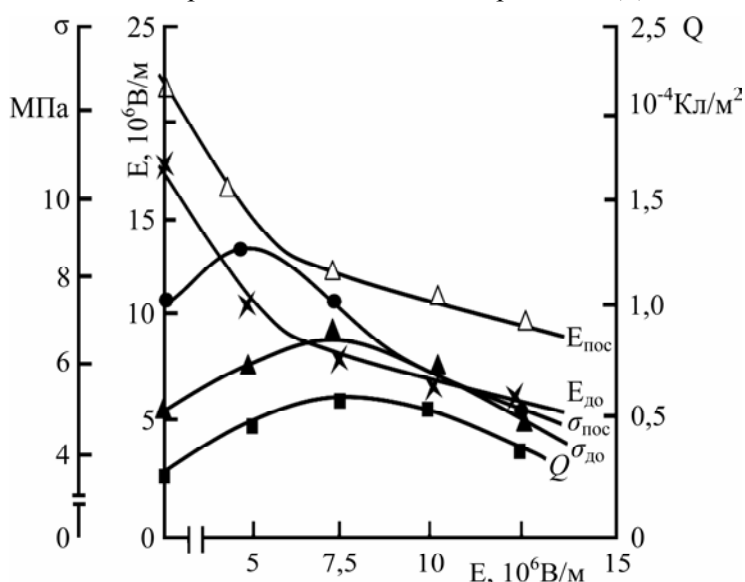


Рис. 2. Зависимость электрической $E_{пр}$ и механической σ прочностей (до и после электротермополяризации), а также плотности зарядов Q композиции ПЭВП+30%об.ПКР8 с размерами частиц $d \leq 50$ мкм от напряженности поля электрообработки.

На рис. 3 и 4 приведены кривые ТСД, снятые для композиций ПЭВП+30%об.ПКР5 и ПЭ+30%ПКР8, предварительно подвергнутых электрообработке при различных напряженностях поля, с последующей поляризацией при условиях $E_n = 3 \cdot 10^6$ В/м, $T_n = 353$ К и $t_n = 1$ ч.

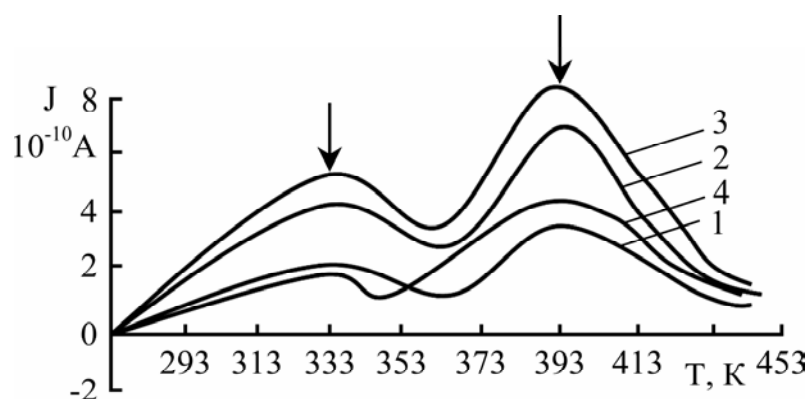


Рис. 3. Зависимости ток-температура ТСД для композиции ПЭВП+30%об.ПКР5, предварительно подвергнутой электрообработке при различных напряженностях поля ($E_{\text{п}} = 3 \cdot 10^6$ В/м; $T_{\text{п}} = 353$ К и $t_{\text{п}} = 1$ ч) $E_{\text{обр}}$, В/м: 1 – 0; 2 – $6 \cdot 10^6$; 3 – $10 \cdot 10^6$; 4 – $12 \cdot 10^6$.

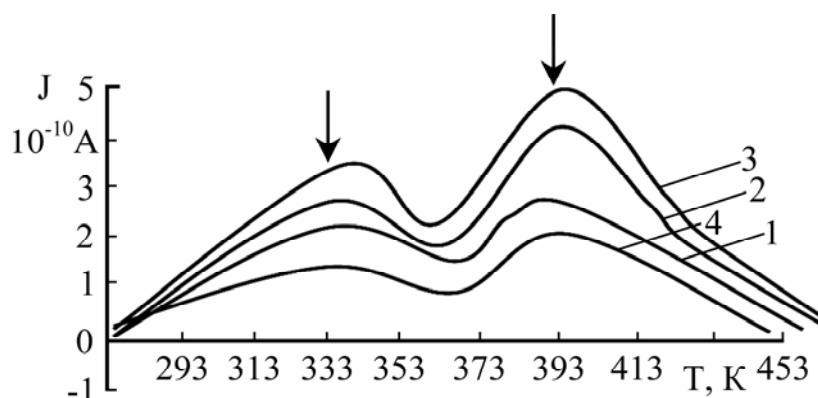


Рис. 4. Зависимости ток-температура ТСД для композиции ПЭВП+30%об.ПКР8, предварительно подвергнутой электрообработке при различных напряженностях поля ($E_{\text{п}} = 3 \cdot 10^6$ В/м; $T_{\text{п}} = 353$ К и $t_{\text{п}} = 1$ ч) $E_{\text{обр}}$, В/м: 1 – 0; 2 – $6 \cdot 10^6$; 3 – $10 \cdot 10^6$; 4 – $12 \cdot 10^6$ В/м.

Исходя из изложенного можно сказать, что увеличение электрической и механической прочности, количества поляризационных зарядов – все это связано с изменением межфазного взаимодействия компонентов композиции. Известное модифицирование структуры и вариации свойств композиционных диэлектриков на основе полимерных матриц в большей степени зависит от межфазных явлений. Межфазные явления в композиционной системе полимер-наполнитель можно разделить главным образом на адсорбцию и адгезию полимерных цепей на поверхности частиц; формирование физической и химической структуры переходных слоев на границе раздела фаз; поверхностные напряжения полимера и частицы. В работе [3] экспериментально установлено, что композиты, в которых степень взаимодействия наполнителя с полимером больше, имеют и больший пьезокоэффициент. Там также установлено, что граничные межфазные явления в порошковых композитах играют существенную роль в формировании пьезоэффекта в них. Наличие межфазного слоя на границе раздела полимер-полимер в настоящее время не подлежит сомнению. Границы поверхностной фазы точно определить нельзя, поскольку она переходит в объемную фазу непрерывно и свойства поверхностного слоя идентичны свойствам фазы лишь на бесконечном удалении от границы раздела. Поэтому толщина слоя δ отсчитывается как расстояние, на котором отклонение свойства, состава слоя или объемной фазы становится незначительным, так как меньше определенной заданной величины.

Предлагается расчетная формула для средней толщины слоя в наполненных композитах:

$$\delta = \frac{V_k}{S_{\text{уд}} G_{\text{н}}}, \quad (1)$$

где V_k – объемная доля наполнителя при максимальной упаковке; $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность наполнителя; $G_{\text{н}}$ – вес наполнителя. Согласно другой модели величина δ

$$\delta = \frac{2ne^2}{\epsilon_1 \epsilon_2 KT}, \quad (2)$$

где ε_1 и ε_2 – диэлектрические проницаемости полимера и наполнителя; n – концентрация носителей заряда; e – заряд электрона. Отметим, что иногда при исследовании некоторых свойств композиций используют понятие толщины полимерной прослойки δ между частицами наполнителя. Это определение по смыслу отличается от значений $\delta_{\text{ф}}$ – толщины межфазного слоя. Например, иногда для расчета толщины полимерной прослойки используется формула

$$\delta = \frac{2m_1}{m_2\rho \cdot S}, \quad (3)$$

где m_1 и m_2 – массовое содержание полимера и наполнителя соответственно; ρ – плотность полимера; S – удельная поверхность наполнителя.

На основе вышеизложенных формул в табл. 1 и 2 приведены результаты расчета толщины полимерной прослойки композиций в зависимости от напряженности поля электрообработки и количества накопленного заряда.

Таблица 1. Толщина полимерной прослойки для композиции ПЭВП+30%об.ПКР5

$E \cdot 10^6$, В/м	0	5	8	10
$Q \cdot 10^4$, Кл	0,187	0,39	0,31	0,2
δ , мкм	1,72	3,6	2,85	1,84

Таблица 2. Толщина полимерной прослойки для композиции ПЭВП+30%об.ПКР8

$E \cdot 10^6$, В/м	0	5	8	10
$Q \cdot 10^4$, Кл	0,35	0,29	0,165	0,19
δ , мкм	0,875	0,725	0,41	0,475

Из этих таблиц видно, что толщина полимерной прослойки для композиции ПЭВП+30%об.ПКР5 больше, чем для композиции ПЭВП+30%об.ПКР8.

Причины, приводящие к изменению величины заряда в зависимости от структуры наполнителя, могут быть следующими: во-первых, в составе использованных многокомпонентных пьезокерамик ромбоэдрической структуры, например ПКР5, существуют электроотрицательные катионы, являющиеся ловушками для инжектированных зарядов. Во-вторых, пьезокерамика с тетрагональной структурой, например ПКР8, и композиции на основе ПКР8 имеют более высокую электропроводимость по сравнению с керамиками ПКР5 и композиций на их основе, различных носителей заряда сравнительно высокой концентрации. В-третьих, величина реориентационной поляризации, которая обратно пропорциональна спонтанной деформации перовскитовой решетки, для керамики ромбоэдрической структуры больше, чем смешанной и тетрагональной фазы. Это способствует более эффективному накоплению зарядов на границе раздела фаз полимер-пьезокерамик и является, по нашему мнению, главной причиной, способствующей большому накоплению заряда в этих композициях. Итак, различие прочностных свойств пьезокомпозиции с различными размерами частиц в зависимости от напряженности электрообработки связано с изменением удельной поверхности полимерной прослойки. С уменьшением размера частиц пьезокерамики увеличивается доля межфазного слоя полимерной матрицы при одинаковых объемных содержаниях пьезокерамики, что приводит к росту межфазного взаимодействия между компонентами композиции, то есть формируется более плотная упаковка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ramazanov M.A., Panakhova Z.G. Piezocomposite Sensor for Registration Artery Pulse Wave. *Instruments and Experimental Techniques*. 1997, **40**(5), 708–709.
2. Ibragimova H.S., Ramazanov M.A., Abasov S.A. Changes of Durable Properties and Physical Structure of Polymer and Composites on its Basis Caused by Electrical Treatment. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. Rapid Communications*. 2008, **2**(9), 54–57.
3. Ramazanov M.A., Gasanov A.M., Ibragimova Kh.S., Abasov S.A. Influence of Preliminary Electroprocessing on the Charge State and the Strength Properties of a Composite Material Based on PE and Piezoceramics. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2005, **41**(4), 62–66.
4. Abasov S.A., Ramazanov M.A., Ibragimova Kh.S. 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 processing of materials*. 2003, (5), 87–88.
5. Ramazanov M.A., Mustafaev Z.E. The Role of Cyclic Electric-thermal Polarization in Formation of Piezoelectric and Electrophysical Properties of Compositions Based on Polyvinylidene Fluoride and PKR3M Piezoceramics. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2007, **43**(6), 490–494.

6. Магеррамов А.М. *Структурные и радиационные модифицирования электретных, пьезоэлектрических свойств полимерных композитов*. Баку: ЭЛМ, 2001. 325 с.
7. Гороховатский Ю.А. *Основы термодеполяризационного анализа*. М.: Наука, 1981. 152 с.

Поступила 24.10.11

Summary

The change of the charge state and thickness of the polymer layer in polyethylene with piezoceramic of different structure after electric treatment has been investigated. It is shown that difference in strength properties of piezocomposition with various sizes of particles, as a function of the strength of electric treatment, is related to the change in the specific surface of the polymeric layer. There is an increase of the fraction of the interphase layer of the polymer matrix, at the same volume percentage of piezoceramics, with the decrease in sizes of piezoceramics particles. It leads to an increase in the interphase interaction between components of the composition.
