

УДК. 621.319.

**ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ  
КОМПОЗИЦИОННЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ****МАМЕДОВ А.И.***Институт физики НАН Азербайджана*

Прогресс в развитии преобразовательной техники энергетики непосредственно связан с разработкой и созданием нового поколения активных материалов с высокими электрофизическими параметрами. Среди таких материалов важное место занимают диспергированные или наполненные различными полупроводниками и сегнетоактивными твердыми растворами полимеры. К ним относятся системы полимер-пьезоэлектрик (композит), обладающие высокими пьезоэлектрическими, электретными и физико-механическими свойствами. При подборе отдельных компонентов композиции исходили, в основном, из значений диэлектрической проницаемости, пьезоэлектрических коэффициентов полимерной матрицы и пьезочастицы. Но до сих пор мало исследований посвящено установлению связей, как качественных, так и количественных, между пьезоэлектрическими свойствами композитов и остаточной реориентационной поляризацией  $P_r$ , степенью доменных переориентаций, отличных от  $180^\circ$ -ных, совершенных в процессе поляризации, числа  $N$  возможных направлений вектора спонтанной поляризации, объемной проводимостью сегнетоэлектрического наполнителя, а также надмолекулярной структурой, электрофизической характеристикой полимерной матрицы. К тому же предварительные исследования показали, что существует заметное расхождение между величинами пьезоэлектрических характеристик композитов, полученных экспериментально, и теоретически рассчитанных [1-4]. В данной работе приводятся результаты исследований по влиянию режимов поляризации на пьезоэлектрические свойства композитов, содержащих пьезокерамики различных структур. В соответствии с общей целью решались следующие основные задачи:

1. Исследована роль поляризационных процессов, имеющих место при термоэлектретировании, в формировании пьезоэлектрического эффекта в композитах на основе пьезокерамик различных структур.

2. Изучена закономерность изменения пьезокоэффициентов (пьезомодуля  $d_{ij}$  и пьезочувствительности  $g_{ij}$ ) композитов в зависимости от объемного содержания ( $\Phi$ ), параметра  $d_{ij}/\epsilon$  пьезочастиц и условий поляризации.

Методики получения, выбор компонентов, поляризация и измерения параметров в процессе получения любых композитов, в частности, полимерных, включает по меньшей мере три этапа: 1 – подготовка и выбор исходных компонентов; 2 – смешивание компонентов; 3 – получение на основе смеси экстраузурованием, химическим осаждением или горячим прессованием композитного материала. Выбор компонентов композиции и технология получения конечного композиционного материала диктуется комплексом свойств, которыми должен обладать активный материал.

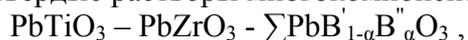
В настоящее время большое внимание уделяется разработкам гибких, механически и электрически прочных, беспористых композитов на основе системы полимер-пьезоэлектрик. Именно эти физико-механические свойства активных композитов делают их более актуальными и позволяют изготавливать на их основе преобразователи с различными размерами и конфигурациями. Поэтому к полимерным матрицам при разработке пьезоэлектрических композитов предъявляются определенные требования, а именно: легкая перерабатываемость, высокая пластичность, механическая и

электрическая прочность, повышенная диэлектрическая проницаемость и определенная проводимость.

Анализ физико-механических свойств полимеров показал, что вышеуказанным требованиям в наиболее полной форме отвечают термопластичные полиолефины и фторуглеродистые полимеры [5]. Отметим, что выбор матрицы зависит и от области применения активного элемента. В нашем случае, т.е. для пьезоэлектрических композитов, определяющим фактором при выборе матрицы является высокая диэлектрическая проницаемость и низкая электрическая проводимость. Существование в полимере достаточно глубоких центров локализации зарядов также является одним из определяющих факторов при разработке пьезоэлектрических композитов. Кроме вышеуказанного, отметим, что производство термопластических полимеров хорошо освоено отечественной промышленностью, что также является определяющим фактором с экономической точки зрения при разработке преобразователей на их основе. Указанные полимеры отличаются своими физико-механическими, электрическими и диэлектрическими свойствами, а также структурой. Так например, полиэтилен (ПЭ) и полипропилен (ПП) - неполярные полимеры с низким значением диэлектрической проницаемости и высоким  $\rho_v$ , а поливинилиденфторид (ПВДФ)- полярный полимер с высоким значением диэлектрической проницаемости, но относительно низким  $\rho_v$ . Кроме того, сами фторсодержащие полимеры обладают неплохими пьезоэлектрическими свойствами. Путем изменения изотермических режимов прессования и температуровременных условий кристаллизации можно легко варьировать надмолекулярной структурой указанных полимеров, что весьма важно при получении высокоэффективных композиционных преобразователей.

Требования к активным наполнителям дифференцируются эффектом, ожидаемым от композиционного материала. Для пьезоэлектрических композиций в качестве наполнителя используются наиболее эффективные сегнетопьезоэлектрики различной структуры. Работы последнего тридцатилетия в области исследования пьезокерамических материалов привели к созданию четырех основных групп материалов: на основе титаната бария, цирконата титаната свинца, ниобата свинца и ниобата натрия-калия. Однако, наиболее широкое применение получили материалы на основе ЦТС, что объясняется высокими пьезоэлектрическими параметрами этих материалов. Затем на основе ЦТС путем введения тройных оксидов получены более эффективные пьезоэлектрические материалы [6]. В этой связи нами в качестве наполнителей, в основном, использованы ЦТС и многокомпонентные пьезокерамические материалы на его основе.

Как будет показано ниже, композиционные материалы, полученные на основе различных полимерных диэлектриков и многокомпонентных материалов, оказались более эффективными и обладающими высокими пьезоэлектрическими свойствами по сравнению с композициями, имеющими наполнители из двухкомпонентных ЦТС. Морфотропная область при этом рассматривается как важный ориентир при выборе наполнителей, делящих системы на области ромбоэдрической ( $P_3$ ) и тетрагональной ( $T$ ) фаз. Таким образом, использованные нами основные пьезокерамические материалы представляют собой твердые растворы многокомпонентных систем типа



где  $n=2,3$ , которые, в зависимости от положения относительно морфотропной области, обладают различной симметрией, пьезо- и пирозлектрическими характеристиками, диэлектрическими свойствами. В качестве активных наполнителей использованы материалы с шифром ПКР, которые разработаны и изготовлены в НИИ физики Ростовского Государственного университета по технологии горячего прессования [6].

Следующей технологической операцией является механическое смешивание подготовленных порошкообразных термопластических полимеров с порошкообразными неорганическими наполнителями. Технология такого смешивания

хорошо известна: она включает стадию предварительного сухого смешивания порошкообразного полимера с наполнителем и стадию гомогенизации в расплаве [7].

Методика получения композиционного материала заключалась в следующем: из порошковых полимеров и наполнителей в механическом смесителе получают однородную смесь; из нее холодным прессованием получают таблетки; таблетки некоторое время выдерживаются при температуре плавления под небольшим давлением, при этой же температуре медленно поднимается давление до  $P_{np}=30$  МПа, при котором образец выдерживается в течение  $t_{np}=10$  мин; затем давление снимается и образец быстро охлаждается в воде или медленно охлаждается под давлением. Заключительным этапом процесса создания пьезоэлемента из полимерных диэлектриков и их композиций является поляризация. В данной работе использована, в основном, электротермополяризация [8]. Сначала температуру полимерного образца повышают от комнатной до некоторого значения, причем значение температуры выбирают больше, чем температура стеклования  $T_c$  и заметно ниже точки плавления  $T_{пл}$  полимера. Затем прикладывают постоянное электрическое поле такой величины, чтобы возникающее внутри образца поле достигало значений в сотни кВ/см. Далее образцы выдерживают в этом поле в течение времени поляризации  $t_n$ , после чего, не выключая поле, образец охлаждают снова до комнатной температуры  $T_k$ . После этого поляризующее напряжение отключают.

Сущность методов измерения пьезомодулей при сжатии  $d_{33}$  и растяжении  $d_{31}$  состоит в измерении разности потенциалов, возникающих на противоположных сторонах активного диэлектрика при его механическом деформировании [6].

Ниже рассматривается изменение пьезоэлектрических свойств композитов на основе полиолефинов и сегнетоэлектриков с различной структурой в зависимости от напряженности электрического поля ( $E_n$ ) и температуры ( $T_n$ ) поляризации. На рис.1 и 2 показаны типичные зависимости пьезомодуля и пьезочувствительности композита на основе полипропилена и 50% об. сегнетокерамики от напряженности поля и температуры поляризации соответственно.

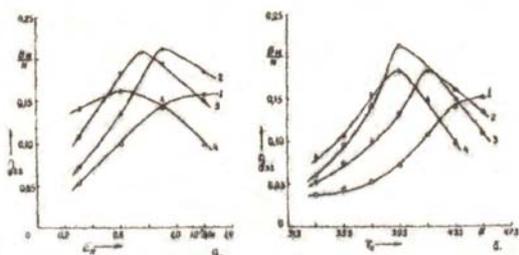


Рис.1. а)  $d_{33}=f(E_n)$  ПП+ПКР-7М:  
1- $T_n=373$ К,2-393К, 3-413К,4-433К;  
б)  $d_{33}=f(T_n)$ :1- $E_n=0,3 \cdot 10^7$ В/м,2- $0,6 \cdot 10^7$ ,  
3- $0,9 \cdot 10^7$ ,4- $1,2 \cdot 10^7$ .

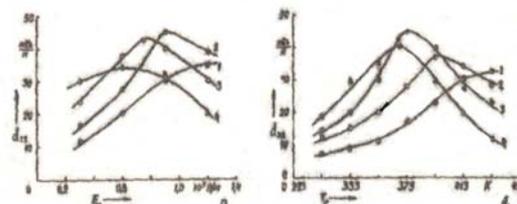


Рис.2. а)  $g_{33}=f(E_n)$  ПП+ПКР-7М:  
1- $T_n=373$ К,2-393К,3-413К,4-433;  
б)  $g_{33}=f(T_n)$ :1- $E_n=0,3 \cdot 10^7$ В/м,2- $0,6 \cdot 10^7$ ,  
3- $0,9 \cdot 10^7$ ,4- $1,2 \cdot 10^7$ .

Из рисунков видно, что при всех  $T_n$  зависимости  $d_{33}$  и  $g_{33}$  композита ПП+ПКР-7М от  $E_n$  выражаются, в основном кривыми с максимумами. Значение  $E_n$ , при котором  $d_{33}$  и  $g_{33}$  композита достигают максимума, зависит от структуры пьезокерамики и температуры поляризации. С увеличением  $T_n$  напряженность поля, при которой наблюдается максимум  $d_{33}$  и  $g_{33}$ , уменьшается. Зависимости  $d_{33} = f(T_n)$  и  $g_{33} = f(T_n)$  композита также имеют экстремальный характер, причем максимум этих зависимостей с увеличением  $E_n$  сдвигается в сторону низких температур.

Пьезокерамики ПКР-7М, ПКР-12, ПКР-8 и ПКР-26 являются сегнето-жесткими пьезоматериалами с тетрагональной структурой, причем их сегнетожесткость растет с уменьшением величины диэлектрической проницаемости [9]. Пьезокерамики ПКР-12,

ПКР-8 и ПКР-26 обладают относительно низкими пьезомодулем, диэлектрическими и механическими потерями по сравнению с ПКР-7М. ПКР-26 располагается далеко от морфотропной области в тетрагональной фазе и имеет высокую температуру Кюри и достаточно высокие пьезоэлектрические параметры при низкой диэлектрической проницаемости. В таблицах 1 и 2 сопоставлены результаты исследований пьезоэлектрических свойств композитов на основе полипропилена, диспергированного пьезокерамиками ПКР-12, ПКР-8 и ПКР-26, в зависимости от температуры поляризации, при  $E_n = \text{const}$  и напряженности электрического поля поляризации при  $T_n = \text{const}$ . Характеристики композитов и пьезокерамик в зависимости от  $E_n$  и  $T_n$ . Таблица 1.

Характеристики композиций и пьезокерамик		$d_{33}$ пКл/Н	$g_{33}$ В.м/Н	$\epsilon_k$	$d_{33}^k$ пКл/Н	$d_{33}^k/\epsilon_k$ В.м/Н
ПП+50%об.ПКР-7М, $T_n=393\text{К}$	$E_n=3$ МВ/м	16,5	0,072	5000	760	0,0108
	$E_n=6$ МВ/м	23	0,135	-	-	-
	$E_n=12$ МВ/м	40	0,157	-	-	-
	$E_n=9$ МВ/м	45	0,212	-	-	-
ПП+50%об.ПКР-12, $T_n=393\text{К}$	$E_n=3$ МВ/м	28	0,138	2000	415	0,0235
	$E_n=5$ МВ/м	33,8	0,166	-	-	-
	$E_n=7$ МВ/м	38	0,193	-	-	-
	$E_n=9$ МВ/м	31,6	0,155	-	-	-
ПП+50%об.ПКР-8, $T_n=393\text{К}$	$E_n=3$ МВ/м	27,6	0,112	1400	290	0,0238
	$E_n=6$ МВ/м	32	0,139	-	-	-
	$E_n=9$ МВ/м	60	0,282	-	-	-
	$E_n=12$ МВ/м	38	0,165	-	-	-
ПП+50%об.ПКР-26, $T_n=393\text{К}$	$E_n=3$ МВ/м	28	0,147	455	75	0,0175
	$E_n=6$ МВ/м	48	0,252	-	-	-
	$E_n=9$ МВ/м	38	0,195	-	-	-
	$E_n=12$ МВ/м	25	0,085	-	-	-

Характеристики композитов и пьезокерамик в зависимости от  $T_n$  и  $E_n$ . Таблица 2.

Характеристики композиций и пьезокерамик		$d_{33}$ пКл/Н	$g_{33}$ В.м/Н	$\epsilon_k$	$d_{33}^k$ пКл/Н	$d_{33}^k/\epsilon_k$ В.м/Н
ПП+50%об.ПКР-7М, $E_n=9$ МВ/м	$T_n=353\text{К}$	20	0,096	5000	760	0,0108
	$T_n=373\text{К}$	30	0,142	-	-	-
	$T_n=393\text{К}$	45	0,212	-	-	-
	$T_n=413\text{К}$	40	0,196	-	-	-
ПП+50%об.ПКР-12, $E_n=3$ МВ/м	$T_n=353\text{К}$	25,4	0,131	2000	415	0,0235
	$T_n=373\text{К}$	36,7	0,184	-	-	-
	$T_n=393\text{К}$	28	0,138	-	-	-
	$T_n=413\text{К}$	22	0,095	-	-	-
ПП+50%об.ПКР-8, $E_n=9$ МВ/м	$T_n=353\text{К}$	36	0,163	1400	290	0,0238
	$T_n=373\text{К}$	47	0,218	-	-	-
	$T_n=393\text{К}$	60	0,282	-	-	-
	$T_n=413\text{К}$	45,7	0,220	-	-	-
ПП+50%об.ПКР-26, $E_n=6$ МВ/м	$T_n=353\text{К}$	31	0,107	455	75	0,0175
	$T_n=373\text{К}$	42,3	0,204	-	-	-
	$T_n=393\text{К}$	48	0,352	-	-	-
	$T_n=413\text{К}$	41	0,136	-	-	-

Видно, что при прочих равных условиях поляризации не наблюдается прямая пропорциональность между параметрами ( $d_{33}^k$ ,  $d_{33}^k/\epsilon_k$ ) сегнеточастицы и пьезоэлектрическими свойствами композитов. Среди указанных композитов более эффективным является композиция ПП+ПКР-8. В то же время, хотя пьезочувствительность керамик ПКР-12 и ПКР-26 приблизительно в два раза больше аналогичного параметра керамики ПКР-7М, пьезокомпозиты на их основе имеют практически одинаковый пьезомодуль.

Перейдем к обсуждению результатов исследования пьезоэлектрических свойств композитов на основе полиолефинов в случае диспергирования их сегнетокерамикой ромбоэдрической структуры с различными  $d_{33}^k$ ,  $\epsilon_k$  и  $d_{33}^k/\epsilon_k$  (таблицы 3 и 4). В качестве сегнетокерамики использованы многокомпонентные системы на основе ЦТС типа ПКР-1, ПКР-3М, ПКР-5 и ПКР-11. Среди них большим пьезомодулем и пьезочувствительностью обладает ПКР-1. Она отличается повышенной чувствительностью к механическому напряжению, располагается вблизи морфотропной области ромбоэдрической фазы, в которой параметр  $g_{ij}$  проходит через максимальные значения. ПКР-3М и ПКР-5 немного сдвинуты от морфотропной границы и принадлежат к области ромбоэдрической фазы. Они имеют относительно низкую диэлектрическую проницаемость и также характеризуются высокой пьезочувствительностью. ПКР-11 находится в дальней ромбоэдрической фазе, обладает небольшим пьезомодулем, и, несмотря на низкую диэлектрическую проницаемость, ее пьезочувствительность самая низкая.

Характеристики композитов и пьезокерамик в зависимости от  $T_n$  и  $E_n$ .  
Таблица 3.

Характеристики композиций и пьезокерамик		$d_{33}$ пКл/Н	$g_{33}$ В.м/Н	$\epsilon_k$	$d_{33}^k$ пКл/Н	$d_{33}^k/\epsilon_k$ В.м/Н
ПП+50%об.ПКР-1, $E_n=3,5$ МВ/м	$T_n=373$ К	56	0,225	700	236	0,038
	$T_n=393$ К	78	0,38	-	-	-
	$T_n=413$ К	92	0,41	-	-	-
	$T_n=433$ К	66	0,294	-	-	-
ПП+50%об.ПКР-3М, $E_n= 3$ МВ/м	$T_n=353$ К	45	0,15	400	99	0,028
	$T_n=393$ К	120	0,339	-	-	-
	$T_n=413$ К	92	0,25	-	-	-
	$T_n=422$ К	54	0,17	-	-	-
ПП+50%об.ПКР-5, $E_n= 9$ МВ/м	$T_n=333$ К	52	0,258	390	110	0,032
	$T_n=353$ К	61	0,428	-	-	-
	$T_n=373$ К	72,3	0,374	-	-	-
	$T_n=393$ К	56,1	0,348	-	-	-
ПП+50%об.ПКР-11, $E_n= 6$ МВ/м	$T_n=333$ К	15	0,056	290	60	0,023
	$T_n=353$ К	36,5	0,147	-	-	-
	$T_n=373$ К	33	0,120	-	-	-
	$T_n=393$ К	31	0,150	-	-	-

Характеристики композитов и пьезокерамик в зависимости от  $E_n$  и  $T_n$ .

Таблица 4.

Характеристики композиций и пьезокерамик		$d_{33}$ пКл/Н	$g_{33}$ В.м/Н	$\epsilon_k$	$d_{33}^k$ пКл/Н	$d_{33}^k/\epsilon_k$ В.м/Н
ПП+50%об.ПКР-1, $T_n=393K$	$E_n=1,5$ МВ/м	40	0,113	700	236	0,038
	$E_n=3,5$ МВ/м	78	0,33	-	-	-
	$E_n=5$ МВ/м	96	0,423	-	-	-
	$E_n=7$ МВ/м	64	0,282	-	-	-
ПП+50%об.ПКР-3М, $T_n=393K$	$E_n=1$ МВ/м	28	0,086	400	99	0,028
	$E_n=2$ МВ/м	59	0,17	-	-	-
	$E_n=3$ МВ/м	120	0,339	-	-	-
	$E_n=5$ МВ/м	74	0,213	-	-	-
ПП+50%об.ПКР-8, $T_n=393K$	$E_n=1,5$ МВ/м	38,5	0,245	390	110	0,032
	$E_n=3$ МВ/м	53,6	0,33	-	-	-
	$E_n=4,5$ МВ/м	72,3	0,374	-	-	-
	$E_n=6$ МВ/м	50,8	0,27	-	-	-
ПП+50%об.ПКР-11, $T_n=393K$	$E_n=3$ МВ/м	20	0,097	290	60	0,023
	$E_n=5$ МВ/м	28,3	0,137	-	-	-
	$E_n=6$ МВ/м	31	0,15	-	-	-
	$E_n=7$ МВ/м	23,3	0,11	-	-	-

1. Шахтактинский М.Г., Гусейнов Б.А., Рамазанов М.А., и др. Полимерная композиция с высокими значениями пьезокоэффициента и пьезочувствительности. – ВМС КС, 1987, №1, С.3-5.
2. Курбанов М.А., Шахтактинский М.Г., Мамедов А.И. и др. Аномальный пьезоэлектрический эффект в полимер-пьезоэлектрических композиционных системах.- Физика, НАН Азербайджана, 1996, Т.2, №2, С.40-42.
3. Курбанов М.А., Шахтактинский М.Г., Мамедов А.И., и др. Электронные и молекулярные процессы на границе фаз и их влияние на пьезоэлектрические свойства полимер-пьезоэлектрических композитов. – Физика, НАН Азербайджана, 1997, Т.3, №3, С.23-26.
4. Курбанов М.А., Мамедов А.И., Гасанов А.Ш., и др. Влияние обработки полимерной матрицы на пироэлектрические свойства композитов полимер-пьезоэлектрик. – I Международ. конф. “Исследование и проблемы физики в энергетической инженерии”, 23-25 апр.2002, Баку, Азербайджан, ИФ НАН, С.411-415.
5. Энциклопедия полимеров. Москва, Советская энциклопедия, том1-3,1972.
6. Фесенко Е.Г., Данцигер А.Я., Бородин В.З., Турик А.В. Поляризация пьезокерамики. Издательство РГУ, Ростов-на-Дону, , 1968, 133с.
7. Вольфсон С.А. Композиционные материалы сегодня и завтра. М. Знание, сер. Химия, 1982,№1,60с.
8. Лайнс М., Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М., Мир, 1981, 698с.
9. Фесенко Е.Г.,Данцигер А.Я.,Разумовская О.Н. Новые пьезокерамические материалы. Ростов-на-Дону, РГУ,1983,154с.

## **POLİMER KOMPOZİT DİELEKTRİKLƏRİN ELEKTROFİZİKİ XASSƏLƏRİ**

**MƏMMƏDOV Ə.İ.**

İşdə poliolefinlər əsasında kompozitlərin pyezoelektrik xassələrinin və keşidli struktura malik seqnetoelektriklərin elektrik sahəsinin qiymətlərindən və temperatur polarizasiyasından asılılığın tədqiqinin nəticələri verilmişdir. Pyezodoldurucuların əsas parametrləri və kompozitlərdə yüksək pyezoelektrik effektinin formalaşmasına cavabdeh olan sərhəd polarizasiya proseslər tapılmışdır.

## **PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITE DIELECTRICS**

**MAMMADOV A.I.**

The paper deals with investigation results of piezoelectric properties composites on the base of polyolefins and ferroelectrics with the different structure depending on electric field strength and the polarization temperature. Piezoelectric basic parameters of piezofillers and boundary polarization processes are determined which are responsible for the large piezoelectric effect formation in composites.