

**ЭЛЕКТРЕТНЫЙ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТЫ В КОМПОЗИТАХ  
ПОЛИМЕР -ПЬЕЗОЭЛЕКТРИК, КРИСТАЛЛИЗОВАННЫХ В УСЛОВИЯХ  
ДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА**

**М.К.КЕРИМОВ, М.А.КУРБАНОВ\*, А.О.ОРУДЖЕВ, Г.Г.АЛИЕВ\*, И.Н.ОРУДЖЕВ**

*Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана*

*AZ 1143, г.Баку, пр. Г.Джавида 31а*

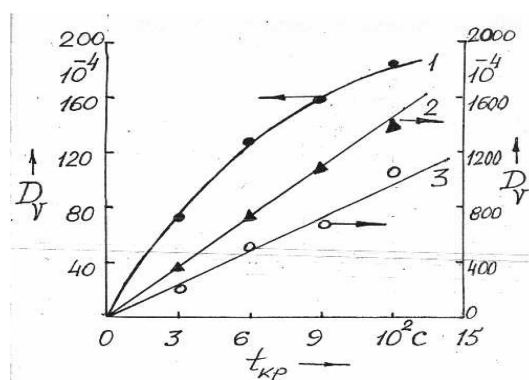
*\*Институт Физики НАН Азербайджана*

*AZ 1143, Баку, пр. Г.Джавида, 33*

Рассматривается влияние электротерморазрядовой кристаллизации полимерной фазы композита полимер – пьезоэлектрик на его структуру, электретные и пьезоэлектрические свойства. Показано, что увеличение гетерогенности структуры полимерной фазы при электротерморазрядовой кристаллизации приводит к заметному улучшению электретных и пьезоэлектрических свойств.

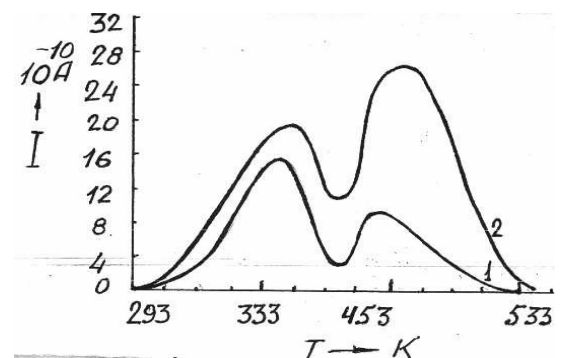
При рассмотрении энергетического спектра полимерного диэлектрика необходимо учитывать беспорядок внутренней структуры полимера и вероятность возникновения случайного потенциала в его объеме [1-5]. Беспорядок (неупорядоченность) физико-химических структур и связанные с ним изменения в энергетическом спектре и их последствия, проявляющиеся в ухудшении электрофизических свойств и приобретении новых свойств полимеров являются объектами исследования электрофизики полимерных диэлектриков и активных композитов на их основе [1,2,4]. Именно неупорядоченность будет определять структуру распределения локальных уровней по энергиям в квазизапрещенной зоне, энергию активации электропроводности, и следовательно, переноса носителей заряда в объеме полимера [1,2,7,8].

Впервые нами предлагается новый технологический метод вариации гетерогенности структур полимеров и их композитов, заключающийся в кристаллизации, начинающейся с температурой плавления в условиях одновременного действия электрического разряда - электротерморазрядовая кристаллизация. Рассматривается также влияние электротерморазрядной кристаллизации на электретные и пьезоэлектрические свойства полимерных композитов.



**Рис.1.**

Изменение оптической плотности полос, появившихся в ИК спектре ПЭВП+5%ЦТС-19 при электротерморазрядной кристаллизации.

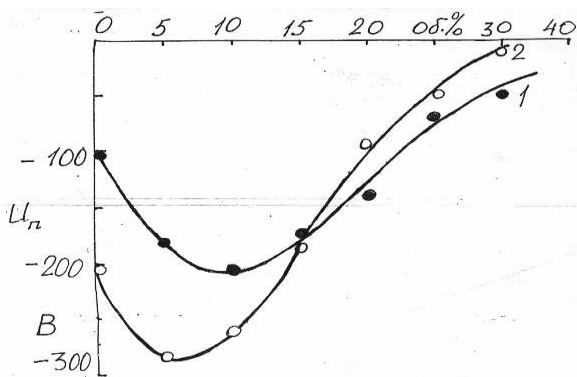


**Рис.2.**

ТСД композита ПЭВП+ЦТС-19: 1 – термокристаллизованный, 2- электротерморазрядовой кристаллизации.

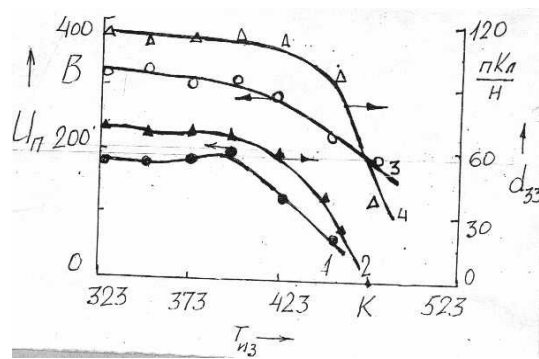
На Рис.1 приведены изменения оптической плотности полос, появляющиеся в ИК спектре полимерной матрицы композита ПЭВП+5%ЦТС в процессе ее кристаллизации при

одновременном воздействии электрического разряда. Полученные результаты показывают, что даже за очень короткое время электроразрядной кристаллизации структура полимерной матрицы подвергается интенсивному изменению, то есть растет неупорядоченность (гетерогенность) полимерной фазы. На Рис.2 приведены ТСД композита ПЭВП +ЦТС–19 для двух случаев: композитов, закристаллизованных при вариации только температурно – временного режима, а затем поляризованных под действием постоянного поля  $E_{п}=2,5 \cdot 10^6 \text{ В/м}$  и температуры  $T_{п}=393\text{К}$ ; композитов, закристаллизованных при одновременном воздействии электрического разряда, температуры, разрядного излучения, а затем поляризованных под действием постоянного поля  $E_{п}=2,5 \cdot 10^6 \text{ В/м}$  и температуры  $T_{п}=393\text{К}$ . Видно, что при одинаковых условиях поляризации величина деполяризованного тока по всему спектру ТСД для композита, кристаллизованного под действием электрического разряда и температуры (электротерморазрядовая кристаллизация), заметно больше, чем для термокристаллизованных композитов. Способность к обильному накоплению зарядов у электротерморазрядовой кристаллизованной композиции приводит к формированию в них высокого электретного (Рис.3) и пьезоэлектрического (Рис.4) состояний. Расширяется и температурный интервал стабильности пьезомодуля и электретной разности потенциалов у этих композитов.



**Рис.3.**

Зависимость электретной разности потенциала композита на основе галлогенносодержащего полимера (ф-42) и ЦТС-19 от объемного содержания пьезофазы ЦТС-19: 1 – термокристаллизация; 2 - электротерморазрядовая кристаллизация;  $E_{п}=8 \cdot 10^6 \text{ В/м}$ ,  $T_{п}=420\text{К}$ ,  $t_{п}=0,5 \text{ час}$ .

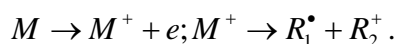


**Рис.4.**

Зависимость электретной разности потенциалов (кривые 1,3)  $U_n$  и пьезомодуля (кривые 2,4)  $d_{33}$  композита ПЭВП+ЦТС, от температуры измерения:  
 1-ПЭВП+5%ЦТС-19 термокристаллизованный,  
 2-ЭВП+60%обЦТС-19 термокристаллизованный,  
 3-ПЭВП+5%обЦТС-19 электротерморазрядовая кристаллизация,  
 4-ПЭВП+60%обЦТС-19 электроразрядовая кристаллизации,  
 $E_{п}=3,5 \cdot 10^6 \text{ В/м}$ ,  $T_{п}=403\text{К}$ ,  $t_{п}=0,5 \text{ час}$ .

Композитные электреты на основе галлогенносодержащих полимерных матриц, например Ф-42, становятся очень стабильными и обладают высокими электретными потенциалами (Рис.5). При рассмотрении вопроса индуцирования электрическим разрядом и его излучением структурных изменений в полимерах при их электротерморазрядовой кристаллизации необходимо сначала определить вероятности радикалообразования и развитие окислительных реакций. Относительно механизма образования свободных радикалов в полимерных диэлектриках, подвергнутых действию сильного электрического поля и разряда, на сегодняшний день нет полного понимания. Наиболее обоснованным механизмом, удовлетворительно согласующимся с условиями при частичном разрядовом, является механизм, основанный на ионизации излучением разряда макромолекул с

ЭЛЕКТРЕТНЫЙ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТЫ В КОМПОЗИТАХ ПОЛИМЕР - ПЬЕЗОЭЛЕКТРИК, КРИСТАЛЛИЗОВАННЫХ В УСЛОВИЯХ ДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА последующим распадом молекулярного катиона ( $M^+$ ) на свободный радикал ( $R_1^\bullet$ ) и катионный фрагмент  $R_2^+$  [7,8]:



В ионизированных макромолекулах химические связи возмущены и вследствие чего относительно легко распадаются и закладывается начало окислительных процессов[5,6,8].

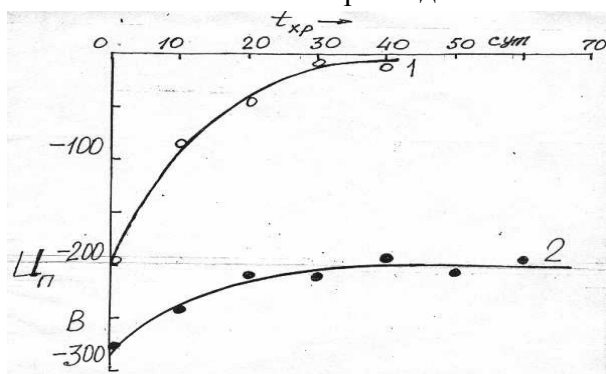


Рис.5.

Зависимость электретной разности потенциала от времени хранения композита Ф-42+ЦТС:

1 - Ф-42+5% об.ЦТС, термостатизация,  
2-Ф-42+5% об.ЦТС, электротерморазрядовая кристаллизация.

$E_n=8 \cdot 10^6$  В/м,  $T_n = 420$  К,  $t_n=0,5$  час.

Необходимо отметить также роль электронной бомбардировки и инжектированных зарядов, стабилизированных в мелких и глубоких приповерхностных ловушках. В переменных синусоидальных электрических полях часть инжектированных зарядов при изменении полярности вновь поступает на электрод. А заряды, локализованные на более глубоких ловушках, могут усиливать напряженность электрического поля на полимерном композите при каждом пробое воздушного зазора в процессе электротерморазрядовой кристаллизации. Электронная бомбардировка и наличие сильного локального поля также инициируют радикалообразование [7,8].

Совокупностью действий указанных факторов (излучение, электронная бомбардировка) электрического разряда определяется интенсивность радикалообразования и окисления полимерных молекул, изменение подвижности и размеров макромолекул, рост гетерогенности (неупорядоченности) химической и физической структур и, наконец, условия кристаллизации полимерной фазы композита. Рост неупорядоченности полимерной фазы является одним из необходимых условий формирования высокого электретного и пьезоэлектрического эффектов в композитах полимер – пьезоэлектрик, кристаллизованных в условиях действия электрических разрядов.

Химические эффекты, возникающие под воздействием разряда при кристаллизации (деструкция, окисление, диссоциация), способствуют росту гетерогенности химической и физической структур (Рис.1), и тем самым, увеличивают плотность локализованных состояний в квазизапрещенной зоне полимерной фазы (Рис.2, рост максимумов), а электронно-ионные и инжекционные процессы, способствуя неравновесной проводимости в полимерной фазе, обеспечивают подтекание зарядов к границам полимер – пьезоэлектрик, и тем самым обеспечивают эффективную поляризацию пьезофазы (Рис.2, заметное увеличение второго максимума). Можно допустить, что вследствие высокой гетерогенности структуры полимерной матрицы на границах раздела фаз, достигнутой электротерморазрядовой кристаллизацией композита, в ней формируется потенциальный барьер с меньшей толщиной и большей высотой. Это обеспечивает более эффективную аккумуляцию зарядов на границе раздела фаз при электротермокристаллизации и электротермополяризации.

Полученные результаты показывают на перспективность применения технологии электротерморазрядовой кристаллизации для разработки высокоэффективных активных композитов. Однако предположить полный механизм этих интересных результатов на сегодняшний день не представляется возможным, так как эти исследования находятся на

начальной стадии развития. Можно твердо сказать, что при электротерморазрядовой кристаллизации гетерогенность и, следовательно, неупорядоченность структур полимерной фазы заметно растет, что способствует увеличению плотности локальных энергетических уровней в квазизапрещенной зоне полимера, и следовательно, величины накопленного заряда. Это, безусловно, сопровождается ростом зарядового состояния полимерной фазы и, следовательно, улучшением электретиного и пьезоэлектрического состояний композитов полимер – пьезоэлектрик в целом.

1. Б.И.Сажин, А.М.Лобанов, О.С.Ромоновская, М.П.Эйдельмант, С.Н.Койков, С.Н.Шуваев, М.Э.Борисова, *Электрические свойства полимеров.* – Л., Химия, (1986) 224.
2. Д.С.Сандидов, Г.М.Гартенев, *Физические свойства неупорядоченных структур,* Новосибирск: Наука., (1982) 368.
3. В.Р.Регель, А.И.Слущер, Э.К.Томашевский, *Кинетическая природа прочности твердых тел.* – М: Наука, (1971) 560.
4. В.А.Закревский, А.И.Слущер, *Высокомол. Соед., А 17* №3 (1975) 609.
5. В.П.Лебедев, *Успехи химии,* **47** (1978) 127.
6. В.А.Степанов, Н.Н.Песчанская, В.В.Шпейзман, *Прочность и релаксационные явления в твердом теле,* Л.Наука, (1984) 264.
7. Х.Б.Гезалов, М.К.Керимов, *ЖТФ,* **52** (1982) 1386.
8. М.К.Керимов, *Молекулярные механизмы электротермостимулированных процессов в полимерах. Док. Дисс. Физико-мат наук, Баку, ИФАН,* (1987) 264.

#### **ELEKTRİK QAZ BOŞALMASININ TƏSİRİ ALTINDA KRİSTALLAŞMIŞ POLİMER- PYEZOKERAMİKA KOMPOZİTLƏRDƏ ELEKTRET VƏ PYEZOELEKTRİK EFFEKTƏRİ**

**M.K.KƏRİMOV, M.Ə.QURBANOV, A.O.ORUCOV, Q.Q.ƏLİYEV, İ.N.ORUCOV**

Polimer – pyezoelektrik kompozitlərdə polimer fazanın elektrotermoqaz boşalması şəraitində kristallaşmasının onun quruluşu, elektret və pyezoelektrik xassələrinə təsirinə baxılır. Göstərilmişdir ki, elektrotermoqaz boşalması şəraitində kristallaşma zamanı polimer fazanın strukturunun heterogenliyinin artması kompozitin elektret və pyezoelektrik xassələrinin xeyli yaxşılaşmasına səbəb olur.

#### **THE ELECTRET AND PIEZOELECTRIC EFFECTS IN POLYMER – PIEZOELECTRIC COMPOSITES CRYSTALLIZED AT THE ACTION OF THE ELECTRIC DISCHARGE**

**M.K.KERIMOV, M.A.KURBANOV, A.O.ORUJOV, G.G.ALIEV, I.N,ORUJOV**

The influence of electrothermodischarge crystallization of the polymer phase of the polymer – piezoelectric composite on its structure and electrets and piezoelectric properties was considered. It was shown that the increase of heterogeneity of structures of the polymer phase at electrothermodischarge crystallization leads to essential improvement of electret and piezoelectric properties.

Редактор: Г.Аждаров