

ПЬЕЗОЭФФЕКТ В РЕЖИМЕ ПОЛЗУЧЕСТИ ПРИ ПРОГРАММНОМ НАГРУЖЕНИИ ПОЛИМЕРА

*Эйдельнант М. П., Гольдман А. Я., Сажин Е. И.,
Поляков Ю. С., Шуенинова Н. В., Сарминская Т. Н.,
Мадорская Л. Я.*

В связи с обнаружением значительного пьезоэффекта у некоторых полимеров, таких как ПВХ [1], ПВДФ, ПВФ [2], и применением пленок из указанных полимеров для звуковых преобразователей [3] возрос интерес к исследованию пьезоэффекта полимеров. Несмотря на многочисленные исследования, механизм пьезоэффекта еще до конца не выяснен [4]. Пьезоэлектрический модуль у полимеров, также как и модуль упругости и диэлектрическая проницаемость, является комплексной величиной [4]. Соответственно, значения пьезомодуля должны зависеть от условий измерения. Вместе с тем зависимость пьезомодуля при статических испытаниях от времени приложения нагрузки не исследовалась.

Цель данной работы – определение пьезомодуля одноосно ориентированных пленок из ПВДФ и модифицированного ПВДФ при циклической растягивающей нагрузке как в линейной, так и в нелинейной областях и в режиме ползучести при программном нагружении. Это полезно как методически, так и для понимания механизма пьезоэффекта.

Пленки получали методом экструзии на пленочном агрегате ВЕ-20 с последующей их ориентацией путем вытяжки в 2,5–3 раза на валковой установке при температуре 110°. Для придачи пленкам пьезоэлектрических свойств пленки поляризовали методом термополяризации по следующему режиму. Пленки размером 44×90 мм² с напыленным алюминием электродами 40×70 мм², натянутые в рамки, помещали в терmostат при температуре 100° для ПВДФ и 70° для модифицированного ПВДФ и прикладывали постоянное электрическое поле напряженностью 400 кВ/см в течение 1 часа, затем пленки охлаждали под напряжением до комнатной температуры. Пьезоэлектрический заряд Q , возникающий на образце при его деформации в разрывной машине, измеряли методом разомкнутого контура с помощью электрометра ТР-84М, к выходу которого присоединяли самописец КСП-4, или с помощью цифрового электрометра ЭЦ-2. Для увеличения постоянной времени [5] параллельно образцу присоединяли конденсатор емкостью $C_0=0,19 \mu\Phi$. Разрывная машина «Цвик» давала возможность проводить деформирование образцов при циклической нагрузке с постоянной скоростью деформирования при периоде цикла 30–120 сек. и в режиме «ползучести», когда к образцу длительное время приложена постоянная растягивающая нагрузка с записью деформации и растягивающего усилия. Деформацию образцов измеряли с помощью датчика, 0,02% деформации соответствовали 1 мм на диаграммной ленте.

Пьезомодуль d_{31} характеризует плотность электрического заряда q , возникающего на поверхности пленки под воздействием растягивающего механического напряжения σ , приложенного в направлении оси ориентации пленки. В условиях эксперимента

$$d_{31}=q/\sigma, \quad (1)$$

где $q=Q/A$; $Q=(C_x+C_0)V$; $\sigma=P/S$, A – площадь электродов, мм²; C_x – емкость образца пленки, Φ ; C_0 – дополнительная емкость, $C_0=0,19 \cdot 10^{-6}$, Φ ; V – электрическое напряжение, измеряемое электрометром, B ; P – растягивающее усилие, H ; S – площадь поперечного сечения пленки, мм². Пьезоэлектрическая константа e_{31} характеризует величину плотности электрического заряда на единицу относительной деформации в направлении растягивающей нагрузки.

$$e_{31}=q/\varepsilon, \quad (2)$$

где ε – относительная деформация пленки в направлении растягивающей нагрузки.

$$d_{31}=e_{31}/E_{11}, \quad (3)$$

где E_{11} – модуль упругости пленки в направлении оси ориентации.

$$E_{11}=\sigma/\varepsilon \quad (4)$$

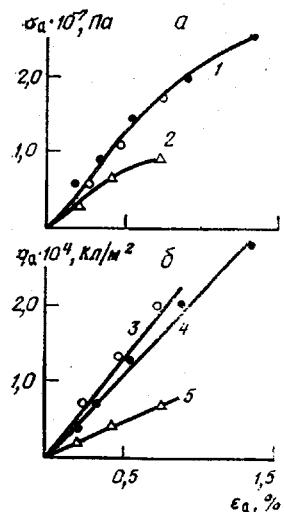


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость амплитуды механического напряжения σ_a (а) и амплитуды плотности пьезоэлектрического заряда q_a (б) от амплитуды деформации при циклической нагрузке ε_a . Период цикла ~60 сек.: 1, 3 и 4 – ПВДФ; 2, 5 – модифицированный ПВДФ
Рис. 2. Зависимость относительной деформации ε и плотности пьезоэлектрического заряда q от времени в режиме ползучести при ступенчато-возрастающей нагрузке σ : а – ПВДФ, б – модифицированный ПВДФ

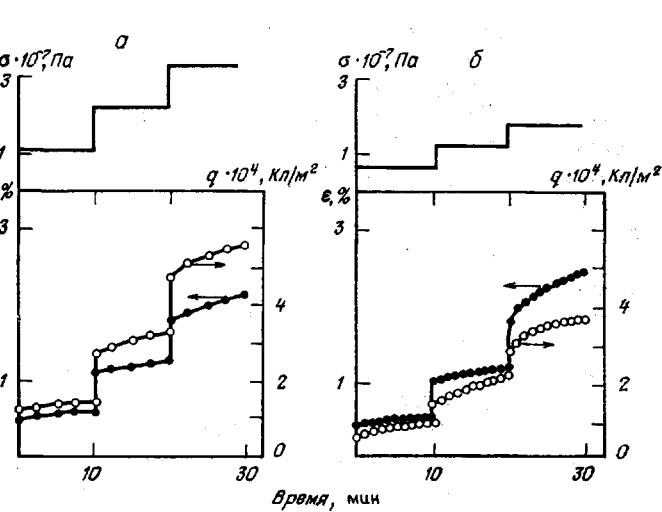


Рис. 2

Погрешность измерения d_{31} и e_{31} не превышала $\pm 15\%$. В случае циклической нагрузки модуль упругости и пьезомодуль рассчитывали по амплитудным значениям растягивающего усилия, деформации и пьезоэлектрического напряжения.

В таблице приведены некоторые характеристики исследованных пленок.

Значения E_{11} и d_{31} измерены при циклической нагрузке в области линейных вязкоупругих свойств. Степень кристалличности определяли по методу Германса – Вейдингера [6]. Рентгеновское изучение показало, что в пленке из ПВДФ кристаллы α - и β -формы – с преобладанием кри-

Свойства исследованных пленок при комнатной температуре

Полимер	Толщина, мкм	Плотность, $q \cdot 10^{-3} \text{ кг}/\text{м}^3$	Степень кристалличности, %	Диэлектрическая проницаемость	Удельное объемное электрическое сопротивление, $\Omega \cdot \text{м}$	$E_{11} \cdot 10^{-9}$, Па	$d_{31} \cdot 10^{11}$, КН/Н
ПВДФ	20	1,78	70	10,8	$1 \cdot 10^{13}$	2,4	1,0
Модифицированный ПВДФ	30	1,80	48	11	$2,5 \cdot 10^{12}$	1,5	0,6

сталлов β -формы, в пленке из модифицированного ПВДФ – кристаллы β -формы. На рис. 1 представлены зависимости амплитуды механического напряжения σ_a и амплитуды плотности пьезоэлектрического заряда q_a от амплитуды деформации ε_a при циклической растягивающей нагрузке в направлении оси ориентации пленки с временем цикла ~60 сек. Для пленки из ПВДФ модуль упругости и максимальное механическое напряжение, соответствующее линейной зависимости σ_a от ε_a , больше, чем для пленки из модифицированного ПВДФ. Это объясняется меньшей степенью кристалличности пленок из модифицированного ПВДФ. Между плотно-

стью пьезоэлектрического заряда и относительным удлинением для обеих пленок наблюдается линейная зависимость как в области линейной зависимости σ_a от ε_a , так и в области нелинейной зависимости σ_a от ε_a (рис. 1, б). Линейная зависимость q_a от ε_a означает, что в исследованном диапазоне нагрузки пьезомодуль e_{31} не зависит от нагрузки, а пьезомодуль $d_{31}=e_{31}I$, где I — податливость, не зависит от нагрузки только в области линейной зависимости σ_a от ε_a , а в области нелинейности возрастает с увеличением нагрузки также, как и податливость. Прямые 3 и 4 на рис. 1, б получены для одного и того же образца пленки ПВДФ, но зависимость 4 была получена через 6 месяцев хранения образца в комнатных условиях. Измерения проведены в более широком диапазоне нагрузки. Через 6 месяцев хранения пьезомодуль заполяризованной пленки ПВДФ уменьшился, как видно из рис. 1, б, менее чем на 15%.

На рис. 2 приведены результаты измерения деформации ε и плотности пьезоэлектрического заряда q при ступенчато-возрастающей растягивающей нагрузке с для пленок из ПВДФ (а) и модифицированного ПВДФ (б). Время увеличения растягивающей нагрузки ~ 10 сек. Время выдержки постоянного растягивающего усилия 10 мин. При постоянной нагрузке деформация, а, следовательно, и податливость возрастают со временем, т. е. пленки имели вязкоупругие свойства. В момент возрастания растягивающей нагрузки изменение плотности пьезоэлектрического заряда и величина пьезоконстанты e_{31} для обеих пленок соответствовали значениям, полученным при циклической нагрузке. При постоянной растягивающей нагрузке у пленки из ПВДФ плотность пьезоэлектрического заряда изменилась со временем прямо пропорционально деформации. Величина пьезоконстанты e_{31} не зависела от времени приложения нагрузки и совпадала со значением, полученным при циклической нагрузке. Пьезомодуль d_{31} для пленки из ПВДФ в режиме ползучести изменяется со временем приложения нагрузки пропорционально податливости. У пленки из модифицированного ПВДФ в режиме ползучести изменение плотности пьезоэлектрического заряда не пропорционально изменению деформации и, соответственно, величина пьезоконстанты e_{31} изменяется со временем приложения нагрузки. Полученные нами данные по симбатному изменению пьезомодуля d_{31} и податливости при циклической нагрузке и в режиме ползучести для ПВДФ-пленки качественно коррелируют с данными о симбатном уменьшении d_{31} и податливости при понижении температуры от комнатной до -100° [7].

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
20 X 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Kocharyan, X. B. Pachadzhyan, Sh. A. Mxitaryan, Изв. Арм. АН ССР, Физика, 1, 217, 1966.
2. H. Kawai, Japan J. Appl. Phys., 8, 975, 1966.
3. M. Tamura, K. Ogasawara, T. Yoshimi, Ferroelectrics, 10, 125, 1976.
4. Г. А. Лущекин, Полимерные электреты, «Химия», 1976, стр. 224.
5. X. B. Pachadzhyan, A. K. Ягубян, A. P. Kodzhabashyan, Изв Арм. АН ССР, Физика, 10, 201, 1975.
6. D. H. Hermans, A. Weidinger, Makromolek. Chem., 44–46, 24, 1961.
7. H. Ohigashi, J. Appl. Phys., 47, 949, 1976.