

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXIX

1987

№ 1

УДК 541.64:537.228

ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ С ВЫСOKИМИ ЗНАЧЕНИЯМИ ПЬЕЗОКОЭФФИЦИЕНТА И ПЬЕЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ

Шахтахтинский М. Г., Курбанов М. А., Гусейнов Б. А.,
Газарян Ю. Н., Рамазанов М. А., Кулиев М. М.,
Гарагашов А. А.

Один из главных путей повышения характеристик пьезоэлементов — получение композиционных материалов на основе полимер-пьезоэлектрик, включающих в себя все положительные свойства отдельных компонентов, т. е. полимера и сегнетоэлектрика [1—3].

В данной статье излагаются результаты исследования пьезоэлектрических свойств полимерных композиций с высоким значением пьезоэффициентов и пьезочувствительности.

В качестве матрицы использовали ПЭВП и ПЭНП, ПП и ПВДФ, а в качестве наполнителя — порошки сегнетокерамики ЦТС-19 и ПКР-3. Условия поляризации и методика получения композиции описаны в работе [3]. Пьезомодуль d_{33} измеряли в статическом режиме, и пьезо-

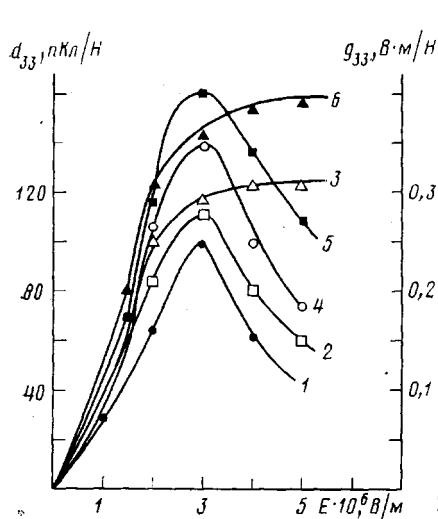


Рис. 1

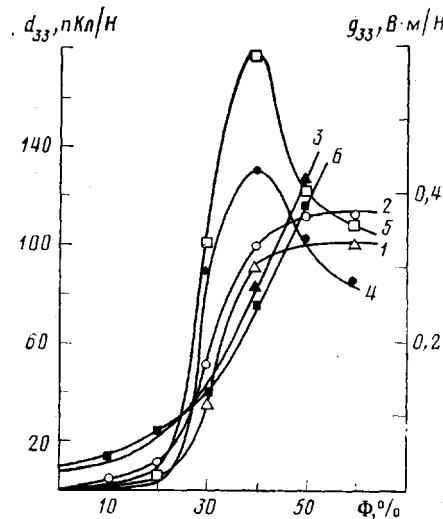


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость d_{33} (1—3) и g_{33} (4—6) от напряженности поля поляризации E_p для композиций ПП+ПКР-3 (1, 2, 4, 5) и ПВДФ+ПКР-3 (3, 6) до (1, 3, 4, 6) и после повторной поляризации (2, 5)

Рис. 2. Зависимости d_{33} (1—3) и g_{33} (4—6) от объемного содержания пьезокерамики ПКР-3 для композиций ПП+ПКР-3 и ПВДФ+ПКР-3. Обозначения те же, что и на рис. 1

чувствительность рассчитывали как $g_{33}=d_{33}/\varepsilon_k \varepsilon_0$, где ε_k — диэлектрическая проницаемость композиции.

На рис. 1 приведены зависимости d_{33} и g_{33} от напряженности поля поляризации E_n композиции ПП + ПКР-3 (50:50) и ПВДФ + ПКР-3, поляризованных при оптимальной температуре T_n . Видно, что для композиции ПВДФ + ПКР-3 значения d_{33} и g_{33} в зависимости от E_n сначала растут, а затем насыщаются, для композиции ПП + ПКР-3 величины d_{33} и g_{33} сначала растут и достигают максимума, а затем уменьшаются. Повторная поляризация, например, для ПП + ПКР-3 приводит к заметному изменению величин d_{33} и g_{33} (рис. 1, кривые 2, 5).

На рис. 2 показана зависимость d_{33} и g_{33} композиций на основе ПП или ПВДФ от объемного содержания Φ пьезокерамики ПКР-3. Видно, что зависимости $d_{33}=f(\Phi)$ и $g_{33}=f(\Phi)$ изменяются по сложному закону:

Пьезоэлектрические коэффициенты композиций полимер — пьезокерамика

Композиция	d_{33} , пКл/Н	g_{33} , В·м/Н
ПЭВП+ПКР-3	75	0,22
ПЭНП+ПКР-3	110	0,41
ПВДФ+ПКР-3	125	0,38
ПП+ПКР-3	110	0,41
ПВДФ+ЦТС-19	35,2	0,08
ПЭ+ЦТС-19	8,6	0,0516
ПП+ЦТС-19	18	0,08

при содержании 10, 20 об.% керамики величины d_{33} и g_{33} имеют очень низкие значения, а при 40 и 50 об.% керамики они заметно возрастают. Дальнейшее увеличение керамики в смеси ПП + ПКР-3 уменьшает d_{33} и g_{33} .

В таблице сопоставлены максимальные значения d_{33} и g_{33} композиции с ПКР-3 и с ЦТС-19 при объемном соотношении компонентов 50:50%. Видно, что значения d_{33} и g_{33} композиции с ПКР-3 выше, чем величины d_{33} и g_{33} с ЦТС-19.

Теоретические и экспериментальные результаты показывают, что можно получить композиции с пьезомодулем не больше пьезомодуля исходной сегнетокерамики [2, 4]. Полученные нами многочисленные экспериментальные результаты показывают, что на основе некоторых полимеров можно получить композиции с величиной d_{33} больше, чем d_{33} исходной сегнетокерамики. Пьезокерамика ПКР-3, согласно работе [5], имеет $d_{33}=80$ пКл/Н, а композиции ПЭНП + ПКР-3 имеют значения d_{33} , равные 110 пКл/Н; для композиций ПП + ПКР-3 и ПВДФ + ПКР-3 — 120 пКл/Н. Механизм этого эффекта не вполне ясен, так как он проявляется не для всех видов пьезокерамики. Однако результаты, полученные на основе исследования тока термодеполяризации, показывают, что поляризация композиции полимер — сегнетокерамика приводит к инжекции носителей зарядов в матрице и плотность этих зарядов достигает $\geq 0,5$ Кл/м², время релаксации $\geq 10^9$ с. Эти заряды образуют в композиции сильное внутреннее поле напряженностью $\approx 10^8$ В/м. В этом поле и ориентируются домены ПКР-3. Степень их ориентации и число ориентированных доменов по полю определяют в основном пьезоэффект в композиции. Пьезомодуль повышается с увеличением инжектированного заряда. Эти заряды накапливаются на граничных слоях полимер — сегнетокерамика. Накопление зарядов и их стабильность должны определяться надмолекулярной структурой полимера в граничном слое и молекуллярной подвижностью макромолекул полимера вблизи поверхности наполнителя.

Результаты, полученные нами, показывают, что электрическая прочность композиции больше, чем электрическая прочность ПКР-3. Поэтому поляризация образцов происходит при высоких напряженностях электрического поля и, следовательно, увеличивается инжекция зарядов в образец, а это приводит к увеличению величины ориентационной поляризации доменов. Отметим, что объемное сопротивление композиции $R_e \geq 10^{15}$ Ом·м больше объемного сопротивления пьезокерамики ПКР-3, а это существенно влияет на процесс стабилизации зарядов в образцах. Как нам кажется, кроме указанных факторов (количество инжектированных зарядов, их стабилизация) особую роль в ориентации доменов будет играть величина электрического поля на граничных слоях полимер — сегнетоэлектрик. Величина этого поля существенно будет зависеть от диэлектрической проницаемости ϵ_{rc} граничного слоя, предсказать которую пока невозможно. Однако можно полагать, что ϵ_{rc} будет намного меньше диэлектрической проницаемости ϵ_c керамики, и больше чем ϵ_m полимерной матрицы. Поэтому даже при одинаковой величине инжектированного заряда локальное поле на доменах в объеме композиции, обеспечивающее их поляризацию в ПКР-3, будет больше, чем в чистых пьезоэлектрических материалах.

Таким образом, можно предположить, что существенное увеличение значений d_{33} некоторых композиций, например полимер + ПКР-3, в основном определяется электронными процессами, развивающимися на граничных слоях, электрическими свойствами граничных слоев и молекулярной подвижностью макромолекул полимера в них, а также величиной ориентационной поляризации доменов в поле инжектированных зарядов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лущейкин Г. А., Петров В. М. Получение и применение сегнето- и пьезоматериалов в народном хозяйстве. М.: Знание, 1981. 48 с.
2. Furukawa T., Ishida K., Fukada E. J. Appl. Phys., 1979, v. 50, № 7, p. 4904.
3. Шахтагинский М. Г., Гусейнов Б. А., Курбанов М. К., Газарян Ю. Н., Гулиев А. О. Физика твердого тела, 1983, т. 25, № 12, с. 3722.
4. Лущейкин Г. А., Петров В. М. В кн.: Тез. докл. I Всесоюз. конф. «Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов». М.: НИИТЭХИМ, 1981, с. 52.
5. Фесенко Е. Г., Данцигер А. Я., Разумовская О. И. Новые пьезокерамические материалы. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1983. 154 с.

Поступила в редакцию
20.IX.1984

УДК 541.64:542.952

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ 2-ВИНИЛПИРИДИНА С ПОЛЯРНЫМИ МОНОМЕРАМИ В АНИОННЫХ СИСТЕМАХ

Красносельская И. Г., Ерусалимский Б. Л.

Наши первые результаты по синтезу блок-сополимеров 2-винилпиримидина (ВП) с акрилонитрилом (АН) под действием поли-2-винилпиримидилития (ПВПЛ) [1—3] были недавно дополнены данными, показывающими, что выдерживание свежеприготовленного ПВПЛ в толуоле при -20° обеспечивает 100%-ную конверсию АН на стадии блок-сополимеризации при -50° [4]. Без соблюдения этого условия предельная конверсия АН не превышает 75%. Качественно аналогичный эффект был установлен для ММА [5], однако, как следует из результатов