

УДК 541.64.535.51.537.312.9

ОСТАТОЧНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСТВО В ПОЛИВИНИЛХЛОРИДЕ¹

© 1997 г. Е. Б. Бурдакова, В. В. Якушев

Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 20.06.96 г.
Принята в печать 18.09.96 г.

Исследована электрическая поляризация ориентированных пленок на основе поливинилхлорида в сверхпробойном электрическом поле при повышенных температурах. Максимальной напряженности поля $E_p = 360$ кВ/мм удалось достичь при помощи использования специальной слабо проводящей прокладки, ограничивающей ток и не дающей развиваться явлениям локального пробоя в образцах. Получены высокие значения остаточной поляризации $P_r = 1.65$ мкКл/см² и пьезоэлектрического модуля $d_{33} = 6\text{--}7$ пКл/Н.

В настоящее время происходит интенсивное развитие исследований в области полимерных пьезо- и пироэлектриков [1–3]. Такие материалы обычно изготавливают в виде сравнительных тонких пленок (пьезопленок). Наиболее известным их представителем является ПВДФ, выдающиеся пьезоэлектрические свойства которого впервые были описаны Kawai [4]. В последнее время внимание исследователей было уделено целому ряду перспективных полимеров, в том числе сополимеру винилиденцианида с винилацетатом, поликарилонитрилу, ПВДФ-сополимерам и нечетным нейлонам.

Цель настоящей работы – исследование пьезопленок на основе ПВХ, который является одним из самых дешевых и доступных полимеров и в то же время перспективен с точки зрения получения в нем стабильных высоких значений остаточной поляризации [4–7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходная высококачественная каландрированная жесткая ПВХ-пленка была изготовлена по заказу в НИИ полимеров (г. Дзержинск Нижегородской обл.). Она имела толщину 200 мкм и содержала 93% основного вещества.

Электрическую поляризацию пленок проводили в специальном устройстве, состоящем из массивной медной плиты, поверхность которой была отшлифована и гальванически покрыта тонким слоем хрома. Плита была снабжена системой терmostатирования и расположена в металлической

рамке приспособления для механической ориентации пленок, которое имело ходовой винт и зажимы для крепления образцов. Плиту “заземляли” и использовали одновременно в качестве одного из электродов при поляризации. Вторым электродом являлась пластина размером 100 × 150 мм из фольгированного медью стеклотекстолита, которую в процессе поляризации прижимали к пленке с усилием около 200 Н.

Пленки одноосно ориентировали, растягивая их в течение нескольких минут до толщины 50–60 мкм на нагретой до 87–88°C поверхности плиты. Электрическую поляризацию образцов проводили сразу после ориентации, зафиксировав их длину, затем подавая высокое напряжение на электроды и медленно охлаждая в электрическом поле до 45°C.

После охлаждения поле выключали, пленки заворачивали в металлическую фольгу и выдерживали в закороченном состоянии несколько суток. Затем на обе стороны пленок методом химического меднения при комнатной температуре наносили электроды.

Экстремально высокие значения остаточной поляризации ПВХ получали прикладывая к образцам сверхпробойное электрическое поле. Идея данного метода описана в работе [8] применительно к поляризации ПВДФ и состоит в том, что между поляризуемой пленкой и одним из электродов помещают специальную слабо проводящую прокладку, которая ограничивает электрический ток через пленку в процессе ее случайных локальных пробоев. В качестве прокладки использовали пластифицированный ПВХ толщиной 200 мкм.

Зависимость величины удельной электропроводности используемых пленок от температуры

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-02-05353а).

определяли в режиме линейного нагревания со скоростью 3 град/мин на постоянном токе при напряженности электрического поля в материале образцов 10 кВ/мм.

Величину остаточной поляризации образцов P_r , определяли интегрированием тока термостимулированной деполяризации (ТСД), зарегистрированного в режиме линейного нагревания со скоростью ~ 1.5 град/мин. Соответствующая установка состояла из управляющего компьютера, системы обеспечения заданного режима нагревания или охлаждения образца, электрометрического усилителя У5-11, аналого-цифровых и цифроаналоговых преобразователей. Образец имел диаметр 10 мм, размещался в экранированном кожухе и нагревался в токе сухого азота. В данном случае мы использовали пленки с неметаллизированными поверхностями.

Пьезомодуль d_{33} поляризованных металлизированных пленок измеряли в специальном устройстве, схематически показанном на рис. 1. Исследуемый образец 1 диаметром 10 мм помещали между двумя стальными цилиндрами 2 и 3 с полироваными торцами. Масса цилиндров составляла ~ 80 г. По торцу одного из цилиндров наносили легкий удар диэлектрическим телом 4. Возникающую при этом сжимающую образец силу рассчитывали из величины массы цилиндра 3 и ускорения, регистрируемого при помощи акселерометра 5 марки АП-14, сигнал с которого подавался через усилитель заряда УЗ-2 (7) на цифровой осциллограф С9-16 (8). Как акселерометр, так и усилитель заряда были сконструированы и изготовлены во ВНИИ экспериментальной физики Российской федеральной ядерного центра. Сигнал с исследуемой пленки подавался через такой же усилитель заряда 6 на второй канал осциллографа. В опытах фиксировали максимальные реализованные в процессе удара значения силы и выделившегося заряда. Характерная длительность импульса силы обычно находилась в диапазоне от сотен микросекунд до 1 мс. В каждом цикле производили не менее 10 измерений пьезомодуля при разных значениях нагрузки, которая не превышала 20 Н. Проверку устройства выполняли измерением в аналогичных условиях пьезомодуля X -среза монокристалла кварца, величина которого оказалась равной 2.23 пКл/Н, что удовлетворительно соответствует литературным данным (2.15 пКл/Н) [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показана температурная зависимость удельной электропроводности ρ ориентированной пленки ПВХ, а также вспомогательной пластифицированной пленки, использованной в качестве прокладки. Отметим, что величина ρ ПВХ в ис-

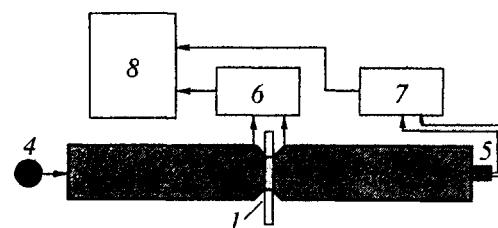


Рис. 1. Схема устройства для измерения пьезомодуля: 1 – исследуемый образец; 2, 3 – стальные цилиндры; 4 – диэлектрическое тело; 5 – акселерометр; 6, 7 – усилители заряда; 8 – цифровой осциллограф.

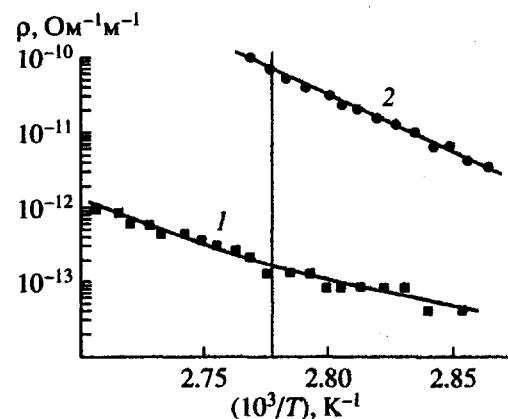


Рис. 2. Температурные зависимости удельной электропроводности поляризованного образца (1) и прокладки (2).

следованном интервале температур хорошо совпадает с литературными данными [10].

Видно, что при температуре поляризации ($87-88^\circ\text{C}$), значение которой отмечено вертикальной линией, проводимость прокладки примерно в 500 раз превышает проводимость поляризованной пленки. Поэтому практически все напряжение высоковольтного источника вне областей локальных пробоев оказывается приложенным к образцу.

На рис. 3 представлена типичная запись тока ТСД ориентированной поляризованной пленки. Обращают на себя внимание выраженные осцилляции тока, возникающие, по-видимому, из-за того, что релаксация ориентированного состояния пленки (усадка) в процессе повышения температуры протекает не однородно, а посредством выраженных скачкообразных изменений конформации макромолекул в локальных микрообъемах полимера.

Экспериментальная зависимость остаточной поляризации P_r ПВХ от напряженности поляризующего поля E_p дана на рис. 4. Видно, что она существенно нелинейна, причем в полях выше ~ 250 кВ/мм P_r достигает насыщения и перестает изменяться с

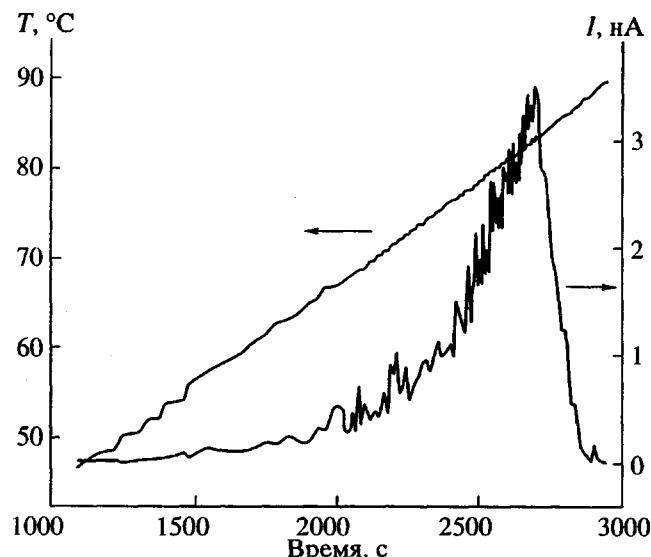


Рис. 3. Экспериментальная кривая тока термостимулированной деполяризации.

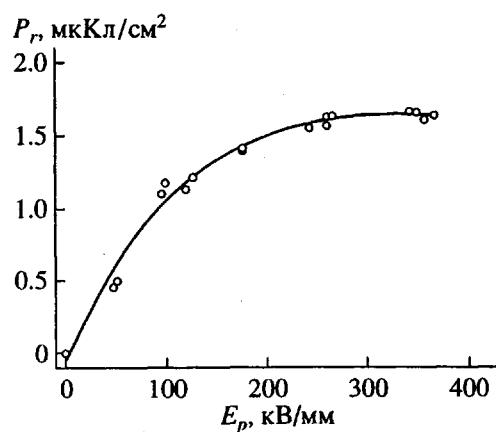


Рис. 4. Зависимость остаточной поляризации ПВХ от напряженности поля.

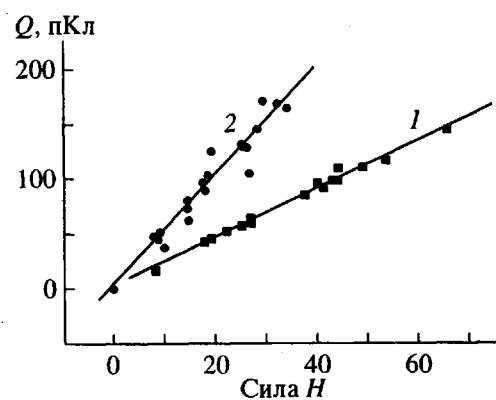


Рис. 5. Экспериментальные зависимости выделившегося заряда от величины приложенной силы: 1 – ПВХ, 2 – X-резь монокристалла кварца.

дальнейшим ростом E_p . Максимально достигнутая величина P , оказалась равной $1.65 \text{ мКл}/\text{см}^2$. Она в ~ 3.4 раза меньше максимальной остаточной поляризации ПВХ $P_s = 4.5 \text{ мКл}/\text{см}^2$, рассчитанной для полной ориентации всех дипольных структурных единиц полимера по формуле

$$P_s = N_A r D K / M,$$

где N_A – число Авогадро, $r = 1.4 \text{ г}/\text{см}^3$ – плотность полимера; $D = 3.6 \times 10^{-30} \text{ Кл м}$ – дипольный момент структурной единицы ПВХ [11], $K = 0.93$ – доля полимера в исследуемых образцах, $M = 62.5$ – молекулярная масса звена макромолекулы.

Учитывая очевидную зависимость поляризуемости звеньев макромолекул от взаимного расположения их осей и вектора электрического поля, а также тепловую разориентацию диполей при температуре поляризации, можно заключить, что, по-видимому, достигнутая в настоящей работе величина P , является максимально возможной для ПВХ.

Пьезоэлектрический модуль d_{33} образцов со значением $P_s = 1.6 \text{ мКл}/\text{см}^2$ измеряли как описано выше. Типичный график зависимости выделившегося заряда от действующей силы представлен на рис. 5. Здесь же показана аналогичная зависимость для X-резь монокристалла кварца диаметром 10 и толщиной 2 мм. Видно, что экспериментальные данные удовлетворительно описываются прямыми линиями, проходящими через начало координат. Определенные таким образом величины d_{33} поляризованного ПВХ лежали в пределах 6–7 пКл/Н.

Учитывая, что измеренная на частоте 1 кГц относительная диэлектрическая проницаемость использованного в работе ПВХ оказалась равной 3.0, легко получить усредненную пьезочувствительность поляризованной пленки $g_{33} = 0.24 \text{ Вм}/\text{Н}$. Следует отметить, что эта величина совпадает с литературным значением пьезочувствительности отечественной ПВДФ-пьезопленки марки Ф-2МЭ [12].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nalva H.S.* // *Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1991. V. 31. № 4. P. 341.
2. *Kepler R.G., Anderson R.A.* // *Adv. Phys.* 1992. V. 41. № 1. P. 1.
3. *Лущайкин Г.А.* Полимерные электреты. М.: Химия, 1990.
4. *Kawai H.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1969. V. 8. № 7. P. 975.
5. *Broadhurst M.G., Harris W.P., Mopsik F.I., Malmberg C.G.* // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1973. V. 14. P. 820.

6. Черкашин А.В. // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17. № 3. С. 139.
7. Бурдакова Е.Б., Курто А.П., Лебедев А.В., Набатов С.С., Якушев В.В. // Матер. Междунар. конф. "Пьезотехника-92" / Под ред. Ерофеева А.А. Санкт-Петербург, 1992. С. 31.
8. Wang T.T., West J.E. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. № 10. P. 6552.
9. Справочник по электротехническим материалам / Под ред. Корицкого Ю.В., Пасынкова В.В., Тареева Б.М. Л.: Энергоатомиздат, 1988. Т. 3. С. 581.
10. Lupa A., Giurgea M., Baltog I., Gluck P. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1974. V. 12. P. 2399.
11. Reddish W. // J. Polym. Sci., Phys. 1966. V. 14. P. 123.
12. Голямина И.П., Лесных О.Д., Мясников Г.Д., Расторгуев Д.Л., Шерман М.Я. // Приборы и техника эксперимента. 1991. № 3. С. 243.

Residual Polarization and Piezoelectric Properties of Poly(vinyl chloride)

E. B. Burdakova and V. V. Yakushev

*Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow oblast', 142432 Russia*

Abstract—Electric polarization of oriented PVC films was studied under conditions of over-breakdown electric fields and elevated temperatures. The maximum electric field strength $E_p = 360$ kV/mm was reached with the aid of a special low-conductivity spacer, which limited the leak current and prevented development of local breakdowns in the samples. Samples with high values of the residual polarization ($P_r = 1.65 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) and piezoelectric modulus $d_{33} = 6-7 \text{ pC/N}$ were obtained.