

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ ПОЛИМЕР - ПЬЕЗОЭЛЕКТРИК

С.Н. МУСАЕВА, М.Г. ШАХТАХТИНСКИЙ, М.А. КУРЬАНОВ, Ф.И. СЕИДОВ,
А.И. МАМЕДОВ, А.О. РАГИМОВ
Институт Физики АН Азербайджана,
370143, Баку, пр. Г.Джавида 33.

Исследован пирозлектрический эффект в гетерогенной системе полимер-пьезоэлектрик. Показано, что пироккоэффициент в композитах не пропорционален диэлектрической проницаемости полимерной матрицы. Пирозлектрический эффект не обусловлен гетерогенностью, неравномерным распределением заряда и изменением поляризации вследствие термического расширения композита.

Наличие пирозлектрического эффекта в гетерогенной системе полимер-пьезоэлектрик (полимер, диспергированный пьезочастицами) связывается с неравномерным распределением заряда, неоднородностью по фазам зависимости диэлектрической проницаемости и коэффициента линейного расширения от температуры [1], т.е.

$$\gamma = \Phi \frac{2\varepsilon_1}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \left[P_s \left\{ \frac{\varepsilon_2}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \left(\frac{\lambda_1}{\varepsilon_1} - \frac{\lambda_2}{\varepsilon_2} \right) + (\beta_1 + \beta_2) \right\} + \frac{\partial P_{st}}{\partial T} \right] \quad (1)$$

где Φ - объемная доля пьезочастиц, λ - температурный коэффициент диэлектрической проницаемости, β - коэффициент линейного расширения. Первый член в прямых скобках, пропорциональный спонтанной поляризации P_s , представляет пирозлектричество, обусловленное гетерогенностью системы. Члены $(\lambda_1/\varepsilon_1 - \lambda_2/\varepsilon_2)$ характеризуют неоднородность температурной зависимости диэлектрической проницаемости, а член $(\beta_1 + \beta_2)$ - неоднородность коэффициента линейного расширения. Второй член в прямых скобках, $\partial P_{st}/\partial T$ учитывает собственное пирозлектричество частиц, связанное с их реориентационной поляризацией [2]. Индексы 1 и 2 относятся, соответственно, к полимерной и пьезоэлектрической фазам.

Если учесть, что $\varepsilon_2 \gg \varepsilon_1$, и кроме того, ввиду жесткости частиц $\beta_2 \ll \beta_1$, то формула (1) примет вид:

$$\gamma = 2\Phi \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \left[P_s \left(\frac{\lambda_1}{\varepsilon_1} + \beta_1 \right) + \frac{\partial P_{st}}{\partial T} \right] \quad (2)$$

Видно, что пироккоэффициент (γ) пропорционален диэлектрической проницаемости полимерной матрицы, P_s - фазе и пироккоэффициенту $\partial P_{st}/\partial T$ пьезочастицы. С ростом Φ , λ_1/ε_1 и β_1 пироккоэффициент системы полимер-пьезоэлектрик должен расти. Отсюда можно сделать вывод о том, что при постоянстве ε_1 и Φ пироккоэффициент должен определяться гетерогенностью системы и собственным пирозлектричеством частицы диспергатора (наполнителя). Если в качестве диспергатора (пьезочастицы) использовать частицы, у которых $\partial P_s/\partial T = 0$, то γ ком-

позита будет обуславливаться только гетерогенностью системы и пирозлектрический коэффициент будет равен

$$\gamma = 2\Phi \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} P_s \left(\frac{\lambda_1}{\varepsilon_1} + \beta_1 \right) \quad (3)$$

Из формулы (3) видно, что для композитов на основе полиолефинов (ПЭВП и ПП) величина пироккоэффициента определяется значением P_s , так как тепло- и электрофизические свойства этих полимеров практически не отличаются, и выражение в скобках для них примерно одинаково. Величину P_s можно определить по площади кривой термостимулированной деполаризации (ТСД) композита. Далее, исследуя пирозлектрические свойства композитов на основе полиолефинов, сильно полярного вторуглеродистого полимера (поливинилхлоридфторид - ПВДФ) и сегнетопьезоэлектриков с различной P_{st} или реориентационной поляризацией (P_{st}), можно выявить особенности формирования пирозлектрического эффекта в гетерогенной системе полимер-пьезоэлектрик.

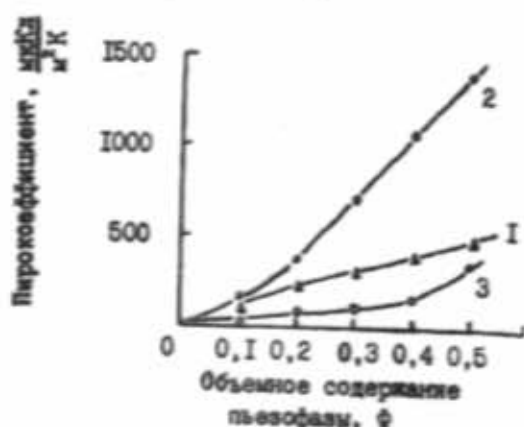


Рис. 1. Зависимость пироккоэффициента композитов ПВДФ+ТК (1), ПВДФ+ПКР-57 (2) и ПВДФ+ЦТС-19 (3) от объемного содержания пьезофазы. ЦТС-19 неспеченная. $T_m = 373$ К.

Выделение вклада каждого из указанных факторов в формирование пирозлектрического эффекта осуществлялось путем проведения модельных экспериментов. Для выделения роли процессов, связанных с изменением фи-

зической (реальной) структуры полимерной фазы и асимметричным распределением пространственного заряда в нее был введен пьезоэлектрик - наполнитель, например, титанат кальция (ТК), приводящий к изменению надмолекулярной структуры (НМС), аморфизации, дефектообразованию и асимметричному распределению заряда, но не имеющий метастабильной доменно-ориентационной поляризации. Из рис. 1 видно, что при всех значениях Φ пироккоэффициент в случае ТК незначителен и свидетельствует о небольшой роли в пирозлектрическом эффекте факторов, связанных с параметрами λ_1 и β_1 . На этом же рисунке приведены значения γ композитов на основе

ЦТС-19 и ПКР-57 в зависимости от Φ . Зависимости $\gamma = f(\Phi)$ композитов нелинейны, причем у композиций с титанатом кальция пироккоэффициент медленно растет с увеличением Φ , а у композиций с ЦТС-19 и ПКР-57 он резко возрастает, начиная с $\Phi \geq 30\%$ об.

В таблице 1 приведены значения некоторых параметров, входящих в формулу (3) для композитов ПП+ТК и ПЭВП+ТК: значения P_n , определенные из кривых ТСД, λ_1 , β_1 при 373 К и пироккоэффициентов, вычисленные по формуле (3), и значения γ_n , найденные экспериментально (рис. 1) при 373 К.

Таблица 1.

Композиция	$P_n, \frac{Кл}{М^2}$	$\lambda_1, К^{-1}$	$\beta_1, К^{-1}$	$\gamma_n, \frac{мкКл}{М^2К}$	$\gamma_n, \frac{мкКл}{М^2К}$
ПЭВП+ТК	0,022	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	10	14
ПП+ТК	0,048	$3 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	14	22

Видно, что между вычисленными и экспериментальными значениями γ имеется определенное соответствие, хотя $\gamma < \gamma_n$. Как показывают эксперименты, в случае композиции ПП+ТК значение P_n и, следовательно, γ примерно в два раза больше, чем в случае ПЭВП+ТК. Это показывает, что полимерная фаза пироккокомпозитов не является просто пассивной связующей, а во многом определяет развитие электронно-ионных и поляризационных процессов, ответственных за пирозэффект.

Из табл. 1 видно, что в случае диспергирования ПЭВП и ПП пьезочастицами соотношение γ_n этих композитов, т.е. $\gamma_n^{ПП} / \gamma_n^{ПЭВП} < 2$, что еще раз подтверждает предположение о том, что пирозлектрический эффект в композитах на основе полимеров и сегнетопьезоэлектриков определя-

ется, в основном, $\frac{\partial P_{12}}{\partial T}$, а не объемным расширением и сжатием в результате нагревания и охлаждения.

Вклад диэлектрической проницаемости полимерной фазы выявлен путем исследования композитов на основе ПВДФ с $\epsilon = 12$. При выбранной пьезофазе (ПКР-7М) композиты на основе ПВДФ обладают высоким пирозлектрическим коэффициентом, хотя $\epsilon_{ПВДФ} / \epsilon_{ПЭВП} \neq \gamma_n^{ПВДФ+ПКР-7М} / \gamma_n^{ПЭВП+ПКР-7М}$ (таблица 2).

Влияние теплофизических параметров, в частности, коэффициента температуропроводности и температурного коэффициента расширения (ТКР), изучено путем выявления взаимосвязи между ними и пироккоэффициентом.

Таблица 2.

Композиция	$T_{об}, К$	Условия поляризации		Объемное содержание, Φ в %	$\gamma_n, \frac{мкКл}{М^2К}$	ϵ	$\gamma / \epsilon \epsilon_0, \frac{мкКл}{М^2К}$
		$E_n, МВ/м$	$T_n, К$				
ПВДФ+ПКР-3М	373	1,5	373	50	240	63	3,8
ПВДФ+ПКР-7М	373	6,0	393	50	110	183	0,6
ПЭВП+ПКР-3М	393	6,0	393	50	75	65	1,2
ПЭВП+ПКР-7М	398	6,0	393	50	50	120	0,5

Известно, что пирозлектрический коэффициент является суммарным пироккоэффициентом, поскольку он состоит, в основном, из двух слагаемых: $\gamma = \gamma^1 + \gamma^2$, где γ^1 - пироккоэффициент, определяемый температурным изменением остаточной дипольноориентационной поляризации диэлектрика при сохранении его первоначальных геометрических размеров (первичный пироккоэффициент); γ^2 - пироккоэффициент, соответствующий температурному изменению поляризации только вследствие термического расширения [3]. Отметим, что при выбранном пьезонаполнителе композиты на основе ПВДФ обладают высокими пирозлектрическими коэффициентами (γ) и прочувствительностью ($\gamma / \epsilon \epsilon_0$) по сравнению с полиолефиновыми

композитами (таблица 2), хотя коэффициент температуропроводности ПВДФ меньше, чем коэффициент температуропроводности ПЭВП (рис. 2,а).

Из рис. 3 (а) видно, что с увеличением объемного содержания пьезофазы абсолютное значение температурного коэффициента расширения композита заметно уменьшается (кривая 1). В тоже время пироккоэффициент растет с увеличением Φ быстрее, чем по линейному закону. Анализ зависимости коэффициента температуропроводности пьезокерамики ПКР-3М и ПКР-7М от температуры (рис. 2,б) и температурной зависимости ТКР композитов с этими пьезокерамиками (рис. 3,б) показывает, что вклад процесса термического расширения в пирозлектрический эффект незначителен, так как, хотя композиты на основе

нием остаточной дипольноориентационной поляризации диэлектрика при сохранении его первоначальных геометрических размеров (первичный пироккоэффициент); γ^E -пироккоэффициент, соответствующий температурному изменению поляризации только вследствие термического расширения [3]. Отметим, что при выбранном пьезонаполнителе композиты на основе ПВДФ обладают высокими пьезоэлектрическими коэффициентами (γ) и прочувствительностью ($\gamma/\epsilon\epsilon_0$) по сравнению с полнолефиновыми композитами (таблица 2), хотя коэффициент температуропроводности ПВДФ меньше, чем коэффициент температуропроводности ПЭВП (рис.2,а).

Из рис.3 (а) видно, что с увеличением объемного содержания пьезофазы абсолютное значение температурного коэффициента расширения композита заметно уменьшается (кривая 1). В то же время пироккоэффициент растет с увеличением Φ быстрее, чем по линейному закону. Анализ зависимости коэффициента температуропроводности пьезокерамических ПКР-3М и ПКР-7М от температуры (рис.2,б) и температурной зависимости ТКР композитов с этими пьезокерамиками (рис.3,б) показывает, что вклад процесса термического расширения в пьезоэлектрический эффект незначителен, так как, хотя композиты на основе

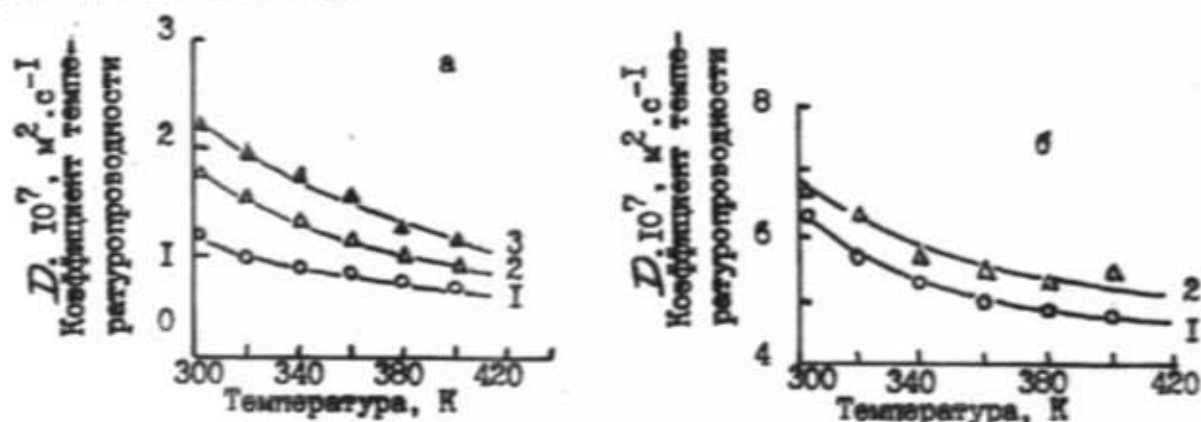


Рис.2. Температурная зависимость коэффициента температуропроводности полимеров: (а)-ПВДФ (1), ЭНП (2), ПЭВП (3) и пьезокерамика; (б) - ПКР-3М (1), ПКР-7М (2).

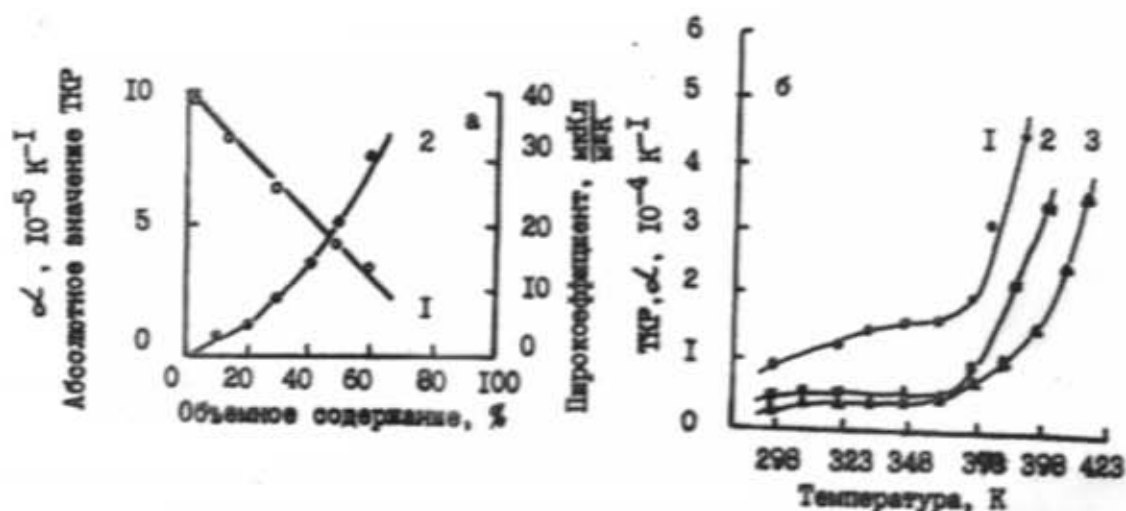


Рис.3. Зависимость абсолютного значения ТКР (1), γ (2) композита ПЭВП+ПКР-3М от объемного содержания ПКР-3М: (а) и температурная зависимость ТКР композитов на основе ПЭВП; (б) 1-ПЭВП, 2-ПЭВП+ПКР-7М, 3-ПЭВП+ПКР-3М. $\Phi=50\%$ об.; размер частиц 63:100 мкм.

ПКР-7М имеют высокий ТКР, но их пироккоэффициент заметно меньше, чем у композитов на основе ПКР-3М (таблица 2).

Таким образом, можно считать, что пироккоэффициент, соответствующий температурному изменению поляризации вследствие термического расширения композитов полимер-пьезоэлектрик незначителен. Поэтому формирование высокого пьезоэлектрического состояния в композитах следует, в основном, объяснить изменением реориентаци-

онной поляризации доменов в поле инжектированных на границе раздела фаз в процессе электрополяризации зарядов. Взаимосвязь между инжектированными межфазными зарядами и реориентационной поляризацией, и, следовательно, пьезоэлектрическим коэффициентом является ключевым вопросом в определении особенности формирования пьезоэлектрического эффекта в композитах. Это будет предметом наших дальнейших исследований.

- [1] *А.Н. Мамедов, М.Г. Шахтахтинский, М.А. Курбанов.* Поляризационные процессы в пьезо- и пироэлектрических композициях. Препринт №242, Баку, 1987, с.107.
- [2] *Е.Г. Фесенко, А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская.* Новые пьезокерамические материалы. Ростов-на-Дону, РГУ, 1983, с.145.
- [3] *М. Лайнс, А. Гласс.* сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М., Мир, 1981, с.736.

S.N. Musayeva, M.H. Şahtaxtinski, M.Ə. Qurbanov, F.İ. Seyidov, Ə.İ. Məmmədov, A.O. Rəhimov

POLİMER-PYEOELEKTRİK HETEROGEN SİSTEMDƏ PİROELEKTRİK EFFEKTİNİN YARANMA XÜSUSİYYƏTLƏRİ

Polimer-pyzeoelktrik heterogen sistemdə piroelktrik effektdə təqdim edilmişdir. Göstərilmişdir ki, kompozitlərdə piroelktrik polimer matrisanın dielektrik nüfuzluğu ilə mütənəsib deyil. Piroelktrik effekti heterogenlik, yükün qeyri-bərabər paylanması və kompozitin termik genişlənməsi nəticəsində polyarizasiyanın dəyişməsi ilə əlaqədar deyil.

S.N. Musaeva, M.G. Shakhtakhtinski, M.A. Kurbanov, F.I. Seidov, A.I. Mamedov, A.O. Ragimov

THE PECULIARITIES OF PYROELECTRIC EFFECT FORMATION IN THE POLYMER-PIEZOELECTRIC HETEROGENEOUS SYSTEM

Pyroelectric effect in the polymer-piezoelectric heterogeneous system has been investigated. It is shown that pyroelectric coefficient in the composites does not proportional to dielectric constant of polymer matrix. Pyroelectric effect is not due to the heterogeneity, uneven distribution of the charge and change of the polarization in consequence of thermal expansion of the composite.

Дата поступления: 19.11.96.

Редактор: М.К. Керимов