

## МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АКТИВНЫХ КОМПОЗИТОВ В СИЛЬНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

М.А. КУРБАНОВ, С.А. АБАСОВ, С.Н. МУСАЕВА, И.А. ФАРАДЖЗАДЕ

Институт Физики АН Азербайджана

340143, Баку, пр. Г. Джавида, 33

Исследованы механические прочностные свойства активных композитов полимер-пьезокерамика в сильных электрических полях. Показано, что сильное электрическое поле заметно уменьшает механические свойства композитов полимер-пьезокерамика. Предложен возможный механизм уменьшения механических свойств композитов при приложении сильного электрического поля.

Созданные на основе термопластических полимерных диэлектриков и сегнетоэлектриков пьезо- и пьезоэлементы в зависимости от условий эксплуатации могут находиться под воздействием различных электро-физических факторов (сильное электрическое поле, механическое напряжение  $\sigma$  и температура  $T$ ). При воздействии импульсного давления на пиро-, пьезоэлектрический элемент можно генерировать электрический импульс мощностью до нескольких сотен киловатт. Однако при этом не удастся добиться выделения на нагрузке всей запасенной в процессе поляризации энергии из-за пробоя и механического разрушения указанных элементов. Поэтому исследование электрического времени жизни в условиях действия механического напряжения и температуры, а также механической долговечности при одновременном приложении сильного электрического поля представляет не только научный, но и практический интерес для разработки композитов различных назначений [1].

Рассмотрим механические прочностные свойства композиции на основе полипропилена (ПП) и сегнетоэлектриков.

На рис. 1, а представлены зависимости  $\lg \tau$  от  $\sigma$  композиций на основе ПП и сегнетоэлектрических наполнителей семейства цирконата-титаната-свинца (ЦТС-19, ПКР-3М) при температуре 231 К. Видно, что с увеличением объемного содержания пьезокерамики ПКР-3М в композиции, начиная с 10 % об., долговечность (механическая прочность) композиции уменьшается. Интересным является тот факт, что при постоянстве объемного содержания  $\Phi$  наполнителя, например 30% об., механическая прочность композиции ПП+ЦТС-19 меньше (кривая 5), чем прочность композиции ПП+ПКР-3М (кривая 4). Механическая прочность композиции ПП+ПКР-3М при  $\tau = 1$  с в зависимости от объемного содержания пьезонаполнителя ПКР-3М уменьшается. Изучена и температурно-силовая зависимость долговечности композиции ПП+ПКР-3М при  $\Phi = 20$  % об. (рис. 1, б). Экспериментальные результаты показывают, что для ПП+ПКР-3М с  $\Phi = 20$  % об. выполняется известная формула долговечности [2]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - \gamma_m \sigma}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $\tau_0$ ,  $U_0$  и  $\gamma_m$  — коэффициенты, определяющие прочностные свойства исследуемого диэлектрика. Предэкспоненциальный множитель  $\tau_0$  является универсальной постоянной, имеет размерность времени и соответствует

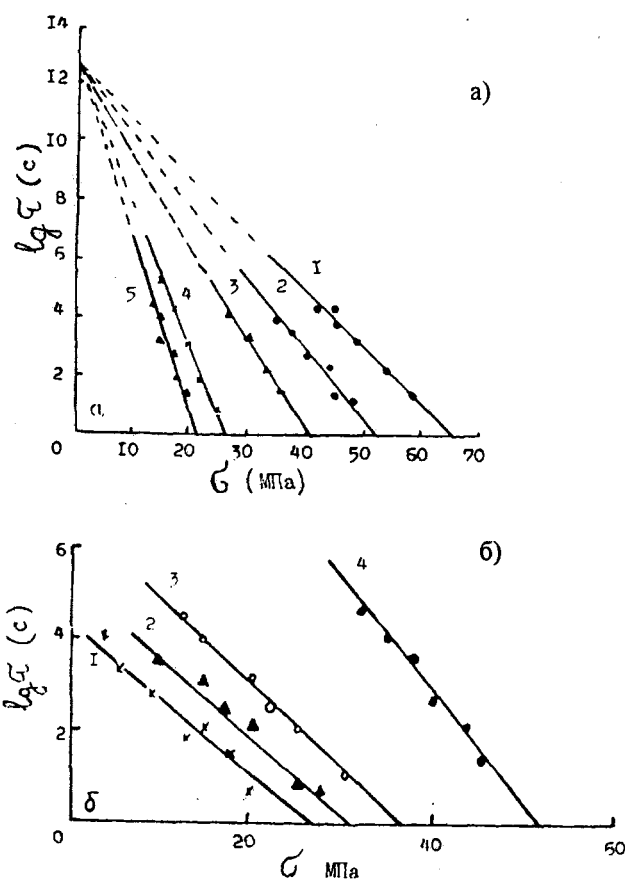


Рис. 1. а) Зависимость логарифма механической долговечности ( $\lg \tau$ ) от механического напряжения ( $\sigma$ ) для композитов ПП+ПКР-3М и ПП+ЦТС-19 при различных объемных содержаниях пьезонаполнителя: 1 - ПП+10% об. ПКР-3М; 2 - ПП+20% об. ПКР-3М; 3 - ПП+25% об. ПКР-3М; 4 - ПП+30% об. ПКР-3М; 5 - ПП+30% об. ЦТС-19.  
б) Зависимость  $\lg \tau$  от  $\sigma$  для композита ПП+ПКР-3М при различных температурах: 1 - 293 К; 2 - 273 К; 3 - 243 К; 4 - 213 К.

$10^{-12} - 10^{-14}$  с, что совпадает с периодом тепловых колебаний атомов около своего равновесного положения в твердых телах. Коэффициент  $U_0$  является энергией активации механического разрушения, величина которого зависит от природы разрывающихся связей. На основе (рис. 1, б) были построены графики зависимостей  $\lg \tau$  от  $1/T$  для указанной композиции при различных значениях механического напряжения  $\sigma$ . Оказывается, что прямые, отвечающие различным значениям  $\sigma$ , пересекаются

в точке-полусе, которая находится на оси ординат (рис.2,а).

Переписав формулу (1) в виде:

$$U = U_0 - \gamma_m \sigma = 2,3 RT (\lg \tau - \lg \tau_0) \quad (2)$$

для всех экспериментальных значений  $\lg \tau$  и  $T$ , соответствующих разным значениям  $\sigma$ , мы определили энергию активации процесса механического разрушения и построили зависимость от  $\sigma$  при  $\lg \tau_0 = -12$  (рис. 2,б). Видно, что значение энергии активации процесса механического разрушения полимерных пьезокомпозиций линейно возрастает с уменьшением  $\sigma$ . Такие же результаты получены при  $\Phi = 10\%$  об. ПКР-3М. При экстраполяции  $U$  к  $\sigma = 0$  получается, что прямые с разными наклонами, соответствующие композициям ПП+ПКР-3М с  $\Phi = 10\%$  об. (прямая 1) и  $\Phi = 20\%$  об. (прямая 2) пересекаются в одной точке на оси ординат, отвечающей значению энергии активации  $U_0 \approx 24$  ккал/моль. Структурно-чувствительный коэффициент  $\gamma_m$ , численно равный тангенсу угла наклона прямых  $U = f(\sigma)$ , имеет разные значения для композиций с различным содержанием пьезонаполнителя. Найденные значения  $\tau_0$ ,  $U_0$  и  $\gamma_m$  для композиции ПП+ПКР-3М с различными  $\Phi$  приведены в таблице 1.

В таблице 1, кроме кинетических параметров разрушения приведены и значения механической прочности  $\sigma$  для композиции ПП+ПКР-3М с различными  $\Phi$  при  $\tau = 1$  С и  $T = 213$  К. Из таблицы видно, что коэффициенты  $\tau_0$ ,  $U_0$  постоянны для всех образцов, т.е. не зависят от степени наполнения пропиленовой матрицы. Однако варьирование объемного содержания ПКР-3М в пропиленовой матрице приводит к изменению  $\gamma_m$  и  $\sigma$ . Незменность вели-

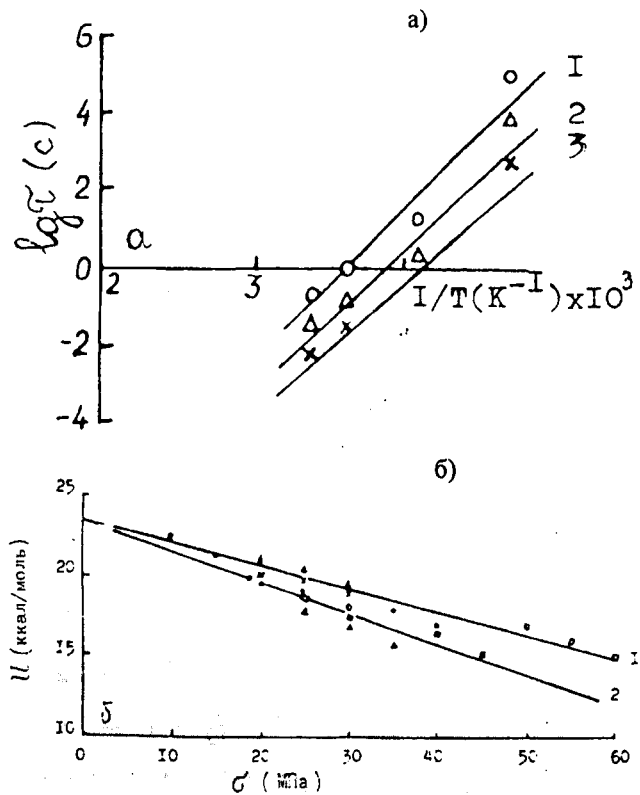


Рис.2. а) Зависимость  $\lg \tau$  от  $1/T$  для композита ПП+ПКР-3М при  $\Phi = 20\%$  об. и различных механических напряжениях: 1 – 30 МПа; 2 – 35 МПа; 3 – 40 МПа. б) Зависимость энергии активации  $U$  от механического напряжения для композита ПП+ПКР-3М при 10% об. ПКР-3М (1) и 20% об. ПКР-3М (2).

Таблица 1.

Пьезокомпозиция	Кинетические параметры			
	$\tau_0, \text{С}$	$U_0, \text{Ккал/моль}$	$\gamma_m, \text{ккал} \cdot \text{МПа}^{-1} / \text{моль}$	$\sigma, \text{МПа при } T=213 \text{ К}$
ПП+ПКР-3М $\Phi = 10\%$ об.	$10^{-12}$	24	0,14	65
ПП+ПКР-3М $\Phi = 20\%$ об.	$10^{-12}$	24	0,19	53
ПП+ПКР-3М $\Phi = 30\%$ об.	$10^{-12}$	24	0,23	28
ПП+ПКР-3М $\Phi = 40\%$ об.	$10^{-12}$	24	0,28	22

чины  $U_0$  при изменении содержания пьезонаполнителя в композиции и совпадение ее с энергией разрыва С-С связи позволяют нам сделать предположение о том, что разрушение полипропиленовых пьезокомпозиций происходит, в основном, из-за разрывов химических связей макромолекул ПП.

Исследовано и влияние сильного электрического поля на механическую долговечность полимерных пьезокомпозиций (рис. 3,а).

Как и в случае чистого полимера [3] приложение сильного электрического поля приводит к заметному снижению механической долговечности (прочности) композиций. Степень снижения механической долговечности нами был определен как  $\Delta\sigma = \sigma - \sigma_E$ , где  $\sigma$  - механическая прочность при  $\tau = 1$  С и  $E = 0$ , а  $\sigma_E$  - механическая

прочность при  $\tau = 1$  С и  $E \neq 0$ . Из рис.3,б видно, что  $\Delta\sigma$  с увеличением содержания пьезонаполнителя в матрице, в условиях наших экспериментов, практически линейно уменьшается. Можно предположить, что с ростом содержания пьезокерамики в полимерной матрице уменьшится вероятность образования эффективных электронов в композиции, их участия в процессе возмущения, и, следовательно, разрушения молекулярных цепей [4]. Этому, по-видимому, способствуют следующие факторы. Во-первых, как уже было отмечено, возникновение заряженных частиц и их стабилизация в полимерном материале зависит от характера и размеров различных микродефектов. Пьезоэлектрические частицы, в основном, располагаются в аморфной фазе полимерной матрицы и как

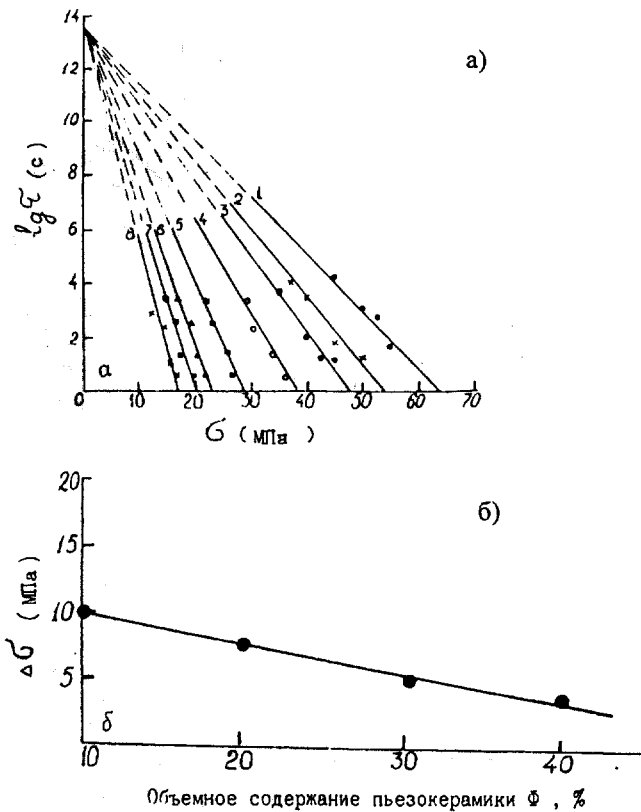


Рис. 3. а) Зависимость  $1/g\sigma$  от  $\sigma$  для композитов ПП+ПКР-3М и ПП+ЦТС-19 при  $E=0$  (1,3,5,7) и  $E=3,2 \cdot 10^7$  В/М (2,4,6,8) и  $T=213$  К.  
 1,2 - ПП+10% об. ПКР-3М; 3,4 - ПП+10% об. ЦТС-19; 5,6 - ПП+20% об. ПКР-3М; 7,8 - ПП+40% об. ПКР-3М;  
 б) Зависимость  $\Delta\sigma$  от  $\Phi$  для композита ПП+ПКР-3М.

будто заполняют ее. Электроны, возмущающие макромолекулы, также образуются и стабилизируются, в основном, в аморфной фазе. Можно допустить, что заполнение этой фазы приводит к затруднению размножения и ускорения электронов. Во-вторых, введение пьезоэлектрика в ПП приводит к снижению кристалличности, т.е. приводит к аморфизации полимера и, следовательно, увеличению концентрации центров захвата (ловушки) эффективных электронов, возмущающих химические связи поли-

мерных молекул. Это показывает что, чем больше степень аморфизации, тем меньше вклад электрического поля в уменьшении механической долговечности, что также объясняется увеличением энергетической глубины залегания заряженных частиц, возмущающих химические связи ПП. В третьих, с увеличением объемного содержания ПКР-3М от 10 % до 50 % об. происходит не только полная аморфизация, но и уменьшение доли полимера (ПП) в композиции, и, следовательно, уменьшение кажущегося объема, где, в основном, происходит возникновение и размножение зарядов. В четвертых, с увеличением содержания ПКР-3М в композиции увеличивается эффективная поверхность граничных слоев, а это, в свою очередь, приводит к уменьшению подвижности большого числа полимерных цепей и, следовательно, к ухудшению процессов опустошения зарядов и ловушек и их участию в интенсификации разрушения. Пятым, причем немаловажным, по нашему мнению, фактором, приводящим к уменьшению влияния сильного электрического поля с увеличением содержания пьезонаполнителя, является электроотрицательность катионов, входящих в состав пьезокерамики [5]. Так, например, в химическом составе ПКР-3М ( $PbTiO_3-PbZrO_3-PbNb_{2/3}Zn_{1/3}O_3-PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O_3-MnO_2$ ) содержатся электроотрицательные катионы, и, следовательно, они могут быть глубокими ловушками для электронов и, поэтому, их присутствие и увеличение их концентрации с ростом объемного содержания ПКР-3М несомненно приведут к ограничению числа эффективных электронов при заданных  $E, \sigma, T$  и, тем самым, снижению вклада сильного поля в разрушении при совместном действии  $E$  и  $\sigma$ .

Таким образом, процесс механического разрушения композитов полимер-пьезоэлектрик в сильном электрическом поле характеризуется следующими стадиями: образованием в неупорядоченных участках полимерной матрицы за счет инжекционных процессов свободных электронов; ускорением их в электрическом поле; динамическим возмущением электронами молекулярных связей, которое, совместно с механическим напряжением, способствует интенсивному термофлуктуационному разрыву химических связей; образованием свободных радикалов, накопление которых приводит к формированию главного канала механического разрушения.

[1] М.А. Курбанов. Диссер. Докт. Физ.-мат. Наук, Баку, 1984, с. 450.  
 [2] В.Р. Регель, А.И. Слуцкур, З.К. Томашевский. В кн. «Кинетическая природа прочности твердых тел», М. «Наука», 1974, с. 560.  
 [3] С.А. Абасов, М.А. Курбанов, Т.М. Велиев, М.М. Кулиев. ФТТ, 1982, т.24, в.3, с.693-695.  
 [4] М.А. Курбанов, С.А. Абасов, Б.А. Гусейнов, М.М. Кулиев. ВМС, 1983, т. XXV, №4, с.721-725.  
 [5] Е.Г. Фесенко, А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская. «Новые пьезокерамические материалы», 2, Ростов-на-Дону, РГУ, 1983.

М.Ә. Qurbanov, S.A. Abasov, S.N. Musayeva, İ.A. Fərəczađe

GÜCLÜ ELEKTRİK SAHƏSİNDƏ AKTİV KOMPOZİTLƏRİN MEXANİKİ XASSƏLƏRİ

Polimer-pyeelektirik əsasında aktiv kompozitlərin mexaniki möhkəmlilik xassələri güclü elektrik sahəsində tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, güclü elektrik sahəsinin tətbiq edilməsi polimer-pyeelektirik əsasında kompozitlərin mexaniki xassələrini kəskin azaldır. Güclü elektrik sahəsinin təsiri ilə kompozitlərin mexaniki xassələrinin azalmasının mümkün mexanizmi təqdim edilmişdir.

# МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АКТИВНЫХ КОМПОЗИТОВ В СИЛЬНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

**М.А. Курбанов, S.A. Abasov, S.N. Musaeva, I.A. Faradzhzade**

## **MECHANICAL PROPERTIES OF THE ACTIVE COMPOSITES AT THE HIGH ELECTRIC FIELD**

Mechanical strength properties of the active polymer-piezoceramics composites at the high electric field are investigated. It is shown that at the action of high electric field the mechanical properties of the polymer-piezoceramics composites distinctly decrease. The possible mechanism of the decrease of mechanical properties of composites at the action of high electric field is presented.

*Дата поступления: 29.09.99*

*Редактор: С.И. Мехтиева*