

**Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Тверской государственный университет»**

На правах рукописи

Данилов Анатолий Юрьевич

**ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С ВЫСОКИМИ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ И ТЕРМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ**

02.00.04 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор хим. наук,
профессор Пахомов Павел
Михайлович

Тверь – 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Электретные свойства полимеров	8
1.2. Сегнетоэлектрические свойства полимеров и наполненных полимеров	9
1.3. Структура и свойства поливинилиденфторида (ПВДФ). Закономерности появления сегнетоэлектричества в ПВДФ	12
1.4. Электретные свойства полиамидбензимидазола (ПАБИ)	23
1.5. Сегнетоэлектрические свойства композитов	25
1.6. Электропроводящие полимерные материалы	46
1.7. Получение сегнетоэлектрических полимерных композитов	51

Глава 2. Образцы и методы исследования

2.1. Исходные вещества	60
2.2. Получение пленок поливинилиденфторида	60
2.3. Получение пленок полиамидбензимидазола	61
2.4. Получение пленок из смеси полимеров ПВДФ и ПАБИ	61
2.5. Методы измерения	
2.5.1. Метод ИК спектроскопии	62
2.5.2. Метод оптической и электронной микроскопии	63
2.5.3. Термогравиметрический анализ	65
2.5.4. Метод тепловых шумов	67
2.5.5. Мостовой метод	68

Глава 3. Получение и строение полимерных композиционных материалов

3.1. Строение пленок ПВДФ и композитов на его основе	70
3.2. Строение пленок ПАБИ и композитов на его основе	74
3.3. Строение пленок из смеси полимеров ПВДФ и ПАБИ и композитов	78

на ее основе

3.3.1. Структура композитов на основе смеси полимеров ПВДФ и ПАБИ 80

Глава 4. Физико-химические свойства композиционных материалов

4.1. Термические свойства полимерных композиционных материалов 84

4.2. Сегнетоэлектрические свойства ПВДФ и композитов на его основе 85

4.3. Сегнетоэлектрические свойства пленок на основе матрицы из смеси полимеров ПВДФ и ПАБИ 91

4.4. Сегнетоэлектрические свойства полимерных композиционных материалов на основе матрицы из смеси полимеров ПВДФ и ПАБИ 97

Выводы 102

Список литературы 104

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в промышленности, а именно, в электронике, микроэлектронике, авио- и ракетостроении находят широкое применение полимерные композиционные материалы. Синтез новых полимерных материалов и изучение их свойств, входят в ряд наиболее актуальных проблем физической химии и современного материаловедения.

Особый интерес представляют полимерные композиционные материалы (ПКМ) с высокими электромагнитными, термическими и механическими свойствами. Для улучшения данных свойств в полимерные матрицы вводят различного рода наполнители – сегнетоэлектрики и ферромагнетики.

Фторсодержащие гибкоцепные кристаллизующиеся полимеры обладают целым рядом ценных электрофизических свойств. Например, политетрафторэтилен (ПТФЭ), имея высокое удельное сопротивление, повышенную термостойкость и устойчивость к агрессивным средам широко используется в получении нового класса материалов – полимерных электретах. Другой представитель этого класса полимеров – поливинилиденфторид (ПВДФ) и его сополимеры привлекают широкий круг исследователей по причине обнаружения в них сегнетоэлектричества или пьезоэлектричества. Высокая спонтанная поляризация и образование полярных нецентросимметричных кристаллов приводит к появлению в этих материалах высокой пьезо- и пироактивности [1].

ПВДФ $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_n$ – это гибкоцепной аморфно-кристаллический полимер с температурой плавления $171-178^\circ\text{C}$ и температурой стеклования $T_{\text{ст}}=-40^\circ\text{C}$. Пьезоэлектрические свойства ПВДФ, зависят от полиморфного состава кристаллической фазы (различают α , β , γ , и α_p модификации), морфологического разнообразия структуры, а также неоднородностей аморфных зон. Он способен проявлять выраженный пьезоэлектрический эффект только при наличии большой доли сильнополярных сегнетоэлектрических кристаллитов β -формы, однако кристаллизация ПВДФ в обычных условиях приводит к образованию слабополярной α модификации. В настоящее время

сополимеры винилиденфторида с трифторэтиленом изучены более полно, чем гомополимер, поскольку они способны кристаллизоваться с образованием кристаллитов β -формы без дополнительных воздействий. Однако введение звеньев сомономеров в ПВДФ приводит к существенному понижению степени кристалличности и температуры Кюри (при которой исчезают сегнетоэлектрические свойства), поэтому задача получения пленки ПВДФ с высоким содержанием β модификации остается весьма актуальной. Известно, что одним из наиболее перспективных способов формирования кристаллитов β -формы в ПВДФ является ориентационная вытяжка пленки [2-4].

Для поляризации пленок ПВДФ и регистрации пьезоэффекта на них наносятся контактные электроды, которые обычно делаются вакуумным напылением металлов [5].

Также в последнее время повышенный интерес вызывает термостойкий полимер – полиамидбензимидазол (ПАБИ), содержащий ароматические и гетероциклические группировки. Пьезоэлектрические свойства композиционных материалов на основе ПАБИ не исследованы. Основным моментом, обусловившим выбор в качестве матрицы, гетероциклического полиамида, является тот факт, что температура Кюри сегнетоэлектрического наполнителя значительно меньше, чем температура стеклования ПАБИ. Это позволяет проводить поляризацию композита при температурах, близких к точке Кюри без термической деструкции полимера и без заметной пластической деформации последнего [6].

Целью работы являлось получение и изучение физико-химических свойств и строения ПКМ на основе сегнетоэлектрического наполнителя НЦТС-1 и матрицы из ПВДФ или ПАБИ, а также смеси двух полимеров ПВДФ+ПАБИ.

В работе были поставлены следующие **задачи**:

1. Получить пленочные образцы на основе ПВДФ, ПАБИ и смеси этих полимеров ПВДФ+ПАБИ.
2. Изучить структуру полученных полимерных матриц с помощью микроскопических и спектральных методов анализа.

3. Оценить термическую стабильность полученных полимерных пленок.
4. Получить ПКМ со связанностью 0-3 типа на основе данных полимерных матриц с пьезокерамикой НЦТС-1 в качестве наполнителя, и изучить их термическую стойкость.
5. Исследовать физико-химические свойства различных ПКМ и провести их сравнительный анализ.

Научная новизна работы. Впервые синтезирован ПКМ из смеси двух полимеров ПВДФ и ПАБИ, который обладает высокими сегнетоэлектрическими свойствами и термостойкостью. С помощью различных оптико-спектральных методов ИК Фурье-спектроскопия – метод упругого рассеяния, 3D ИК спектроскопия, оптическая и электронная микроскопия) изучена морфология и «химическое» изображение полученных ПКМ. Также исследована их термическая стойкость. Показано, что при смешении ПВДФ и ПАБИ получается материал, термостойкость которого значительно выше, чем у отдельно взятых полимеров (явление синергизма). Впервые получен ПКМ (полимер+пьезокерамика) со связанностью 0-3 типа. Для матрицы, полученной из смеси полимеров и композитов на ее основе, измерено значение спонтанной поляризации, диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь. Обнаружено высокое значение диэлектрической проницаемости для матрицы на основе смеси полимеров, которое в несколько раз превышает значение диэлектрической проницаемости отдельно взятых полимеров. Эти достижения в области композиционного материаловедения позволяют вплотную приблизиться к созданию материалов с уникальным комплексом высоких термических и сегнетоэлектрических свойств.

Практическая значимость работы. Полученные в работе гибкие и термостойкие ПКМ с высокими сегнетоэлектрическими свойствами могут быть использованы для изготовления различного рода пьезоэлектрических элементов, актюаторов и акустических датчиков в различных устройствах. Эти ПКМ могут применяться в агрессивных средах.

Основные положения работы, выносимые на защиту:

- методика получения нового трехкомпонентного полимерного композиционного материала;
- данные изучения структуры ПКМ оптико-спектральными методами;
- выявленные закономерности влияния условий получения на структурно-морфологические параметры ПКМ;
- результаты изучения термических и сегнетоэлектрических свойств ПКМ в зависимости от их состава и структуры, сравнительный анализ строения и свойств различных ПКМ.

Общая характеристика объектов и методов исследования. В качестве материала для изготовления ПКМ использованы ПВДФ, ПАБИ и пьезокерамика (НЦТС-1). Экспериментальные исследования выполнены с применением самых современных достижений в области ИК Фурье-спектроскопии (анализ упругого рассеяния света в ИК диапазоне и запись 3D ИК спектров), оптической микроскопии, метода сканирующей электронной микроскопии и термогравиметрии. Сегнетоэлектрические свойства (диэлектрическая проницаемость, поляризуемость, тангенс угла диэлектрических потерь и емкость) образцов характеризовали мостовым методом и методом тепловых шумов.

Личный вклад автора. Автором проведен анализ литературных данных, определены цель и основные задачи работы. Все результаты, приведенные в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии. Автором осуществлено обоснование методов и реализовано получение представленных в работе материалов, обоснованы и приведены экспериментальные методики по исследованию полученных образцов. Совместно с научным руководителем проведен анализ и интерпретация полученных результатов, сформулированы основные выводы и научные положения, выносимые на защиту. Соавторы совместных публикаций принимали участие в постановке экспериментальных задач, проведении ряда измерений и обсуждении результатов.

Степень достоверности и апробация работы. Достоверность результатов диссертации обеспечивается анализом литературных данных, корректной постановкой исследовательских задач, применением современных методов регистрации и обработки экспериментальных данных, сравнением с результатами, полученными в исследованиях других авторов.

Основные результаты работы были представлены и обсуждены на конференциях: German-Russian conference on fundamentals and applications of nanoscience (Berlin, Germany, 2012), Russian-French symposium on composite materials. (Saint Petersburg, Russia, 2012), Молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург 2008, 2009), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2010), Областной научно-технической конференция молодых ученых «Физика, химия и новые технологии» в рамках Каргинских чтений (Тверь, 2008, 2009, 2010), Санкт – Петербургская конференция молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт – Петербург, 2008, 2009).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 статей, из них 4 в научных журналах рекомендованных ВАК, а также 14 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов и списка цитируемой литературы (123 наименований). Общий объем диссертации составляет 117 страниц машинописного текста, содержит 60 рисунка и 3 таблицы.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. ЭЛЕКТРЕТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Электрет – это диэлектрик, имеющий на поверхности электрические заряды, длительно сохраняющиеся во времени. Электретные свойства полимеров тесно связаны с электростатическими свойствами, и, по существу, их можно было бы рассматривать вместе. Однако в процессе развития науки об электретах оказалось, что для разработки электретов с высокими параметрами теория электростатических свойств диэлектриков может быть использована только весьма ограниченно, и наоборот, именно развитие науки об электретах внесло свой вклад в развитие представлений об электростатических явлениях в диэлектриках. В процессе исследования диэлектриков было найдено так много нового, что оправданно рассмотрение электретных свойств отдельно от электростатических, тем более, что электростатические свойства рассматриваются преимущественно как нечто отрицательное, мешающее производственным процессам, приводящее к пожарам, браку, а электретные – как положительные характеристики.

Если электростатические заряды возникают преимущественно случайно, то электретные – в результате специальной обработки диэлектрика [1].

Все электреты можно разделить на две группы: электреты, обладающие дипольными зарядами, и электреты, обладающие инжектированными извне зарядами. В первом случае знак заряда на поверхности противоположен знаку напряжения на прилегающем электроде, поэтому этот вид зарядов называют так же гетерозарядом; во втором случае знак заряда на поверхности тот же, что и напряжение на прилегающем электроде, этот заряд называют гомозарядом. Однако гетерозаряд может возникать не только в результате дипольной ориентации, но и от смещения ионов в процессе поляризации.

1.2. СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ И НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Пьезоэлектричеством (сегнетоэлектричеством) называется генерирование диэлектриками электрических зарядов при их механической деформации (нагрузении), или механическая деформация диэлектриков при приложении внешнего электрического поля. Прямой пьезоэлектрический эффект заключается в возникновении электрических зарядов на поверхности диэлектрика и электрической поляризации внутри него при воздействии механических нагрузок F или деформации δ . Обратный пьезоэлектрический эффект заключается в возникновении деформации диэлектрика при приложении к нему электрической разности потенциалов.

Пьезоэффектом обладают кристаллы с определенной группой симметрии, поликристаллические материалы, являющиеся пьезоэлектрическими текстурами, смеси кристаллических частиц с аморфным материалом, аморфные диэлектрики с ориентационными диполями, образующими пьезоэлектрическую текстуру. К пьезоэлектрическим текстурам могут относиться только ацентрические текстуры, поскольку электрическая поляризация невозможна в среде, имеющей вектор симметрии.

Пьезоэлектричество может быть описано термодинамически. Внутренняя энергия U зависит от геометрических размеров образца пьезоэлектрика, внешнего электрического поля, приложенного к диэлектрику $E_{\text{п}}$, и энтропии S

$$dU = Fd\delta - PdE_{\text{п}} + TdS. \quad (1.1)$$

Деформация $d\delta$ может быть разной по осям x, y, z . Для плоских образцов $\delta(z) \ll \delta(z), \delta(z)$. Энергия Гиббса равна

$$G = U - TS - F\delta; \quad (1.2)$$

$$-\delta = (\partial G / \partial F)_{T,E}; \quad -S = (\partial G / \partial T)_{E,F}$$

Пьезомодуль определяется поляризацией P независимо от ее природы (она может быть обусловлена и ориентацией диполей, и смещением ионов, и неравномерным распределением носителей зарядов, инжектированных в диэлектрик извне).

Пьезоэлектрической константой является также e – пьезоэлектрическая константа деформации, равная

$$e = (\partial P / \partial \delta)_{T,E}. \quad (1.3)$$

Помимо пьезоэффекта, обусловленного поляризацией, существует и пьезоэффект от приложенного внешнего поля E . Поскольку D связано с поляризацией P равенством

$$D = \epsilon_0 \epsilon E + P, \quad (1.4)$$

и в тоже время зависит от механической нагрузки F и изменения температуры ΔT , то

$$D = \epsilon_0 \epsilon E + dF + p\Delta T. \quad (1.5)$$

Определение пьезоэлектрических свойств полимеров заключается в определении констант пьезомодуля или константы деформации, а также пьезокоэффициента g , определяющего чувствительность пьезоэлементов в режиме приема $g = d / \epsilon_0 \epsilon$.

Избирательность элементов в качестве пьезодатчиков в режиме приема определяет коэффициент $g = dg = d^2 / \epsilon_0 \epsilon$.

Важным параметром, определяющим пригодность пьезоматериала при использовании обратного пьезоэффекта – при преобразовании электрического сигнала в механическую деформацию, является коэффициент электромеханической связи $k = ge$

$$K = d^2 E_y / \epsilon_0 \epsilon. \quad (1.6)$$

Остаточная поляризация в электретах связана с инкрементом диэлектрической проницаемости. Пьезоэффект наблюдается также в образцах полимеров с неоднородным распределённым объемным зарядом [5].

Синтетические полимеры со спонтанной поляризацией в кристаллических областях – поливинилиденфторид, сополимеры винилиденфторида с тетрафторэтиленом, с трифторэтиленом, полиамид – 11, поли-3,3-бисхлорметиллоксетан – представляют собой смесь аморфного непьезоэлектрического полимера – матрицы – с частицами сегнетоэлектрика (сегнетоэлектрических кристаллов; рис. 1.1)

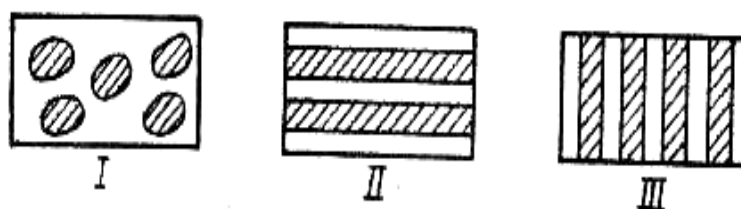


Рис. 1.1. Распределение наполнителя (заштриховано) в полимерной матрице [6].

Пьезоэлектрические характеристики полимеров можно значительно повысить, если вводить в полимерную матрицу частицы сегнетоэлектрической керамики [6-8].

В последнее время значительный интерес стали проявлять к наполненным полимерам как к пьезоэлектрикам. Наполнение полимеров существенно модифицирует их механические и термические свойства. Наполнение сегнетоэлектрическим порошком повышает диэлектрическую проницаемость полимера, делает возможным изготавливать пьезоэлементы с высокими пьезоэлектрическими свойствами, используя полимерную технологию – экструзию, литье под давлением, прессование, вытяжку и др. [8-17].

Теоретическое рассмотрение диэлектрических и пьезоэлектрических свойств наполненных полимеров проводят, предполагая обычно равномерное распределение частиц наполнителя в полимере [12].

Были изготовлены смеси [12] на основе полярных (ПВДФ неориентированный, α – форма) и неполярных (полиэтилен - ПЭ) полимеров. Результаты показывают (рис. 1.2), что пьезомодуль существенно зависит от содержания наполнителя и напряженности поля при поляризации, причем наблюдаемые значения пьезомодуля значительно (в 2-3 раза) превышает рассчитанное. В два раза больше и рассчитанное значение ϵ . Это указывает, по-видимому, на несоблюдение статистически равномерного распределения наполнителя.

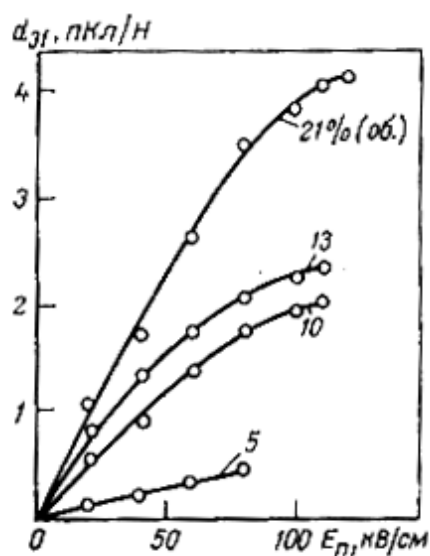


Рис. 1.2. Зависимость пьезомодуля d_{31} композиции на основе ПВДФ от напряженности поля E_n и содержания наполнителя (цирконата свинца) [12].

В смеси сегнетокерамического порошка цирконата – титаната свинца (ЦТС – 19) с ПВДФ пьезомодуль $d_{33}=90$ пКл/Н [14].

1.3. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЯВЛЕНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВА В ПВДФ

ПВДФ выпускается под торговым названием «фторлон-2» или «фторопласт-2» (в США его производят под торговой маркой «кайнар», в Японии – «KF-полимер»). Промышленный ПВДФ имеет обычно молекулярную массу от $100 \cdot 10^3$ до $140 \cdot 10^3$; степень кристалличности снижается с ростом молекулярной массы с 50% для ПВДФ с $5 \cdot 10^4$ до 36% для ПВДФ с $M = 8,0 \cdot 10^5$.

ПВДФ кристаллизуется с образованием трех кристаллических форм β , α и γ (или форм I, II и III соответственно) [19-22]. Полимер, охлажденный при атмосферном давлении после экструзии из расплава, кристаллизуется с образованием кристаллической α -формы (сферолиты размером до 400 им) или γ -формы (более мелкие сферолиты размером до 100 нм) [23-24]. Сферолиты имеют типичную звездообразную структуру, в них есть как кристаллические,

так и аморфные области, причем кристаллические образования имеют вид пластин - ламелей, толщина которых составляет 10-20 нм, что в 100 раз меньше длины макромолекул. В ламелях участки макромолекулярных цепей располагаются зигзагообразно, цепи многократно складываются. При этом возможно образование дефектов в виде колец, не уложившихся в ламель и торчащих наружу, или в виде концов цепей. Одна и та же макромолекула может находиться и в кристаллической (входить в ламель), и в аморфной фазе.

В кристаллической α -форме звенья макромолекул укладываются в последовательности транс-гош-транс-гош (ТГТГ) (рис. 1.3). Кристаллическая структура такова, что макромолекулы образуют слабо закрученную спираль, диполи CF_2 располагаются таким образом, что их векторы направлены в разные стороны и суммарная поляризация в кристаллической моноклинной ячейке близка к нулю.

При механической ориентационной вытяжке происходит разрушение первоначальной сферолитной структуры с образованием упорядоченных кристаллитов, в которых макромолекулы ориентированы в направлении приложенной механической нагрузки. Если такая деформация происходит при повышенных температурах (при 140 - 150 °С), первоначальная $T G T' G'$ - конформация цепи сохраняется, так, как цепи свободно скользят относительно друг друга и кристаллическая α -форма сохраняется. Если же деформация происходит при низких температурах (ниже 90 °С), то поскольку полимер жесткий и межмолекулярные связи достаточно прочные, происходит вытяжка макромолекул, они удлиняются и приобретают наиболее вытянутую конформацию, соответствующую кристаллической β -форме. Размер мономерного звена вдоль цепи увеличивается с 0,231 до 0,256 нм (см. рис. 1.3). Такая вытянутая конформация является более полярной, поскольку диполи - полярные группы ориентированы перпендикулярно осям макромолекул, однако эта ориентация случайна, диполи направлены в разные стороны. Поляризация в электрическом поле приводит к их окончательной ориентации в направлении поля.

Макромолекулы ПВДФ в кристаллической β -форме образуют плоский зигзаг (см. рис.1.3 *а*), причем макромолекулы вытянуты преимущественно в направлении оси вытяжки. В β -форме звенья макромолекул имеют последовательность расположения конформаций ТТ'ТТ', при этом диполи групп CF_2 в соседних звеньях направлены в одну сторону. Степень кристалличности ПВДФ $\sim 40\%$.

Элементарная ячейка ПВДФ в кристаллической β -форме орторомбическая, имеет постоянный дипольный момент. Размеры элементарной. ячейки $0,966 \times 0,496 \times 0,464$ нм. Спонтанная поляризация ячейки $1,32 \cdot 10^{-2}$ Кл/м².

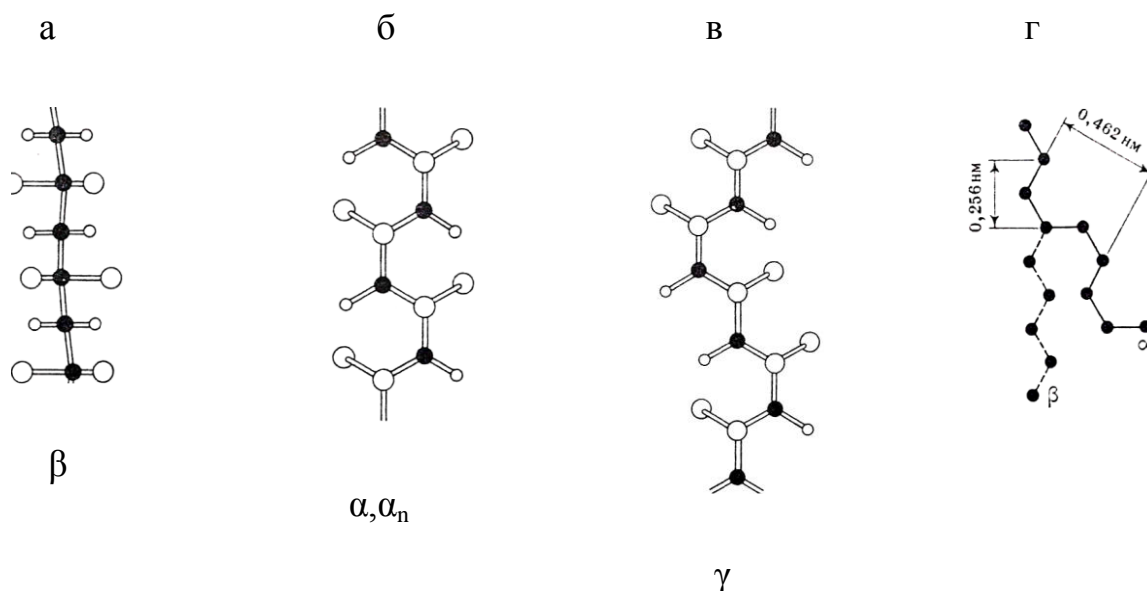


Рис. 1.3. Структура кристаллов ПВДФ: *а* – β -форма; *б* – α -форма; *в* – γ -форма; *г* – схема перехода α - в β -форму при ориентационной вытяжке [1].

Элементарная ячейка ПВДФ в кристаллической β -форме орторомбическая, имеет постоянный дипольный момент. Размеры элементарной. ячейки $0,966 \times 0,496 \times 0,464$ нм. Спонтанная поляризация ячейки – $1,32 \cdot 10^{-2}$ Кл/м².

Пленка ПВДФ, получаемая высушиванием из раствора в диметилацетамиде, а также при медленном охлаждении расплава полимера, имеет кристаллическую γ -форму [25-26]. Элементарная кристаллическая ячейка γ -формы ПВДФ орторомбическая, с размерами $a = 0,496$ нм, $b = 0,958$ нм и $c =$

0,923 нм, угол $\beta = 92,9^\circ$. Последовательность расположения звеньев с различной конформацией в кристаллической γ -форме T_3GT_3G' (см. рис. 1.3в).

Элементарная ячейка в γ -форме имеет нескомпенсированный дипольный момент, но гораздо меньший, чем в β -форме. Указывают на возможность существования также неполярной разновидности γ -формы, так называемой ϵ -формы. Полимер в γ -форме получается также при высокотемпературном отжиге полимера в неполярной α -форме.

Поскольку полярность кристаллической фазы играет важную роль в пьезоэлектрических свойствах ПВДФ, для получения высококачественных пьезопленок необходимо получить еще до поляризации полимер, содержащий максимальное количество наиболее полярной кристаллической β -формы, что достигается ориентационной вытяжкой пленки, полученной экструзией, содержащей преимущественно кристаллическую α -форму [27-29].

Отжиг под высоким давлением также приводит к получению образцов с более высоким содержанием β -формы и с более высокими пьезоэлектрическими показателями.

ИК спектроскопические исследования [30-31] изменения структуры ПВДФ при ориентации и обжиге показали, что образцы с большими β -кристаллитами не всегда имеют наибольший пьезомодуль. Например, при длительном отжиге при 120°C полоса поглощения 530 см^{-1} , соответствующая кристаллической α -форме, исчезает и увеличивается интенсивность полосы поглощения 510 см^{-1} , соответствующей β -форме, т.е. содержание β -формы растет. Однако пьезомодуль d_{31} при этом снижается с 16 до 12 пКл/Н, как и остаточная поляризация P_0 – с 0,74 до 0,46 мКл/м². Изменение [32] ИК спектров при отжиге показано на рис. 1.4.

Остаточная поляризация возникает в результате поворота полярной группы в β -кристаллитах в направлении поля, а пирокоэффициенты, как и пьезомодули, пропорциональны P_0 . можно сделать вывод о вкладе в пьезомодуль диполей в аморфной фазе, находящейся на границе с кристаллической. Кроме того, поляризация кристаллитов больших размеров

затруднена [33-34].

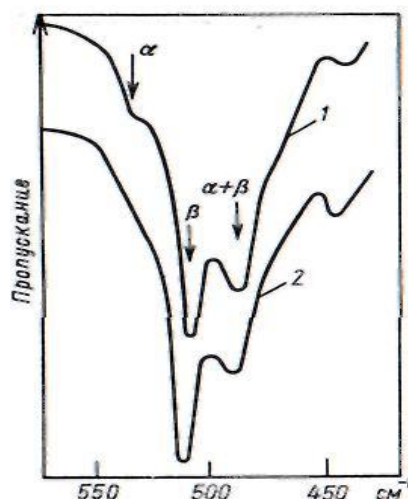


Рис. 1.4. ИК спектры пропускания вытянутой ПВДФ пленки с β -кристаллами до отжига (1) и после отжига (2) [30].

Пьезоэлектрическую пленку ПВДФ в промышленности получают различными методами [35-37]: высушиванием из раствора или дисперсии, экструзией из расплава. После этого ее подвергают одно- или двухосной вытяжке (ориентации) в 3-7 раз от начальной длины. Для предотвращения термической усадки пленку отжигают при повышенной температуре (например, при 120° С в течение 24 ч). Толщина получаемой пленки составляет 5-50 мкм, в последнее время появились пленки толщиной 200-600 мкм и до 1,5 мм. Затем поверхность пленки покрывают с одной или двух сторон алюминием, хромом, никелем, серебром для обеспечения необходимого контакта при металлизации. Electrodes обычно наносят термическим напылением металлов в вакууме или катодным напылением. Удельное электрическое сопротивление покрытия составляет обычно от долей Ом до 2 Ом. Иногда в качестве электродов применяют электропроводящие полимерные покрытия, краски, клеи, металлическую фольгу. В ряде случаев поляризуют не металлизированную пленку и только потом, по мере надобности, проводят металлизацию. Иногда в качестве электродов наносят золото, хром с золотом, никель с ванадием, цинк, титан и нержавеющую сталь. Выбор наносимого металла определяется в основном назначением прибора или аппарата, в котором будет использована

пленка.

Во всех случаях металлический слой должен обладать достаточно высокой адгезией к полимеру, быть стойким к коррозии, сохранять низкое электрическое сопротивление и обеспечивать возможность установления электрического контакта. Особо высокая коррозионная стойкость требуется при использовании пьезоэлектрической пленки в воде, а высокая адгезия в электромеханических преобразователях, где создаются высокие механические напряжения на границе металла с полимером.

Важнейшими параметрами, влияющими на свойства пленки, являются температура, время и напряженность поля при поляризации. Напряженность поля при поляризации составляет более 150 кВ/см ($1,5 \cdot 10^7$ В/м); при более низкой напряженности пьезоэлектрические характеристики низки. Обычно $E_n = (4 + 10) \cdot 10^7$ В/м. Температура поляризации может быть от комнатной до 140°C , верхний температурный предел ограничен температурой плавления ПВДФ. Пьезоэлектрическая активность растет с повышением температуры поляризации, однако при этом снижается электрическая прочность. Оптимальная температура поляризации составляет $60 - 110^\circ \text{C}$.

Обычный метод поляризации – термополяризация состоит в приложении к пленке с нанесенными на нее электродами постоянного электрического поля напряженностью $(5 + 8) \cdot 10^7$ В/м при температуре $\sim 100^\circ \text{C}$ в течение 1 ч (пленку при этом фиксируют для исключения усадки). Пьезоэлектрические характеристики возрастают при увеличении продолжительности поляризации t_n , однако обычно t_n составляет не более 30-60 мин. Затем пленку охлаждают в электрическом поле до комнатной температуры, что стабилизирует ориентацию диполей и создает постоянную остаточную поляризацию [36].

Хорошие пьезоэлектрические свойства могут быть достигнуты в полях при поляризации в электрических полях высокой напряженности $(2 \times 4) \cdot 10^8$ В/м в течении долей секунды. Продолжительность охлаждения в электрическом поле можно сократить или вообще его не проводить без ущерба для пьезоэлектрических свойств [38-46].

Еще один способ получения пьезоэлектрической ПВДФ состоит в том, что на пленку наносят электроды только с одной стороны (или вообще не наносят) и обрабатывают ее в коронном разряде в поле напряженностью до $4 \cdot 10^8$ В/м при комнатной температуре или при температуре до 70°C . Зарядка в коронном разряде требует меньше времени и может производиться непрерывно при перематывании пленки.

Повышение напряженности поля при одной и той же температуре поляризация T_n повышает пьезоэлектрические характеристики до максимальных значений при $E_n \sim 3 \cdot 10^8$ В/м. Пьезоэффект возрастает вдвое, если поляризация в короне происходит одновременно с образованием шейки при ориентационной вытяжке. В этом случае ориентация диполей протекает легче и более стабильна во времени.

Одним из доказательств сегнетоэлектричества в ПВДФ может служить наблюдение в нем диэлектрического гистерезиса, поэтому ниже будут представлены общие характеристики этого явления. На рис. 1.5 показаны зависимости электрического смещения от напряженности электрического поля для одноосно вытянутой пленки ПВДФ [47-48]. Из рисунка видно, что появление гистерезиса возникает только при поле выше 40 МВ/м, а рост амплитуды поля приводит к повышению как остаточной P_r , так и спонтанной P_s поляризации. Можно также заметить, что при невысоких полях (80 МВ/м) кривая характеризуется наличием двойного гистерезиса. Более подробно это можно наблюдать на рис. 1.6, где на исходную (неполяризованную) пленку подавали поле с амплитудой 240 МВ/м при изменении температуры в широких пределах. Роль последней представляется важной для понимания механизма сегнетоэлектричества в ПВДФ и в других кристаллизующихся полимерах, где только часть объема занята кристаллами. Другая часть (а в ПВДФ это 50-60%) заполнена неупорядоченной фазой, роль которой в формировании сегнетоэлектричества представляется не совсем ясной. Рис.1.6 показывает, что состояние динамики цепей неупорядоченной фазы может существенно сказываться на характеристиках электрического гистерезиса.

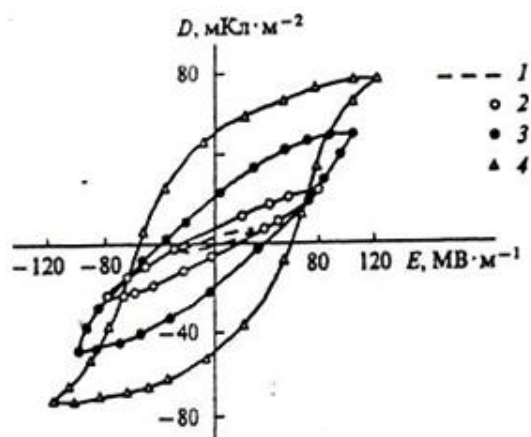


Рис. 1.5. Зависимость электрического смещения от напряженности электрического поля в одноосно вытянутой пленке ПВДФ при 20°C; частота поля 10^{13} Гц с амплитудой 40 (1), 80 (2), (3) и 120 МВ/м (4) [47-48].

а

б

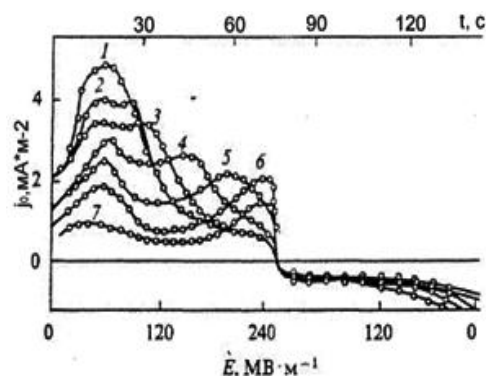
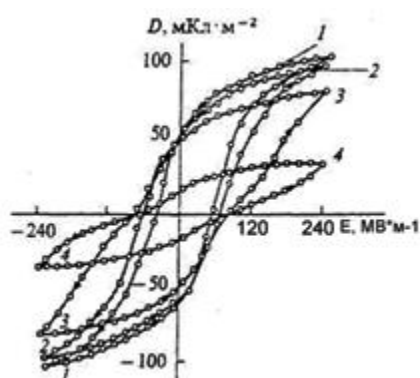


Рис. 1.6. D-E гистерезисные кривые (а) и полевые зависимости поляризационного тока (б) в исходной (неполяризованной) пленке ПВДФ при различных температурах (°C): 20 (1), -20 (2), -60 (3), -100 (4) (а); 20 (1), 0 (2), -20 (3), -40 (4), -60 (5), -80 (6), -100 (7) [47-48].

В некоторых работах [49] в таких условиях наблюдали даже исчезновение отмеченного гистерзиса. Как демонстрирует рис. 1.6 этого не наблюдается при более высоких полях [49], но зависимости D-E характеризуются при этом двойным гистерезисом. Более отчетливо это видно на полевых зависимостях плотности поляризационного тока (рис. 1.6б), где при низких температурах отмечают два пика. Положение первого (при более низких

полях) остается практически неизменным, в то время как второй максимум смещается к более низким полям по мере роста температуры. Можно считать, что пик при низких полях должен быть связан с реакцией на поле полярных кристаллов, в то время как максимум тока при более высоких полях следует отнести отклику диполей в неупорядоченной фазе. Рост температуры, очевидно, способствует активации последних процессов, так как пик существенно смещается к более низким полям. При температурах ниже -40°C это может реализоваться за счет снижения при росте температуры времен релаксации локальной подвижности [50], а при температурах выше -40°C – за счет возникновения кооперативных форм движения с высокими амплитудами [50].

Таким образом, можно утверждать, что аморфная фаза вносит определенный вклад в формирование сегнетоэлектричества и ее нельзя рассматривать как некоторую инертную матрицу. На примере сополимера ВДФ с ТрФЭ [51] авторы обнаружили, что появление двойного гистерезиса чувствительно к способу приготовления образца. В частности, образцы сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 52,8/47,2 обнаруживают двойной гистерезис только при кристаллизации в режиме медленного охлаждения расплава [51-58].

На рис. 1.7 видно, что такие образцы в первых нескольких циклах обнаруживают типично двойной гистерезис при поляризации, который при последующих циклах поляризации трансформируется в одиночный тип гистерезиса. Сходный результат получен и на образцах исходного (неполяризованного) одноосно-вытянутого ПВДФ (рис. 1.6), но в поляризованном состоянии при всех температурах уже не отмечается появление двойного гистерезиса (рис. 1.8a). Отмеченная трансформация характера $D(E)$ гистерезиса должна указывать на качественные изменения в структуре материала после формирования отличной от нуля остаточной поляризации. Одним из таких процессов может служить необратимое повышение после поляризации степени кристалличности, которое отмечается в работе [59].

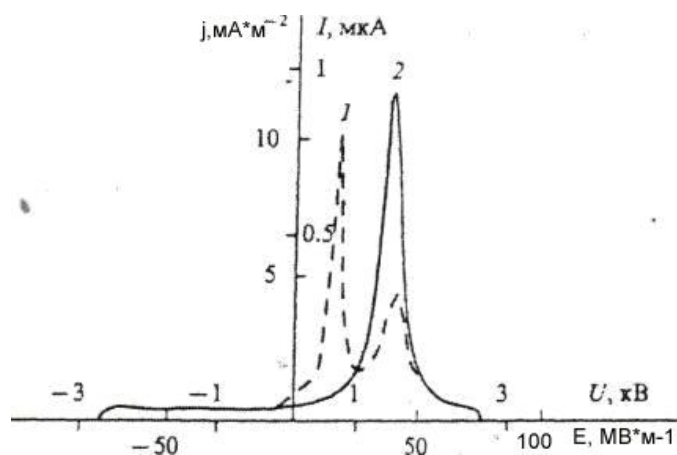


Рис. 1.7. Зависимость поляризационного обратимого тока от напряженности электрического поля в первых нескольких циклах(1) и последующих циклах (2) поляризации образцов сополимера ВДФ/ТрФЭ; $\nu=5 \cdot 10^3$ Гц, 300 К [46].

Возможность участия двух типов диполей (в кристалле и в аморфной фазе) в процессе поляризации также следует из анализа временных зависимостей поляризационного тока и кривых термодеполяризации в сополимерах ВДФ/ТрФЭ состава 75/25 [60].

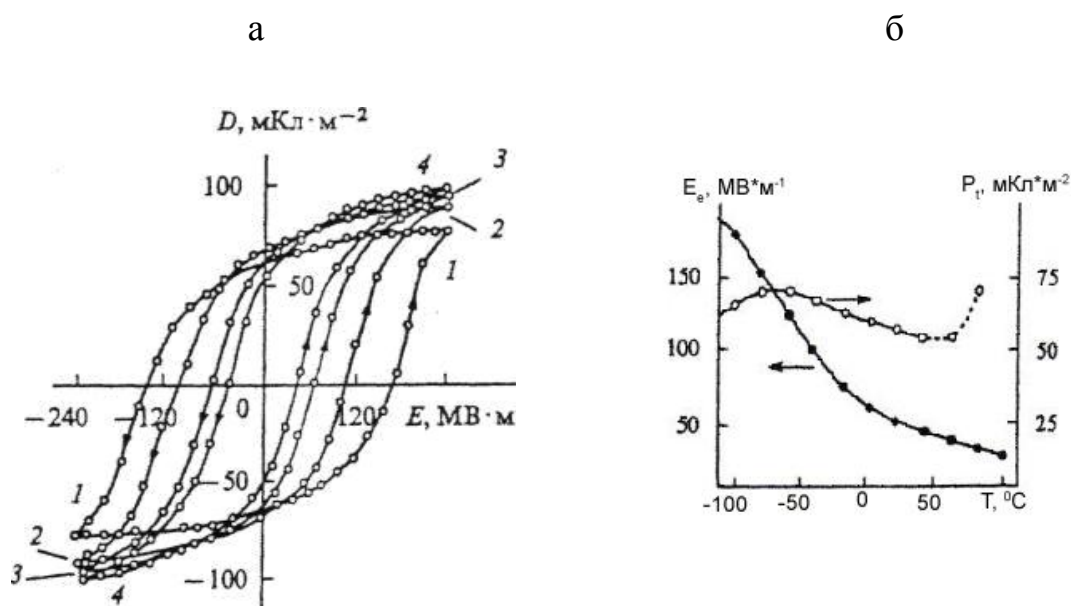


Рис. 1.8. Влияние температуры на кривые электрического гистерезиса (а) и его параметры (коэрцитивного поля и остаточной поляризации) (б) в одноосно вытянутых поляризованных пленках ПВДФ: -100 (1), -60 (2), -20 (3), 20 °С (4) [46].

Как видно из сравнения рис. 1.6 и 1.8 структурные изменения в пленке после поляризации существенно сказываются на температурных зависимостях

как коэрцитивного поля E_c , так и остаточной поляризации. Если в исходном образце E_c слабо меняется с температурой (рис.1.6), то в поляризованном состоянии оно существенно повышается при понижении температуры (рис. 1.8б). Из последнего рисунка видно, что состояние динамики цепей неупорядоченной фазы должно сказываться именно на величине коэрцитивного поля, так как примерно в области стеклования виден заметный излом зависимостей $E_c(T)$. Более интенсивный рост E_c в области T_g указывает, что замораживание кооперативной подвижности с высокими амплитудами сильно тормозит процессы переключения поляризации. Из рис. 1.8б следует, что температура на величину остаточной поляризации влияет не столь существенно, хотя при снижении температуры ниже 50°C отмечается устойчивое повышение P_r .

Высокий дипольный момент мономерного звена в цепях, образующих полярные кристаллы, предполагает, что сегнетоэлектричество в рассматриваемом классе соединений может иметь дипольную природу. Такой вывод следует из результатов работы [61], где наблюдаемые на опыте значения P_r и P_s , для сополимера ВДФ/ТФЭ состава 73/27, хорошо согласуются с расчетными данными на простой дипольной модели. Тот же вывод следует и из анализа зависимости P_r от частоты поляризующего поля. Тем не менее, было бы желательно привести более прямые доказательства высказанной гипотезе. Можно при этом воспользоваться данными ИК спектроскопии [62-67]. Интерес представляет поведение в электрическом поле полос, связанных с колебательными движениями связей CF_2 , несущих на себе дипольный момент. Применительно к ПВДФ для этого удобно воспользоваться полосами деформационных колебаний 510 и 442 см^{-1} названных групп. Если дипольные группы действительно участвуют в процессах переориентации при наблюдении электрического гистерезиса, то интенсивность названных полос при подаче поля тоже должна обнаруживать гистерезис, рис. 1.9 подтверждает это. Сопоставление параметров гистерезиса по электрическим и спектроскопическим данным [62] показывает, что величина коэрцитивного поля, приходящаяся на

переключение электрической поляризации, совпадает с прохождением интенсивности полосы 510 см^{-1} через минимум. Учитывая, что отмеченная полоса поглощения имеет вектор переходного момента, совпадающий с направлением дипольного момента для цепи в конформации плоского зигзага, этот факт подтверждает дипольную природу сегнетоэлектричества в ПВДФ. Гистерезис полосы 446 см^{-1} , где вектор переходного момента перпендикулярен дипольному моменту, характеризуется при коэрцитивном поле максимальным значением интенсивности [62], что только усиливает достоверность сделанного вывода.

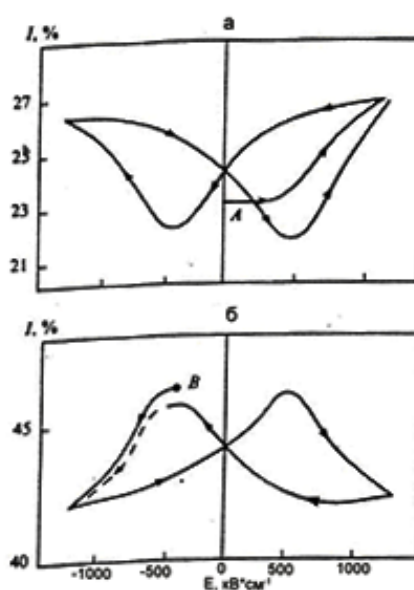


Рис. 1.9. Гистерезисный характер кривых интенсивности полос поглощения 510 см^{-1} (а) и 442 см^{-1} (б) ПВДФ при варьировании напряженности поляризующего поля [62].

1.4. ЭЛЕКТРЕТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИАМИДБЕНЗИМИДАЗОЛА (ПАБИ)

Композиционные полимерные материалы на основе термостойких полимеров представляют большой интерес с точки зрения практического применения [68]. Пьезоэлектрические свойства композитов на основе сегнетоэлектрик – полимер слабо зависят от температуры. Важное место среди таких полимеров занимают ароматические гетероциклические полиамиды, имеющие высокую температуру стеклования.

В работе [68] исследовались пьезоэлектрические свойства тонких пленок композиционных полимерных материалов на основе термостойкого ароматического пленкообразующего полиамида ПАБИ с сегнетоэлектрическим наполнителем ниобатом – цирконатом – титанатом свинца (НЦТС-1), концентрация наполнителя варьировалась от 0 до 60 %.

Результаты исследований пьезоэлектрических свойств приведены на рис. 1.10, где указаны максимальные значения пьезомодуля d_{33} при различных значениях поляризующих полей.

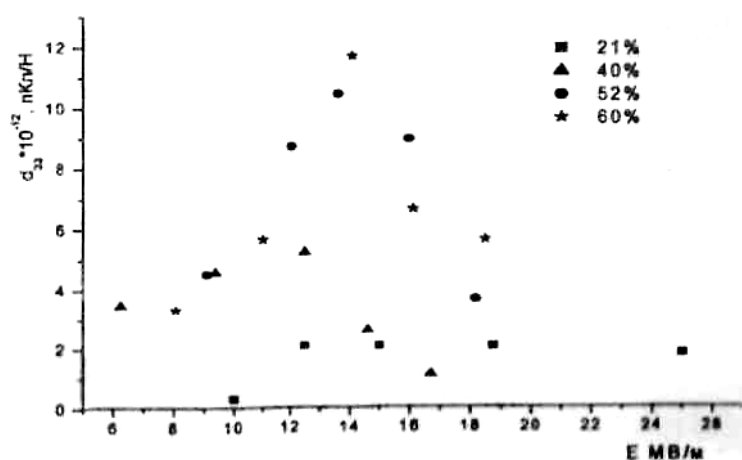


Рис. 1.10. Зависимость пьезомодуля d_{33} от напряжения поляризующего поля [68].

На величину пьезомодуля тонких пленок композиционных материалов полимер ПАБИ – керамика НЦТС-1 существенное влияние оказывает степень наполнения сегнетокерамикой: пьезомодуль d_{33} увеличивается с содержанием керамики НЦТС-1 в матрице ПАБИ. Пьезочувствительность по напряжению, характеризуемая коэффициентом $d_{33} = d_{33} / \epsilon_0 \epsilon$ (ϵ_0 - электрическая постоянная), достигает 0,04 м·В/Н, тогда как у чистой пьезокерамики НЦТС-1 $d_{33} = 0,02$ м·В/Н. На рис. 11 представлена зависимость величины пьезомодуля от величины приложенного поляризующего поля при фиксированной температуре ($T_k = 180^\circ\text{C}$) при различном содержании сегнетокерамики в композите и виден максимум при величине поляризующего поля ~ 13 МВ/м.

Аналогичный результат был получен в работе [68], в которой были исследованы пьезоэлектрические свойства композитов полимера ПЭ и ПВДФ и порошка сегнетокерамики ЦТС-19 в зависимости от условий поляризации. Установлено, что в зависимости от напряженности поляризующего поля E при фиксированной температуре поляризации пьезомодуль имеет максимум. Это явление было объяснено тем, что на пьезоэлектрические свойства композитов влияют не только гетерозаряды, связанные с ориентацией векторов спонтанной поляризации сегнетоэлектрических доменов в керамике, но и гомозаряды, локализованные на границе раздела двух фаз. Сильные зависимости пьезоэлектрических коэффициентов композитов от режима поляризации связаны с разными вкладами гетеро- и гомозарядов в сформированную остаточную поляризацию.

При поляризации керамического наполнителя НЦТС-1 максимальное поляризующее поле E составляет величину порядка 2-2,5 кВ/см, так как более высокое электрическое поле вызывает разрушение керамики.

Поэтому считают, что максимумы проявляются в основном за счет достаточно большой деформации пьезоэлектрических зерен при поляризации выше определенной напряженности электрического поля, так как при этом возникают большие механические напряжения, как в керамическом порошке, так и жесткоцепной полимерной матрице. После охлаждения до комнатных температур в такой композиции возникают остаточные механические напряжения и появляются дополнительные межфазные поверхности в сегнетоэлектрическом наполнителе, которые и приводят к уменьшению d_{33} .

1.5. СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ

Первые отечественные работы по созданию пьезоэлектрических полимерных композитов (типа 0-3) были проведены раньше, чем это произошло за рубежом. В 50-е годы были получены первые композиты из титаната бария с клеем БФ-2 в качестве связующего. В начале 70-х годов З.П. Зепс разработал и

исследовал ряд композитов типа 0-3 на основе полиэтилена и ЦТС. Максимальное значение пьезомодуля d_{31} составляло более 50 пКл/Н при наполнении до 80% (об.). В [70] сообщается о значениях пьезомодулей композитов на основе полиэтилена, содержащих 60 и 80% (об.) ЦТС, 23 и 55 пКл/Н соответственно.

При классификации композитных материалов по характеру расположения структурных элементов следует учитывать множество вариантов взаимного расположения компонентов. Однако все композиты целесообразно разделить на два вида – с регулярной (детерминированной) структурой и нерегулярной (стохастической) структурой. В композитах с регулярной структурой структурные элементы имеют правильную геометрическую форму и располагаются регулярно в пространстве, т.е. имеют место некоторые аналоги элементарных ячеек, периодически распределенных в пространстве. У композитов с нерегулярной (стохастической) структурой расположение структурных элементов носит случайный или разупорядоченный характер, форма структурных элементов может быть как правильной, так и неправильной. При этом степень разупорядоченности может изменяться в зависимости от ряда факторов и влиять в итоге на характер связности структурных элементов. Еще одним существенным признаком, характеризующим расположение структурных элементов, является их пространственная ориентация. Особенно следует выделить волокнистые и слоистые композитные материалы. Для материала, армированного однонаправленными непрерывными волокнами, неоднородность структуры является двумерной. Если материал армирован параллельно расположенным слоям, то неоднородность одномерна. При неориентированном пространственном армировании волокнами или слоями неоднородность структуры трехмерная, как и у композитных материалов с зернистой структурой.

Важная классификация композитов с периодической структурой и плоскими границами раздела компонентов предложена Ньюнэмом с сотрудниками в 1978 г [71]. Эта классификация широко применяется при описании микрогеометрии пьезокомпозитов и интерпретации особенностей электромеханического взаимодействия их компонентов. Критерием данной классификации является связность α - β , где $\alpha, \beta = 0; 1; 2; 3$. На рис. 1.11 схематически показаны примеры 10 типов связности α - β -композитов.

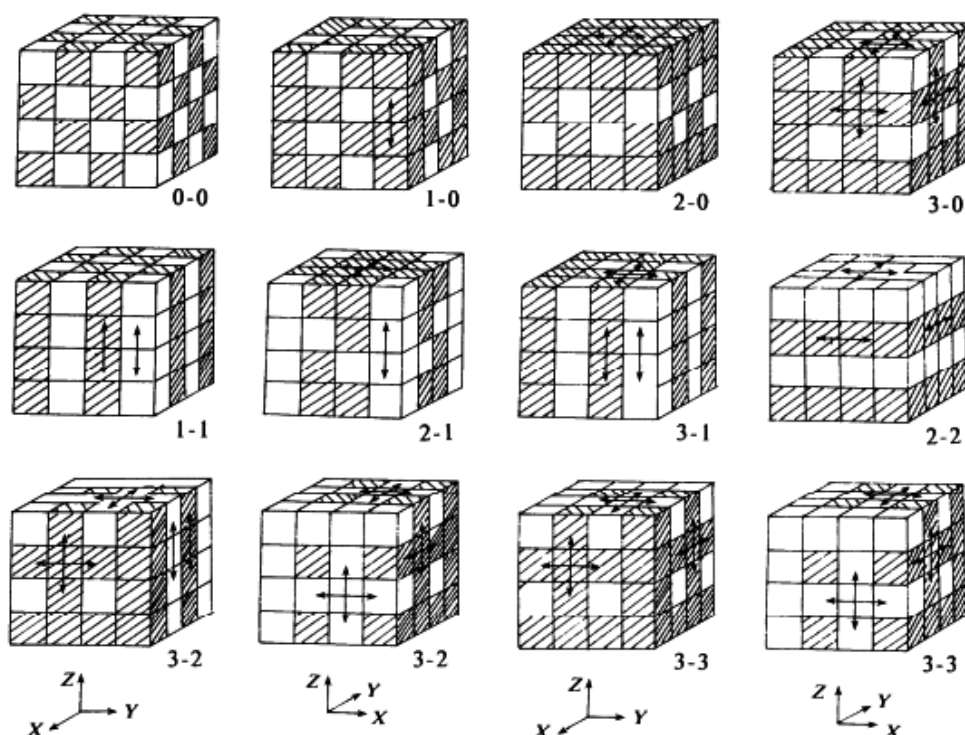


Рис. 1.11. Классификация двухкомпонентных композитов со связностью α - β .

(XYZ) – прямоугольная система координат [71].

Индекс α или β показывает, вдоль скольких осей прямоугольной системы координат (XYZ) непрерывно распределяется первый или второй компонент соответственно, причем α относится, как правило, к пьезоактивному компоненту. Например, двухкомпонентные волокнистые композиты описываются связностью 1-3 (индекс 1 относится к волокнам, индекс 3 – к матрице), слоистые – 2-2 и т.д. Вследствие того, что и α , и β могут принимать одно из четырех целочисленных значений, двухкомпонентные композиты характеризуются $4^2 = 16$ связностями (т.е. индексы α - β принимают значения 0-

0, 0–1, ... , 3–2, 3–3). Однако при условии $\alpha \leq \beta$ или $\alpha \geq \beta$ число связностей n -компонентного композита определяется по формуле $(n + 3)! / (3! n!)$. Отсюда следует, что для двухкомпонентных композитов ($n = 2$) число связностей равно 10. Концепция связности имеет большое значение при исследовании внутренних электрических и механических полей и интерпретации поведения эффективных параметров композитов в зависимости от объемной концентрации компонентов, микрогеометрии и других факторов. Результаты многочисленных исследований за последние три десятилетия свидетельствуют в пользу важной роли микрогеометрического фактора и связности пьезокомпозита в формировании физических свойств пьезокомпозитов. После появления в литературе классификации Ньюэма с сотрудниками [71] индексы связности, подобные приведенным на рис. 1.11, стали регулярно использоваться в работах по исследованию микроструктуры и физических свойств композитов на основе сегнетоэлектриков и родственных материалов. В настоящее время наиболее исследованными и в экспериментальном, и в теоретическом плане являются композиты «сегнетопьезокерамика – полимер» со следующими связностями: 0–3, 1–3, 2–2, 2–3, 3–1, 3–2 и 3–3. Микрофотографии α – β -композитов на основе сегнетопьезокерамики приведены на рис. 1.12 – 1.15.

В литературе приводятся результаты исследований двухкомпонентных пьезокомпозитов с определенными индексами связности α ; β . Установлено, что при изменении микрогеометрии компонентов изменяется связность композита в целом. Возможности перехода от одной связности α_1 – β_1 к другой α_2 – β_2 указывают на связи между ними, что обусловлено аналогичными элементами структуры и другими микрогеометрическими особенностями. Подобные переходы связаны с эволюцией связностей и сопровождаются определенными изменениями эффективных физических свойств композитов.

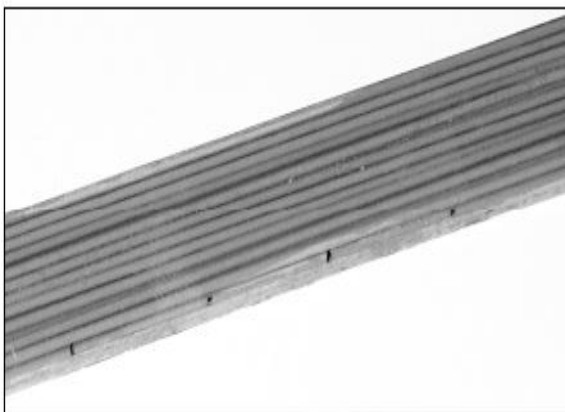


Рис. 1.12. Фрагмент 1–3-композиата «сегнетопьезокерамика – полимер». Протяженные керамические стержни погружены в эпоксидную смолу, диаметр каждого стержня $8 \cdot 10^{-4}$ м. Вектор остаточной поляризации композиата параллелен образующим стержней [71].

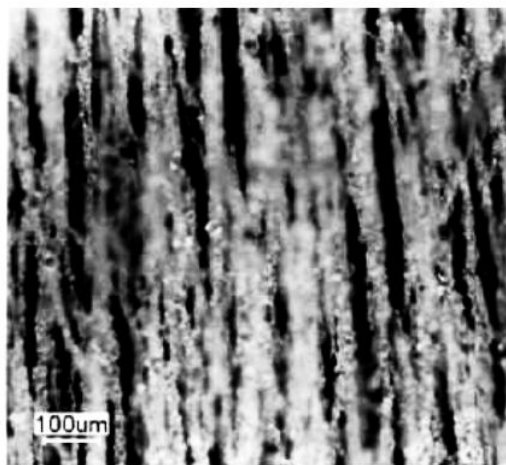


Рис. 1.13. Фрагмент 0–3-композиата «сегнетопьезокерамика на основе PbTiO_3 – эпоксидная смола». Вытянутые керамические включения ориентированы вдоль оси поляризации композиата в результате электрофореза [72].

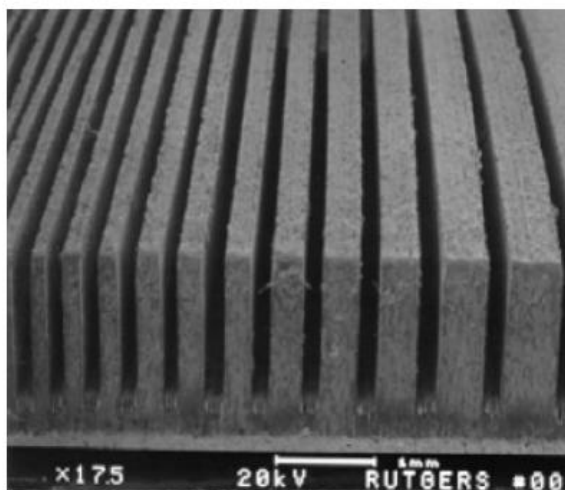


Рис. 1.14. Фрагмент 2–2-композиата «сегнетопьезокерамика типа PZT – эпоксидная смола» с градиентом объемной концентрации компонентов в горизонтальном направлении [73].

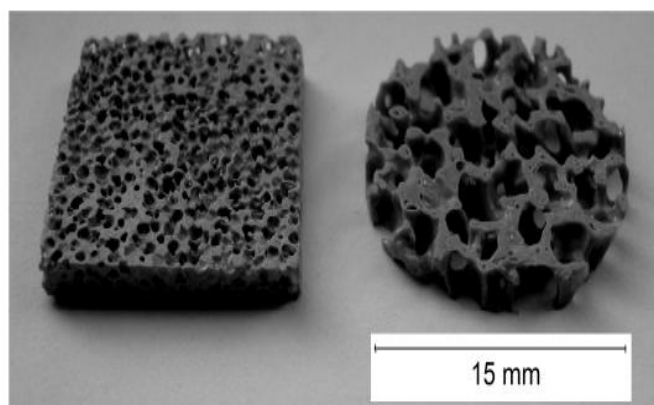


Рис. 1.15. Примеры пористой сегнетокерамики, описывающейся связностью 3–3 (первый индекс относится к монолитному керамическому компоненту, второй – к воздушному компоненту) [71].

В качестве примера изменения связности можно рассмотреть композит, содержащий сфероидальные включения (рис. 1.16). Такой композит описывается связностью 0–3 или 3–0. При бесконечно большом удлинении полуоси сфероида a_3 происходит переход к включениям в форме кругового цилиндра и изменяется связность композита: 0–3 \rightarrow 1–3 или 3–0 \rightarrow 3–1. При одновременном удлинении полуосей сфероида a_1 и a_2 происходит переход к другой предельной связности: 0–3 \rightarrow 2–2.

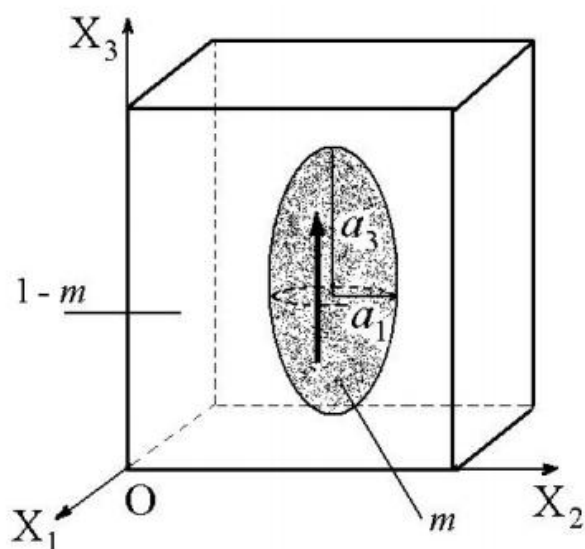


Рис. 1.16. Схематическое изображение пьезокомпозита со связностью 0–3: m и $1 - m$ – объемные концентрации включения и матрицы соответственно, стрелкой показан вектор остаточной поляризации композита. Форма включения описывается каноническим уравнением $(x_1 / a_1)^2 + (x_2 / a_1)^2 + (x_3 / a_3)^2 = 1$ в осях прямоугольной системы координат $(X_1 X_2 X_3)$ [71].

При обобщении литературных данных по эволюции связностей были введены представления о системе так называемых узловых связностей [74] для двухкомпонентных композитов с плоскими границами раздела и регулярной структурой. К узловым связностям можно отнести связности 2–2, 1–1, 1–3 и 3–1. Комбинации или симметричные преобразования отдельных фрагментов композитов, описываемых узловыми связностями, позволяют создать множество α – β -композитов с определенной иерархией плоских границ раздела. Наличие таких границ указывает на то, что связность 2–2, соответствующая

слоистой структуре (рис. 1.11), является одной из узловых связностей в нашем рассмотрении. Например, переход 2–2 → 1–1 осуществляется путем несложного преобразования исходной структуры. Это преобразование имеет отдаленную аналогию с перестройкой доменной (двойниковой) структуры сегнетоэлектрических и родственных материалов при фазовых переходах. Упрощение структуры 1–1-композиата (рис. 1.11), связанное с более активным внедрением одного из компонентов, приводит к связности 1–3 или 3–1. [72-78]

Высоконаполненные композиты получены [79-80] на основе фторопласта-42 ($d_{33} = 85-90$ пКл/Н) и оксицианэтилцеллюлозы. В последнем случае смесь полимера с порошком ЦТС [80% (об.)] тщательно перемешивали с добавлением 10% ацетона. Образцы в виде шайб диаметром 10 мм и толщиной 2,5-3 мм получали прессованием и поляризовали в силиконовом масле при 60° С в поле напряженностью 4-5 МВ/м в течение 1 ч. Пьезомодуль таких образцов при сжатии $d_{33} = 120$ пКл/Н. При содержании ЦТС 50% (об.) $d_{33} = 45$ пКл/Н. Пьезочувствительность d_{31} составляла 29 и 30 Мв-м/Н для образцов со степенью наполнения 80 и 50% (об.) соответственно.

Исследования механических и электрофизических свойств композиционных материалов в широком интервале температур были проведены авторами [81]. Композиционный материал получали смешением порошка ЦТС с эпоксидной смолой. Зависимости пьезомодуля d_{31} от напряженности поляризующего поля для композиций с различным содержанием ЦТС приведены на рис.1.17а. Видно, что и при $E = 10$ МВ/м значение d_{31} возрастает, что свидетельствует о том, что насыщение и, следовательно, оптимальные условия поляризации не достигаются. При повышенных температурах d_{31} повышается, как и проводимость полимера, однако насыщение все же явно не достигается. Большая напряженность поля невозможна из-за пробоя образца. Сравнение температурных зависимостей d' , G и ϵ показывает (рис.1.18), что температурная зависимость пьезомодуля, как и пьезочувствительности, практически аналогична зависимости диэлектрической проницаемости

полимера, а температурная зависимость пьезоэлектрических потерь d'' - зависимости диэлектрических потерь полимеров.

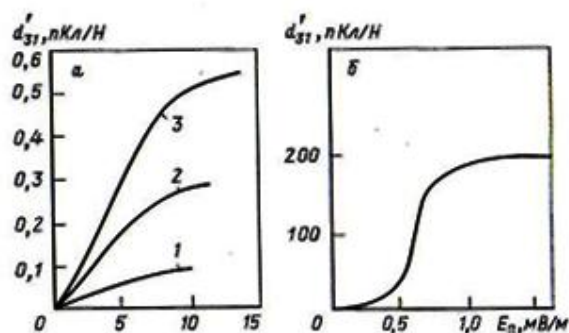


Рис. 1.17. Зависимость пьезомодуля d'_{31} композита типа 0-3 (а) и керамики ЦТС (б) от напряженности поляризирующего поля E , при содержании ЦТС в эпоксидной смоле 4,8 (1), 13,1 (2) и 23,2 (3)% (об.) [73].

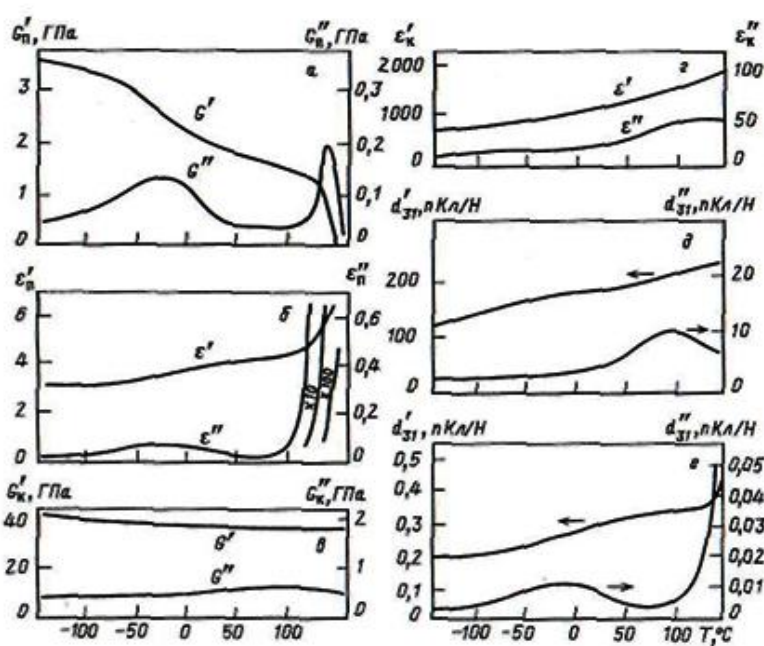


Рис. 1.18. Температурные зависимости модуля упругости G_n^* (G_n' и G_n'') (а) и диэлектрической проницаемости эпоксидной смолы ϵ_n^* (ϵ_n' и ϵ_n'') (б), модуля упругости ЦТС G_k^* (G_k' и G_k'') (в), диэлектрической проницаемости керамики ϵ_k^* (ϵ_k' и ϵ_k'') (до поляризации) (г), пьезомодуля ЦТС d'_{31} (d'_{31} и d''_{31}) (д) и пьезомодуля композита d'_{31} (d'_{31} и d''_{31}) (е) с содержанием ЦТС 13,1% (об.) [81].

Полимер и керамический наполнитель имели модули упругости при - 100 °С, равные $G_{\text{п}} = 3,4$ ГПа и $G_{\text{к}} = 37$ ГПа, а при 50 °С $G_{\text{п}} = 1,8$ ГПа и $G_{\text{к}} = 36$ ГПа; диэлектрические проницаемости при —100 °С были равны $\epsilon_{\text{п}} = 3,1$ $\epsilon_{\text{к}} = 990$, а при 50 °С $\epsilon_{\text{п}} = 4,2$ и $\epsilon_{\text{к}} = 1700$.

Авторы [62] отмечают, что в процессе поляризации композита в поле напряженностью, например, 100 кВ/см, напряженность локального поля в частице композита E , будет составлять только 0,9 кВ/см для образца с $\nu_{\text{к}} = 0,131$. Расчеты показывают, что при $\nu_{\text{к}} = 0,33$ или 0,50 $E_{\text{к}}$ будет равно соответственно 2,1 и 2,5 кВ/см, что меньше значения, необходимого для завершения поляризации в керамике (≈ 7 кВ/см). Однако поляризацию проводят обычно длительное время, например, в течение 30 мин, что соответствует эквивалентной частоте ≈ 10 Гц. При этой частоте и при повышенной температуре поляризации проводимость γ растет, что приводит к росту диэлектрических потерь $\epsilon'' = \gamma/\epsilon_0\omega$ и эффективной диэлектрической проницаемости; в результате $E_{\text{к}}$ превышает 7 кВ/см. Таким образом, поляризация композита обеспечивается за счет проводимости матрицы. Однако одновременно вследствие проводимости растет и объемный заряд смещенных ионов, вызывающий снижение напряженности поля в образце. Поэтому и при $E=100$ кВ/см поляризация керамических частиц происходит не полностью. Экспериментальные зависимости пьезомодулей композитов от напряженности поляризирующего поля показывают, что при более высокой напряженности продолжается рост пьезомодулей.

Для улучшения поляризации керамических частиц в композите типа 0-3 в него вводили полупроводящую добавку [63], которая повышает проводимость полимерной матрицы и напряженность электрического поля, прикладываемого к частицам керамики.

При напряженности поля, прикладываемого к образцу композита E_0 , напряженность поля, прикладываемого к керамической фазе $E_{\text{к}}$ равна

$$E_{\text{к}} = 3E_0\epsilon_{\text{п}}/(\epsilon_{\text{к}} + 3\epsilon_{\text{п}}). \quad (1.7)$$

При $\epsilon_{\text{п}} = 1800$, $\epsilon_{\text{к}} = 5$ и $E_0 = 10$ МВ/м $E_{\text{к}} = 0,1$ МВ/м. Если же учесть соотношение проводимостей керамики и полимера, то для модели, согласно которой образец представляет собой два последовательно соединенных конденсатора, соотношение напряженностей $E_{\text{к}}/E_{\text{п}} = \rho_{\text{к}}/\rho_{\text{п}}$ ($\rho_{\text{к}}$ и $\rho_{\text{п}}$ – удельные объемные сопротивления керамики и полимера).

В работе [84] в качестве полу проводящих добавок использовали порошки технического углерода, германия, кремния. Наилучшие результаты были получены при добавлении технического углерода в количестве 1,5% (об.). При содержании ЦТС 68,7% (об.) и эпоксидной смолы 30% (об.) композит имел $\epsilon = 120$, $\text{tg } \delta = 0,078$, $d_{33} = 50$ пКл/Н, $d_h = 30$ пКл/Н, $g_h = 30$ мВм/Н и $d_h g_h = 900$ фПа⁻¹.

Исследования зависимости d_{33} композита от давления при формовании образцов показали, что с ростом давления d_{33} растет и проходит через максимум при 55,3 МПа. При этом же давлении достигается и максимальное значение $d_h g_h$. Зависимость d_{33} от содержания технического углерода также проходит через максимум при его содержании 1,5% (об.).

Керамические столбики, волокна для получения композитов типа 1-3 получают экструзией смеси керамического порошка с каким-либо связующим, обычно с поливиниловым спиртом, после чего эти элементы подвергают термообработке, при которой связующее удаляется (выгорает) [83]. Для придания элементам наполнителя определенной ориентации их помещают в металлическую оправку с отверстиями и заливают расплавленным полимером или неотвержденной смолой, после чего охлаждают расплав или отверждают смолу. Так, стержни из ЦТС получали [83], экструдирова смесь порошка ЦТС [90% (мас.)] с водой (8%) и поливиниловым спиртом (2%), который использовали как загуститель и клеящий агент. Стержни сушили в течение 2,5 ч в комнатных условиях, затем обжигали при 1305⁰ С 0,5 ч, после чего помещали в горячую камеру высокого давления (20 МПа), где в атмосфере аргона выдерживали 1 ч при 1300⁰ С. Стержни вставляли в оправку и заливали эпоксидной смолой, которую отверждали при 70⁰ С в течение 16 ч. После

полирования поверхностей образцы поляризовали в масляной бане в поле напряженностью 2,2 МВ/м в течение 5 мин при 75 °С. Пьезочувствительность достигала 40 мВм/Н.

Композиты на основе эпоксидной смолы и полиуретана со стержнями из ЦТС имели диэлектрическую проницаемость 200 и 83, пьезомодуль $d_h = 77.6$ и 176 пКл/Н, пьезочувствительность $g_h = 40$ и 239 мВм/Н, $d_h g_h = 3138$ и 42100 фПа⁻¹.

Пьезомодуль всестороннего сжатия d_h достигал 200 пКл/Н в композите с пенополиуретановой матрицей [84], в которой располагались одноосно-ориентированные стержни ЦТС диаметром 250 мкм.

Добавление в качестве третьего компонента стеклосфер снижает диэлектрическую проницаемость композитов типа 1-3 и несколько повышает их пьезочувствительность [85]. Плотность композита снижается до 1,3 г/см³, диэлектрическая проницаемость составляет 100, $d = 55$ пКл/Н и $g = 220$ мВ • м/Н. Композиты такого типа имеют связность 1-3-0.

Пьезоэффект и пьезочувствительность в композитах 1-3 можно повысить, если ввести ограничения на изменения геометрической формы образцов при деформации повысить модуль упругости по оси, параллельной поверхности образца. Этот эффект достигается введением в композит стеклянных волокон в качестве третьего компонента [86].

Полимерные композиты типа 2-3 получают заливкой смолами или расплавами нитеобразных керамических элементов (которые могут быть специально не зафиксированы), которые располагаются преимущественно параллельно плоскости образца.

Для получения композитов типа 3-3 используют так называемую губчатую керамику, поры которой заливают полимерным связующим. Примером может служить «коралловая технология» [86]. Кусок коралла (карбонат кальция) определенной формы с отверстиями диаметром около 0,6 мм пропитывают воском и погружают в соляную кислоту, в которой коралл растворяется. Восковой остаток (слепок) погружают в жидкую смесь ЦТС с

поливиниловым спиртом в воде. После заполнения всех пор смесью воск сжигают и полученную керамику подвергают термообработке при 1280°C в течение 1 ч. Затем поры заполняют метилсилоксаном, отверждающимся на холоду. После поляризации получают пьезоэлемент со структурой 3-3. Как керамика, так и полимер образуют трехмерную непрерывную структуру.

Другой способ получения композитов 3-3 заключается в смешении порошка ЦТС с гранулами полиметилметакрилата с небольшой добавкой поливинилового спирта в качестве связующего. После формования смеси при невысокой температуре образцы (блоки) под высоким давлением обжигают при 1400°C [87]. Полученную пористую керамику пропитывают мономером (например, метилсилоксаном), который отверждают эпоксидной смолой или силиконовым каучуком. После нанесения электродов и поляризации в поле напряженностью 1,5-3 МВ/м в течение 5 мин при $80-90^{\circ}\text{C}$ получали [при содержании керамики $\approx 30\%$ (об.)] образцы с диэлектрической проницаемостью 40-250, $d_{33} = 240$ пКл/Н и $g_{33} = 230$ мВ·м/Н; пьезочувствительность при гидростатическом всестороннем сжатию $\delta = 40 - 70$ мВ·м/Н. Лучший образец композита типа 3-3 имел плотность около $2,9 \text{ г/см}^3$, $\epsilon = 120$, $d_{33} = 180$ пКл/Н, пьезомодуль всестороннего сжатия ≈ 100 пКл/Н и $g_h = 94$ мВ·м/Н.

Композиты типа 3-1 и 3-2 получали [87], высверливая отверстия в толще керамических блоков и заполняя их силиконовым каучуком или другими полимерами. В этом случае получали образцы с пониженными значениями диэлектрической проницаемости, но высокими пьезомодулями и пьезочувствительностью при всестороннем сжатию. Так, образец со связностью 3-1 имел $\epsilon = 600$, $d_h = 230$ пКл/Н, $g_h = 34$ мВ·м/Н и $d_h g_h = 7800$ фПа $^{-1}$; для образца типа 3-2 $\epsilon = 300$, $d_h = 372$ пКл/Н, $g_h = 123$ мВ·м/Н, $d_h g_h = 45\,000$ фПа $^{-1}$. Композиты такого типа называют макрокомпозитами.

Пьезоэлектрические характеристики композитов по данным [84] могут быть несколько ниже для композита типа 3-2 $\epsilon_{33} = 334$, $d_h = 153$ пКл/Н, $g_h =$

52 мВ м/Н и $d_h g_h = 7940$ фПа⁻¹; композит 3-3 при $\varepsilon = 198$ имеет $d_h = 92$ пКл/Н, $g_h = 53$ мВ м/Н и $d_h g_h = 4858$ фПа.

Высокие значения пьезоэлектрических характеристик достигаются [61] при использовании в качестве наполнителя кристаллов-усов халькогенида сурьмы SbSI. Такой материал имеет продольный пьезомодуль по оси c $d_{33} = 4000$ пКл/Н, но его ε довольно велико и равно $\approx 6 \cdot 10^4$. Образцы, содержащие 55 и 65% (об.) SbSI и эпоксидную матрицу, имели $d_{33} \approx d_h = 950$ и 1500 пКл/Н, g_h было равно 112 и 98 мВ·м/Н и $d_h g_h = 10^5$ и $1,5 \cdot 10^5$ соответственно. Низкая температура Кюри ограничивает, однако, использование этих композитов.

Композиты типа 3-1, 3-2 и 1-3 характеризуются довольно высокими значениями коэффициентов электромеханической связи и поэтому могут быть использованы как для приема, так и для излучения-генерации колебаний. Образцы (диски диаметром 1,9 см) композитов 1-3, содержащие волокна из ЦТС марки PZT-501A диаметром 0,45 мм, расположенные в квадратной решетке и пропитанные эпоксидной смолой [содержание наполнителя от 5 до 30% (об.)], имели резонансную частоту порядка 0,3-1,1 МГц.

Сэндвичевые (многослойные) композиты, содержащие слои керамики, между которыми находятся слои пористой керамики, пропитанной полимером (типа 3-3), имели пьезомодуль всестороннего сжатия до 200 пКл/Н и $d_h g_h = 10^5$ фПа⁻¹.

В работе [88] исследовали пьезополимерные композиты типа 1-3 на основе полиамида 11, полибутилентерефталата, термопластов хайтрел (фирмы «Дюпон»).

Результаты испытаний показали, что максимальный модуль всестороннего сжатия достигается при использовании высокомодульных полимеров в качестве матрицы. Статические пьезомодули d_{33} выше у композитов на основе низкоимпедансных полимеров и составляют 170-215 пКл/Н. Наблюдаемые закономерности можно объяснить слишком большой разницей коэффициентов Пуассона керамики и полимеров в системах с низкоимпедансными полимерами (термоэластопластами). По мнению авторов, такие закономерности связаны с

более высокими механическими потерями в каучукоподобных полимерах, из-за чего, динамический пьезомодуль значительно выше статического, так как механическая энергия не передается полностью на керамические элементы, а поглощается полимером.

Композитные преобразователи с высокими пьезоэлектрическими характеристиками получают при использовании частиц наполнителя с размерами такого же порядка, что и толщина образцов. Поляризация композита при давлении F равна

$$P_3 = - (d_{33} - 2d_{31})F. \quad (1.8)$$

Поскольку

$$d_{31} = \nu_k^k d_{31} + \nu_n^n d_n, \quad (1.9)$$

то пьезомодуль всестороннего сжатия

$$d_h = (\nu_k^k d_{33} {}^n G_3^{-1} + \nu_n^n d_{33} {}^k G_1^{-1})(\nu_k^n G_3^{-1} + \nu_n^k G_3^{-1})^{-1} - 2(\nu_k^k d_{31} + \nu_n^n d_{31}). \quad (1.10)$$

Если $\nu_n = \nu_k = 1/2$, ${}^k G_3 \gg {}^n G_3$, $d_{33} \gg d_n$ и ${}^k d_{33} \cong 2^k d_{31}$,

то для такого композита получают следующие характеристики

$$d_{31} \approx {}^k d_{31}; d_{33} \approx {}^k d_{33}; d_h \approx 1/2^k d_{33}. \quad (1.11)$$

Для повышения электрического сигнала на датчик из ЦТС при всестороннем сжатии его изготавливают в виде тонкостенного полого цилиндра с закрытыми концами. Такой датчик обладает высокой пьезочувствительностью, но он жесткий, хрупкий и чувствителен к ударным нагрузкам, даже небольшим. Необходимость изолировать днища цилиндра ограничивает время жизни, продолжительность их эксплуатации и глубину, на которой такие гидрофоны могут использоваться. Этого не происходит при применении жестких композитов типа 3-3, которые не требуют изоляции и являются ударопрочными. Сама структура композита такова, что возрастает отклик при продольной деформации и без использования датчиков специальной конфигурации их можно применять на любой глубине [82].

Из композитов, размер частиц наполнителя в которых имеет такой же порядок, что и толщина образцов, получают пироэлектрические пленки, например, на основе полиамидоимида, смешанного с порошком модифицированного титаната свинца, суммарный состав которого $Pb_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$, плотность $6,98 \text{ г/см}^3$, $\epsilon = 206$, температура Кюри 250°C , пироэлектрический коэффициент $p = 4,9 \cdot 10^{-5} \text{ Кл/(м}^2\text{К)}$. Порошок смешивали с раствором полимера в метилпирролидоне и затем отверждали при 200°C в поле напряженностью 5 МВ/м . Толщина пленок составляла $40\text{-}65 \text{ мкм}$. Электрическая прочность пленок зависела от размера частиц наполнителя и повышалась с уменьшением размера частиц (при одной и той же степени наполнения). Размер частиц наполнителя составлял менее 60 мкм . Эксперименты показали, что пироэлектрический сигнал V_c растет линейно с увеличением освещаемой площади поверхности A и обратной толщины пленки $1/l$

$$V_c = K_c \frac{A/l}{1 + (1/A)(A/l)}, \quad (1.12)$$

где K_c -коэффициент, зависящий от параметров входной цепи измерительного прибора и от содержания керамики.

При освещении мощностью 1 мВт/см^2 пироэлектрический сигнал составлял $2,5 \text{ В}$ при площади 2 см^2 и $\nu_k = 21\%$ (об.) и 1 В при $\nu_k = 7\%$ (об.). Зависимость выходного сигнала от толщины пленки для разных материалов приведена на рис. 1.19. Видно, что при одинаковой площади освещения и толщине пленок пленка из композита дает сигнал примерно в 5 раз больший, чем пленка из ПВДФ.

В работе [89] изучали пироэлектрические и диэлектрические характеристики композитов на основе ПВДФ (α -форма) и титаната бария типа 0-3. Согласно данным ИК спектроскопии, при введении титаната бария α -форма частично переходит в кристаллическую γ -форму. Зависимость диэлектрической проницаемости от степени наполнения ν наилучшим образом описывается формулой

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \left[1 + \frac{n\nu_k(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{n\varepsilon_1 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(1 - \nu_k)} \right], \quad (1.13)$$

где n -параметр форма эллипсоидных частиц наполнителя; ε_1 и ε_2 -диэлектрические проницаемости полимера и наполнителя соответственно ($\varepsilon_1 = 8,2$ и $\varepsilon_2 = 1700$) [82].

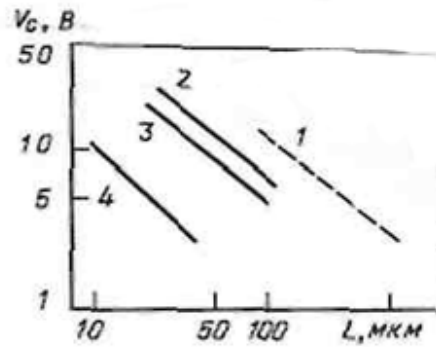


Рис. 1.19. Зависимость сигнала пиродатчика V_c от толщины пленки композиции на основе полиамилоимида с кальцинатом-титанатом свинца (1-3) и ПВДФ (4): 1- $\nu_k=1$; 2- $\nu_k=0.21$; 3- $\nu_k=0.14$ [73].

Композит, содержащий 70% (мас.) BaTiO_3 , имеет $\varepsilon = 133$ (рассчитанное значение $\varepsilon = 128$) и пьезоэлектрический коэффициент $p = 1 \cdot 10^{-5}$ Кл/(м²К).

Для исследования пьезоэлектрических свойств композиций на основе ЦТС с ПВДФ готовили образцы, смешивая полимер с наполнителем на вальцах при 190 °С и прессовали при 200°С. Алюминиевые электроды наносили напылением в вакууме. Продольный пьезомодуль измеряли при частоте 35 Гц. Поляризацию проводили при напряженности поля 20 МВ/м при 200° С в течение 120 мин. При степени наполнения $\nu_k = 67\%$ (об.) $\varepsilon = 150$ и $d_{33} = 48,3$ пКл/Н, при $\nu_k = 35\%$ (об.) $\varepsilon = 22$ и $d_{33} = 6$ пКл/Н, при $\nu_k = 50\%$ (об.) $\varepsilon = 70$ и $d_{33} = 14$ пКл/Н.

Температурные зависимости пьезомодуля композиций аналогичны температурным зависимостям диэлектрической проницаемости.

Для применения пьезоактивных материалов в гидрофонах важное значение имеет разработка материалов с высокими значениями пьезочувствительности, при всестороннем сжатии g_h в области низких частот (от

долей или единиц Гц до ≈ 10 кГц), а также с высокими значениями параметра приема $d_h g_h$ - произведения пьезомодуля всестороннего сжатия на пьезочувствительность, характеризующую избирательность гидрофона (т.е. соотношение сигнала и шума) и определяющую минимальный сигнал, который может быть принят приемником на фоне электрических шумов цепи при оптимальном его согласовании с входом усилителя (иногда пользуются параметром $d/\sqrt{\varepsilon}$ [90]).

Наиболее проста технология получения таких композитов типа 0-3 с использованием ЦТС. Однако g_h не превышает 30 мВ·м/Н, т. е. не больше аналогичных значений для сегнетокерамики.

Использование анизотропной сегнетокерамики, какой является, например, титанат свинца, приводит к повышению значений g_h и $d_h g_h$. Увеличение содержания ЦТС [91] в смесях с ПВДФ (α -форма) приводит к возрастанию пьезомодуля, однако при этом не повышается пьезочувствительность [92-93]. Так, при $v = 30\%$ (об.) $d_h = 5$ пКл/Н, $g_h = 28$ мВ·м/Н, а при $v = 60\%$ (об.), $d_h = 8$ пКл/Н и $g_h = 28$ мВ·м/Н. Увеличение содержания РbTiO₃ в полибутадиенхлориде [86] с 40 до 65% (об.) повышает d_h с 15 до 37 пКл/Н, а g_h возрастает с 84 до 100 мВ·м/Н, а параметр $d_h g_h$ – с 1270 до 3700 фПа⁻¹.

Низкие значения d_h по сравнению с d_{33} обусловлены комплексным характером d_h , включающего продольный d_{33} и поперечный d_{31} пьезомодули

$$d_h = d_{33} - 2 d_{31}. \quad (1.14)$$

Таким образом, если $d_{33} = 2d_{31}$, то d_h должен быть близок к нулю. В пьезокерамике ЦТС именно такая зависимость и существует, поэтому при равномерном распределении частиц в объеме полимера значения d_h и g_h невелики. Титанат свинца обладает резко выраженной анизотропией пьезоэлектрических характеристик, точные значения которых, однако, не известны из-за того, что получить монолитные образцы не удается.

В работе [78] предлагается теоретическое обоснование высоких значений пьезоэлектрических характеристик композитов с титанатом свинца. Ранее была разработана модель композита, согласно которой его можно представить как совокупность элементов в виде куба, в котором имеется кубик наполнителя. Если заменить керамический кубик на параллелепипед, то получают модифицированную кубическую модель, отражающую анизотропию частиц таких наполнителей, как PbTiO_3 .

В работе [95] исследовали пьезоэлектрические параметры d_h , g_h и $d_h g_h$ образцов пьезокомпозитов типа 1-1-3. Блок из ЦТС марки PZT-5H ($\epsilon = 3400$, $d_{33} = 500$ пКл/Н) был нарезан на узкие тонкие квадраты, в результате чего он напоминал гребенку с вертикальными одинаковыми керамическими столбиками, между которыми были помещены стеклянные волокна диаметром $\sim 0,4$ мм; содержание волокон в композите составляло $\approx 8-15\%$ (об.). После заливки эпоксидными смолами образец отверждали, отрезали или сошлифовывали оставшуюся неразрезанной часть, наносили электроды и измеряли пьезомодуль d_h на воздухе при частоте 315 Гц методом сравнения с образцовым микрофоном. Модуль упругости эпоксидных смол определяли при частоте 10 Гц и 15°C .

Пьезочувствительность образцов g_h составляла ≈ 20 мВм/Н композитов с жесткой смолой, модуль упругости которой равен 2 - 2,2 ГПа при $\nu = 0,1-0,3$. При использовании смолы с модулем упругости 0,35-0,6 ГПа g_h снижается при увеличении ν с 62 мВ·м/Н при $\nu = 6\%$ (об.) до 50 мВ·м/Н при $\nu = 10\%$ (об.); $g_h = 35$ мВ·м/Н при $\nu = 25\%$ (об.). Вследствие того, что в композитах 1-3 диэлектрическая проницаемость значительно выше, чем в композитах 0-3 и прямо пропорциональна объемному содержанию керамики, пьезомодули d_h и произведение $d_h g_h$ также более высокие. При использовании смолы с меньшим модулем упругости $d_h g_h = 5600 \pm 1000$ фПа⁻¹, с большим - $d_h g_h = 2000$ фПа⁻¹.

Испытания при давлениях до 3,5 МПа показали, что чувствительность изменяется не более чем на 3 дБ, причем характер изменений определяется применяемыми электродами.

При воздействии на смесь полимера с керамическим порошком (композит типа 0-3) механической нагрузкой можно добиться анизотропии распределения частиц керамики в объеме полимера и соответственного увеличения параметров d_h и g_h . В работе [96] смесь порошков поливинилхлорида и сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом формовали в прессе при нагревании до температуры плавления полимеров. Полученные образцы поляризовали после нанесения на их поверхность алюминиевых электродов напылением металла в вакууме (толщина образцов составляла 0,4-0,6 мм). Определяли пьезомодули d_{33} и d_{31} при статическом сжатии и растяжении, а также пьезомодуль d_h при частоте около 80 Гц в пистонфоне методом сравнения сигнала от образца с сигналом от образцового гидрофона. Значения пьезомодулей d_{33} и d_{31} резко различаются, что и обеспечивает высокие пьезомодуль d_h (который достигает 40 пКл/Н) и пьезочувствительность g_h , максимальное значение которой достигает 300 мВ·м/Н.

Для объяснения наблюдаемых высоких значений d_h и g_h предложена модель, показанная на рис. 1.20. При прессовании при повышенной температуре полимер плавится и растекается, в то время как с частицами керамики ничего не происходит, только при сжатии они частично соприкасаются друг с другом. Такой прессованный образец можно рассматривать как совокупность двух последовательно соединенных конденсаторов, диэлектрик в которых в первом из них (I) имеет связность 0-3 и во втором 1-3. Частицы керамики во втором (II) конденсаторе образуют цепочки, ориентированные перпендикулярно плоскости образца, они находятся в среде хаотично распределенных, как и в первом конденсаторе, керамических частиц.

Диэлектрическую проницаемость ϵ диэлектрика в конденсаторе II рассчитывают по формуле

$$\epsilon_{II} = \epsilon_1(1 - v') + \epsilon_k v', \quad (1.15)$$

где v' - объемная доля частиц наполнителя, участвующих в формировании цепочек;
 ϵ_1 - диэлектрическая проницаемость композита 0-3 в конденсаторе I.

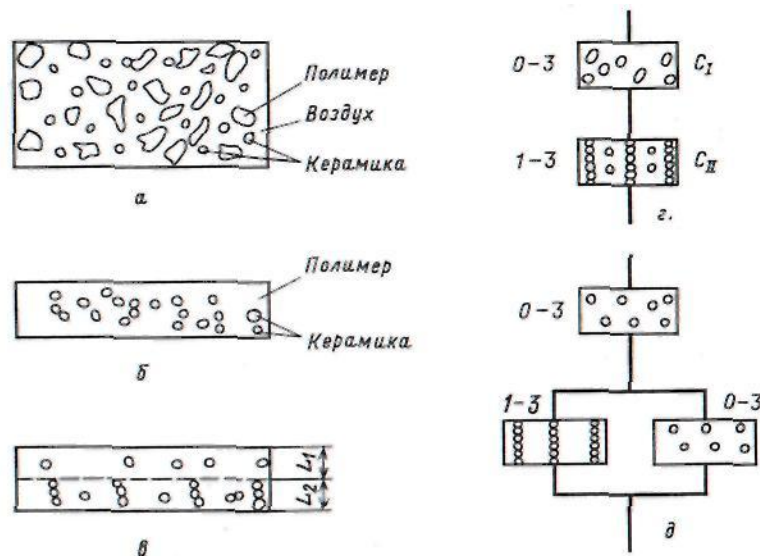


Рис. 1.20. Схема образования непрерывной структуры наполнителя в композите при формировании образцов прессованием: а - смесь частиц полимера с керамическим порошком перед формированием; б - сформованный образец; в - модель образца; г - эквивалентная электрическая схема; д - эквивалентная электрическая схема с емкостью C_{II} разделенной на два конденсатора [96].

Диэлектрическая проницаемость всего образца равна

$$\epsilon = \frac{\epsilon_1 \epsilon_{11} (1 - L_{11} / L_1)}{\epsilon_k / (L_1 / L_{11}) + \epsilon_{11}}, \quad (1.16)$$

где L_{11} , и L_1 , - толщина слоев со структурой 1-3 и 0-3.

Пьезомодуль в конденсаторе I рассчитывается по формуле

$$d_1 \approx 15 v_k \epsilon_{II} d_k / (2 + 3 v_k) (1 - v_k) \epsilon_k, \quad (1.17)$$

а пьезомодуль для конденсатора II равен приблизительно пьезомодулю керамики. Пьезомодуль всего образца в целом выражается как

$$d = d_{II} \epsilon / \epsilon_{II} [(L_1 / L_{II}) + 1]. \quad (1.18)$$

Значение ϵ_{II} находят по формуле

$$L_1 / L_{11} = \frac{\epsilon_1 (d_2 d^{-1} - 1)}{\epsilon_1 (1 - d_{11} d^{-1}) + \epsilon d_{11} d^{-1}}. \quad (1.19)$$

Подставив выражения (1.17) и (1.18) в (1.19), получим расчетную формулу для ν

$$\nu' = [d_{11}d^{-1}\varepsilon / (1 + L_1 / L_{11}) - 1](\varepsilon_k - \varepsilon_1)^{-1}, \quad (1.20)$$

которая выведена в предположении, что ν' невелико и его влиянием на ν_k можно пренебречь. Расчеты показывают, что для композита на основе поливинилхлорида $\nu' = 1,2\%$ и $L_1/L_{11} = 0,7$; для композита на основе сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом $\nu' = 0,56\%$ и $L_1/L_{11} = 0,62$. Таким образом, достаточно, чтобы только каждая сотая частица пьезокерамики соприкоснулась с соседней частицей в направлении приложенной механической нагрузки, чтобы обеспечить резкое повышение пьезоэлектрических характеристик в направлении оси 3. Пьезомодули при растяжении можно рассчитать по формуле

$$d_{31} = {}^1d_{31}L_1 / (L_1 + L_{11}) + {}^{11}d_{31}L_{11} / (L_1 + L_{11}). \quad (1.21)$$

Для композита на основе ПВХ расчетное значение $d_{31} = 0,41$ пКл/Н. Поскольку пьезомодуль самого поляризованного полимера равен $0,2$ пКл/Н, суммарный пьезомодуль составляет $0,61$ пКл/Н, что близко к экспериментальному значению ($0,65$ пКл/Н). Для композита на основе сополимера ВДФ с ТеФЭ расчетное значение d_{31} равно $1,52$ пКл/Н, экспериментальное - $1,70$ пКл/Н.

Для композитов типа 0-3 наилучшее совпадение расчетных значений ε с экспериментальными дает формула Бруггемана, а для пьезомодулей, формулы, основанные на представлении об образовании цепочек из керамических частиц в объеме полимера [97]. Предложенная в [96] модель позволяет оценивать неоднородность распределения сегнетопорошка в образцах пьезополимера и объясняет высокую пьезочувствительность полимерных композитов.

Композиты типа 0-3 с крупнозернистым наполнителем могут иметь максимально высокие характеристики при использовании горячепрессованной керамики типа ПКР вместо обычной ЦТС; $d_{33} = 250$ и 500 пКл/Н при содержании сегнетокерамики ПКР-7М 25 и 50% (об.) соответственно.

Высокими пиро- и пьезоэлектрическими характеристиками отличается композит типа 3-3. Композиты 0-3 на основе N,N'-дифениленметанбисмалеинимида с 4,4'-диаминодифенилметаном, содержащие 60 и 90% (мае.) сегнетокерамики имели $d_{33} = 15,5$ и 46 пКл/Н, $\epsilon = 85$ и 128 и пироэлектрический коэффициент $p = 4,65 \cdot 10^{-5}$ и $7,27 \cdot 10^{-5}$ Кл/(м²·К) соответственно.

1.6. ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Электропроводящие полимерные материалы обычно получают путем введения в высокомолекулярные диэлектрики вещества с высокой проводимостью (металлы, электропроводящая сажа, графит). В настоящее время в различных областях техники используются полимерные композиции, электропроводность которых достигает $1 - 10^4 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$. По своей структуре эти материалы являются многофазными гетерогенными системами. Значение электропроводности данных систем зависит как от свойств отдельных компонентов, так и от количества и характера распределения в полимере-диэлектрике проводящего наполнителя.

По характеру распределения компонентов различают матричные системы, статистические смеси и структурированные композиции (рис. 1.21). В матричных смесях одна фаза образует сплошную матрицу при любой концентрации этой фазы. Для статистических смесей характерно хаотическое распределение компонентов без образования регулярных структур. Наконец к структурированным композициям, по нашему мнению, можно отнести стеклопластики, слоистые материалы и другие системы, в которых компоненты образуют упорядоченные цепочечные, плоские или объемные структуры.

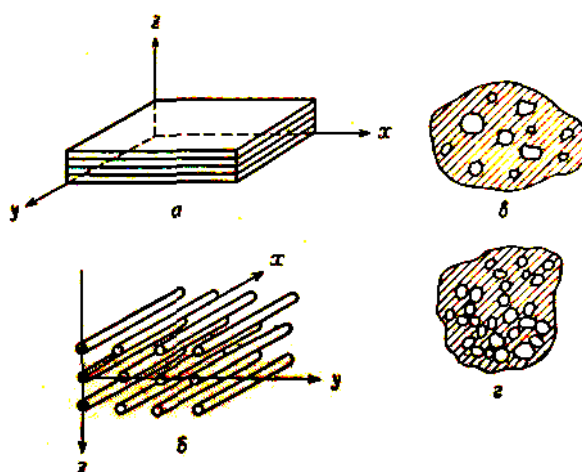


Рис. 1.21. Композиционные материалы на основе полимеров: *a* - слоистые пластики; *б* - стекловолокнистые материалы; *в*- матричные смеси; *г* - статистические смеси [82].

Отметим, что для реальных электропроводящих композиций характерны элементы матричных систем, статистических смесей и структурированных композиций [97]. Например, у композиций феноло-формальдегидной смолы с сажей с помощью электронного микроскопа наблюдали как распределенные в полимерной матрице частицы сажи, так и некоторые агрегаты из этих частиц. Структура электропроводящих композиций характеризуется также размерами и формой частиц наполнителя.

В связи с большим практическим значением комбинированных материалов рядом авторов выполнены теоретические расчеты, посвященные установлению количественной взаимосвязи между строением и составом композиции, свойствами компонентов, с одной стороны, и свойствами композиций, с другой стороны. Оделевским предложен метод расчета «обобщенной проводимости» гетерогенных композиций [98]. Полученные этим автором соотношения для обобщенной проводимости можно использовать для расчета электропроводности, теплопроводности, магнитной и диэлектрической проницаемости композиции. Это обобщение оказалось возможным, Так как дифференциальные уравнения скалярных и векторных полей для потоков тепла, электрических зарядов, магнитной и электрической индукции формально одинаковы.

Для матричной двухфазной системы, в которой полимер является матрицей, электропроводность можно представить следующим образом

$$\nu = \nu_1 \left(1 + \frac{\theta_2}{\frac{1-\theta_2}{3} + \frac{\nu_1}{\nu_2 - \nu_1}} \right). \quad (1.22)$$

В случае статистической двухкомпонентной смеси

$$\nu = \frac{(3\theta_1 - 1)\nu_1 + (3\theta_2 - 1)\nu_2}{4} + \sqrt{\frac{[(3\theta_1 - 1)\nu_1 + (3\theta_2 - 1)\nu_2]^2}{16} + \frac{\nu_1\nu_2}{2}}. \quad (1.23)$$

Здесь θ - объемная доля компонента. Индекс «1» относится к полимеру; индекс «2» - к наполнителю.

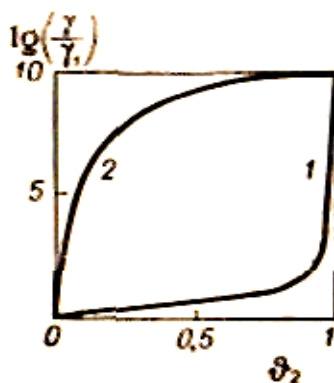


Рис. 1.22. Зависимость отношения ν/ν_1 от объемного содержания наполнителя для матричной смеси (1) и статической смеси (2) при $\nu_2/\nu_1 = 10^{10}$ [82].

Как показывает рис. 1.22, величина ν для статистической смеси превышает электропроводность матричной системы примерно в 10 раз при $\theta_2 = 0,5$. Еще большие различия величины ν наблюдаются при переходе к структурированным композициям. Например, образование системы непрерывных проводящих цепочек из частиц наполнителя приводит к резкому возрастанию электропроводности [97].

Отметим, что при выводе уравнений (1.22) и (1.23) не учитывалась возможность специфических взаимодействий на поверхностях раздела компонентов, также принималось, что частицы наполнителя должны быть примерно изодиаметричны, т. е. не должны обладать заметной анизотропией

размеров. Оба эти фактора оказывают существенное влияние на свойства комбинированных полимерных материалов.

Таким образом, электропроводность композиций является структурно «чувствительной» характеристикой электропроводящих полимерных композиций, а измерения ν можно использовать для изучения характера распределения компонентов.

Электропроводность проводящих полимерных композиций связана с переносом электрических зарядов, как в областях проводящего компонента, так и через изолирующие прослойки полимерного диэлектрика. В настоящее время можно считать, что электропроводность в данных материалах при значительном содержании проводящего наполнителя ($\theta_2 \geq 0,1 \div 0,2$) имеет электронный характер. Об этом свидетельствует наличие эффекта Холла, например, у композиций железа с полиизопреном. Интересно, что для композиций, полученных путем введения полиизопрена в порошок железа из 2%-ного раствора в бензоле, постоянная Холла имеет положительное значение, а у композиций, полученных путем полимеризации мономера в присутствии металла в условиях вибропомола - отрицательна. Во втором случае у композиций также велики значения термо-э.д.с. и электропроводности. Эти различия авторы работы связывают с более равномерным распределением частиц железа в композициях, полученных при вибрационном помоле [98].

Как отмечалось, значение электропроводности проводящих полимерных материалов достигает $10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Стабильность электрических и других свойств таких композиций была бы невозможна при ионном механизме электропроводности из-за необратимых процессов электрической очистки и электролиза.

Представляет интерес использовать для анализа зависимости электропроводности проводящих композиций, например, от частоты электрического поля барьерную модель, рассмотренную в работах Орешкина и других. Согласно этой модели композиция представляет собой матричную систему, частицы проводящего компонента моделируются кубиками с ребром,

равным a . Кубики наполнителя разделены изолирующими прослойками толщиной d . Электропроводность такой композиции в слабых полях в простейшем случае можно представить следующим выражением

$$\nu = a \left(\frac{a-d^*}{en_2x_2} + \frac{d^*}{en_1x_1} \right)^{-1}, \quad (1.24)$$

где x_1 и x_2 - подвижность; n_1 и n_2 - концентрация носителей в проводящих частицах и изолирующих прослойках.

Из уравнения (1.24) следует, что при $n_1 \ll n_2$ $\nu = (d^*/a)en_1x_1$ т. е. электропроводность матричной системы в слабых электрических полях полностью определяется проводимостью изолирующих прослоек. Однако для реальных композиций характерны элементы упорядоченности и структурирования частиц проводящего компонента. Кроме того, при толщине изолирующих прослоек порядка 1 мкм при подаче на образец напряжения 10–100 в напряженность электрического поля в прослойках может достигать 10^7 – 10^8 в/м. При таких напряженностях поля возможна эмиссия электронов из металла или сажи в диэлектрик. Все это приводит к резкому увеличению значения ν по сравнению с выражением (1.24).

Для создания проводящей структуры композиции ферромагнитных металлов с полимерами иногда используют магнитное поле. Под влиянием этого поля происходит ориентация анизотропных частиц металла и увеличивается электропроводность. Это увеличение при повышении напряженности магнитного поля стремится к насыщению. Гуль с сотрудниками показали, что скорость ориентации частиц металла и возрастания электропроводности существенно повышается, если применять пульсирующее магнитное поле.

В патенте описан эффективный способ получения электропроводящих композиций политетрафторэтилена с сажей. Названный полимер сильно электризуется при контакте с протекающими жидкостями. Это затрудняет использование шлангов из политетрафторэтилена для перекачивания диэлектрических жидкостей. Приведены рецептуры и методы получения композиций, обеспечивающие устранение электризации при введении в политетрафторэтилен

небольшого количества (до 0,5 вес. %) канальной сажи. Это достигается путем покрытия частиц полимера частицами сажи и последующего смешивания с полимером, содержащим летучую смазку. После гомогенизации композиции, формования сырой заготовки шланга путем экструзии и последующей выпечки заготовки удастся создать в изделии достаточно развитые цепочечные структуры проводящего компонента. Таким путем можно получить электропроводящие композиции с электропроводностью порядка $1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ при введении в полимер нескольких процентов сажи. Следует отметить, что формование электропроводящих структур в полимерах с использованием летучей смазки, с которой хорошо совмещается сажа и которая в процессе изготовления изделий удаляется из композиции, может быть полезным для разработки композиций с максимальной электропроводностью на основе полимеров.

В настоящее время электропроводящие полимерные материалы позволяют изготавливать на их основе нагревательные элементы, микрофоны. Увеличение электропроводности композиций полистирола с алюминиевой пудрой с ростом частоты электрического поля дает возможность использовать стержни из этой композиции для фильтрации высокочастотной составляющей тока, защиты радиоаппаратуры и других назначений.

1.7. ПОЛУЧЕНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

За последние десятилетия наибольшее распространение получили методы получения композитов на основе сегнетопьезокерамики. С помощью этих технологий создаются композитные структуры, схематически изображенные на рис. 1.23. Минимальный размер структурных элементов композитов при этом варьируется примерно от 10^{-5} м (связности 1–3, 2–2 и 0–3) до 10^{-4} м (связности 3–1 и 3–3). Требования, предъявляемые к получаемым композитам, включают следующие пункты: 1) высокая прочность каркаса (матрицы); 2) отсутствие дефектов и трещин; 3) короткие сроки изготовления

компози́тов; 4) возможность получения компози́тных образцов заданной формы и с криволинейными границами раздела компонентов.

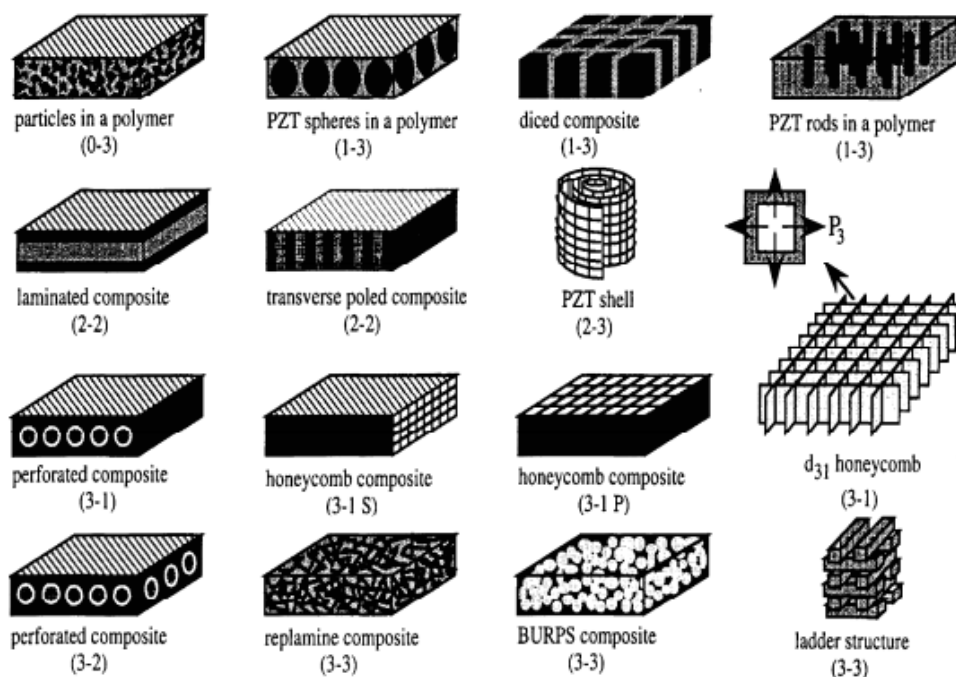


Рис. 1.23. Примеры двухкомпонентных пьезокомпози́тов, получаемых в лабораторных условиях [76].

Относительная простота структуры 2–2-компози́та (см. рис. 1.11, 1.14 и 1.23), возможность варьирования объемных концентраций компонентов в широком интервале и знание различных технологических приемов позволяют получать компози́ты «сегнетопьезокерамика – полимер» с параметрами, соответствующими экстремумам или являющимися оптимальными по некоторым критериям. Среди наиболее распространенных методов получения пьезоактивных 2–2-компози́тов отметим следующие:

- а) нарезки и заполнения (dice and fill);
- б) инжекционной формовки (injection moulding);
- в) ленточного ламинирования (tape lamination);
- г) быстрого прототипирования (rapid prototyping).

В методе нарезки и заполнения сначала в керамическом блоке делают ряд параллельных разрезов, углубляющихся до основания блока. Эти разрезы аккуратно заполняют жидким полимером, избегая образования пузырьков

воздуха на границах керамики и полимера, и оставляют блок до отвердевания полимера. Затем образовавшуюся совокупность керамических и полимерных слоев отделяют от основания керамического блока. При этом обращают внимание на недопустимость образования микротрещин в керамике и расслоения компонентов. После нанесения электродов проводится поляризация композитного образца во внешнем электрическом поле. В методе инъекционной формовки заранее изготавливаются формы, содержащие большое число тонких керамических листов. Затем проводятся термическая обработка этих форм и заполнение межлистового пространства жидким полимером (впрыскивание). В результате получается 2–2-композит с высокой степенью периодичности в расположении слоев определенной толщины. Метод ленточного ламинирования предполагает использование группы керамических слоев заданной толщины. Эти слои сначала либо ламинируются некоторым пассивным материалом, либо складываются параллельно друг другу с помощью фиксатора расстояния (рис. 1.24). Затем межслоевое пространство заполняется жидким полимером, и готовые слоистые блоки разрезают в соответствии с требуемыми размерами композитных образцов. В последнее десятилетие методы быстрого прототипирования (иначе – изготовления твердофазного образца произвольной формы) [73] стали весьма привлекательными и позволили получать пьезокомпозиты со связностью 2–2 и другими связностями. При этом достигаются высокое качество образцов и регулярная укладка структурных элементов с заданными линейными размерами. Эти методы связаны с компьютерными программами, определяющими дизайн композитных образцов. С помощью компьютерных программ задаются микрогеометрия и характеристики поверхности композитного образца. Файл с данными по образцу передается в систему, производящую композиты с заданными параметрами. Главными стадиями получения композитных образцов являются следующие: осаждение синтезированной керамики, изготовление наполнителя и создание композитной структуры (рис. 1.25) с помощью компьютерного дизайна.

Процесс создания композитной структуры включает себя послойное заполнение керамикой областей, свободных от полимера, и этот процесс контролируется компьютером в соответствии с файлом данных по образцу, его микрогеометрией и т.д. Каждый новый слой как бы наращивается на предшествующий. Заполненные слои композита смещаются в вертикальном направлении (рис. 1.25). После нанесения электродов на параллельные поверхности сформированного композитного образца проводится его поляризация во внешнем электрическом поле.

Следует отметить, что с помощью быстрого прототипирования в последние годы получены различные пьезокомпозиты со связностью 2–2, в том числе композиты с искривленными керамическими слоями, с керамическими слоями в форме годичных колец дерева, композиты с градиентом объемной концентрации, радиальные и ориентированные композиты [73].

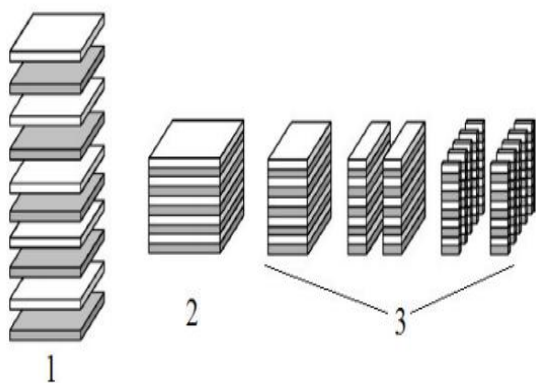


Рис. 1.24. Схема получения 2–2 композита при ламинировании керамических слоев: 1 – чередование керамических и полимерных слоев; 2 – ламинирование; 3 – разрезание [73].

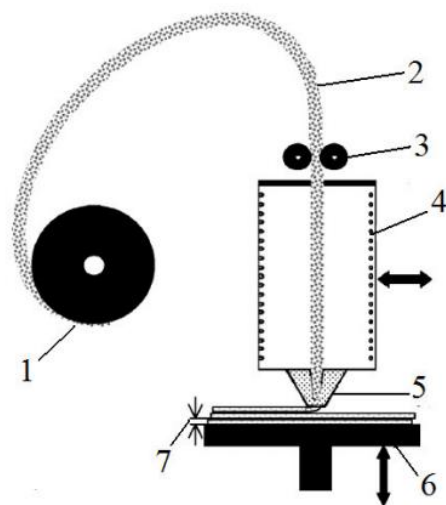


Рис. 1.25. Схематическое изображение процесса формирования слоев композита на основе сегнетопьезокерамики в методе быстрого прототипирования: 1 – катушка с полимерным волокном; 2 – полимерное волокно; 3 – ролики; 4 – нагреватель; 5 – выпускное отверстие; 6 – платформа; 7 – толщина отдельного слоя. Стрелками показаны направления смещения нагревателя и платформы установки [73].

Для получения высокоэффективных 1–3 композитов на основе сегнетопъезокерамики за последние три десятилетия были предложены и апробированы свыше 10 различных методов. Остановимся на некоторых важных примерах получения данных композитов. Первые попытки создания 1–3-компози́тов были связаны с использованием крупнозернистого порошка сегнетоэлектрического твердого раствора $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ и полиуретана. Средний размер зерен такого порошка был примерно равен толщине композитного образца, что облегчало его дальнейшую поляризацию во внешнем электрическом поле. В дальнейшем использовался порошок с зернами в форме сферы или дисков, и эти зерна заполняли полимерную среду, создавая непрерывное распределение в одном направлении. Впоследствии был предложен метод погружения в полимерную матрицу системы керамических стержней, закрепленных в специальном держателе. В усовершенствованном виде этот метод, названный «подбирать и размещать» (pick and place), стал применяться для получения 1–3 композитов «сегнетопъезокерамика–полимер» с различной объемной концентрацией керамических стержней, а также с различной микрогеометрией (размеры стержней, их пространственное распределение, форма поперечного сечения и т.п.). Метод потерянной матрицы (lost mould или lost mold), применяемый для получения 1–3 композитов, основан на использовании заранее заготовленной пластиковой формы – матрицы. Эта матрица соответствует так называемой отрицательной структуре композита и служит для заполнения жидкой полимерно-керамической массой. После заполнения данная матрица подвергается термической обработке, в результате чего связующий полимерный компонент сжигается, а система керамических стержней с заданной микрогеометрией остается и проходит стадию синтеза. После этой стадии проводится окончательное заполнение полимерным компонентом, в результате чего образуется 1–3 композит. Для получения 1–3-компози́тов применяется также электрофорез. Он состоит в направленном движении дисперсных частиц, находящихся в жидкой или газообразной среде, под действием внешнего электрического поля E .

Благодаря неоднородному электрическому полю в среде дисперсные частицы способны притягиваться друг к другу, формируя вытянутые цепи вдоль силовых линий напряженности поля E . В композитах на основе сегнетопъезокерамики такие цепи могут располагаться либо непрерывно между электродами (структура 1–3 композита), либо иметь дискретный характер распределения внутри матрицы (структура 0–3- композита, см. рис. 1.13).

0–3-композиты «сегнетопъезокерамика–полимер» отличаются от рассмотренных выше 2–2 и 1–3 композитов возможностями варьирования микрогеометрии, формы и гибкости образцов в широких пределах. Дискретное расположение керамических частиц в 0–3 композите (см. рис. 1.11) в значительной мере защищает их от механического повреждения в отличие от длинных стержней в 1–3 или протяженных слоев в 2–2 композите. Различные композитные кабели, пленки и пьезорезина со связностью 0–3 часто получают методом горячей прокатки (hot rolling) и посредством вдавливания керамических частиц в матрицу. При этом предполагается, что линейные размеры частиц меньше минимального линейного размера образца. Среди других методов следует упомянуть метод быстрого прототипирования и метод электрофореза. При быстром прототипировании по заранее заданной микрогеометрии можно получить композитный образец с достаточно сложной периодической структурой. С помощью электрофореза, как и в случае 1–3 композитов, в коллоидной суспензии под действием внешнего электрического поля формируются вытянутые изолированные керамические включения (см. рис. 1.13). Последнее десятилетие ознаменовалось синтезом новых сегнетопъезоактивных композитов, содержащих кристаллические компоненты. В частности, в первом композите “сегнетоэлектрический кристалл–сегнетопъезокерамика” [99] в качестве компонентов выступали кристалл $PbTiO_3$ и керамика $(Pb_{1-x}Ca_x)TiO_3$. Данные оптической микроскопии позволяют говорить о равномерном распределении кристаллов в керамической матрице и о связности нового композита 0–3. При дальнейшем совершенствовании

технологии получения композитов “сегнетоэлектрический кристалл – сегнетопъезокерамика” был сделан переход от контактного нагрева к так называемой гибридной технологии [78]. Эта технология заключается в СВЧ нагреве компонентов при частоте электромагнитного поля 28 ГГц и горячем прессовании в определенном диапазоне температур. В результате внедрения гибридной технологии был получен композит (рис. 1.26) без микротрещин и с четкими (совершенными) границами раздела между кристаллическим и СПК компонентами. Измерения пьезоэлектрического эффекта на композитных образцах с четкими границами раздела (рис. 1.26, б) показали, что эти образцы характеризуются улучшенными пьезоэлектрическими свойствами по сравнению с полученными контактным нагревом (рис. 1.26а). В литературе по 0–3 композитам «сегнетопъезокерамика–полимер» приводятся критерии выбора компонентов и условия, способствующие получению высокоэффективных материалов.

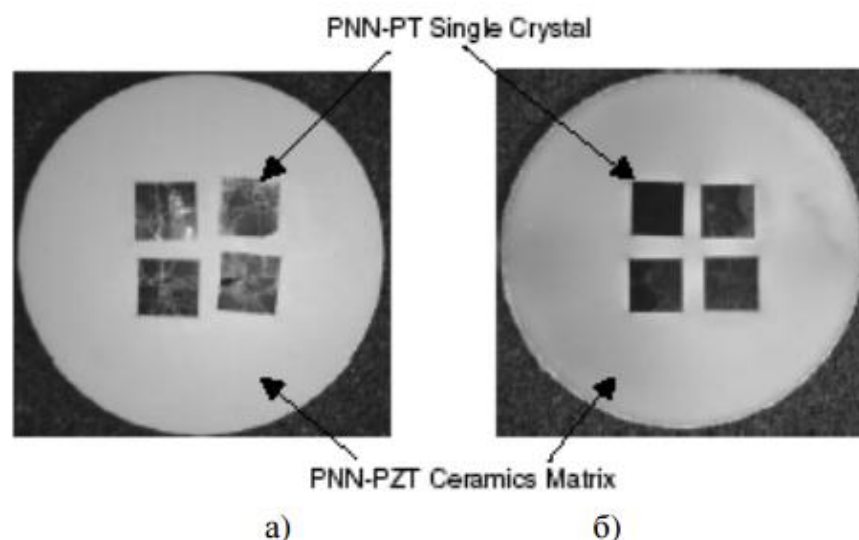


Рис. 1.26. Композит “кристалл $0,71\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0,29\text{PbTiO}_3$ (PNN–PT) – керамика $0,5\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0,15\text{PbZrO}_3-0,35\text{PbTiO}_3$ (PNN–PZT)” [78], полученный контактным нагревом (а) и гибридной технологией (б). Диаметр и толщина композитного образца равны 15 мм и 0,5 мм соответственно. Отношение объемов “кристалл / керамика” в образце равно 1:9 [79].

Такие композиты должны обладать не только значительными пьезоэлектрическими свойствами и коэффициентами электромеханической связи. Предполагается, что 0–3 композиты проявляют также значительную гибкость, механическую и электрическую прочности, а также демонстрируют устойчивость параметров в определенных интервалах температур и напряженности внешнего электрического поля. Указанные свойства 0–3 композитов «сегнетопьезокерамика – полимер» позволяют изготавливать на их основе пьезоэлектрические преобразователи различных размеров и заданной конфигурациями. Требования, предъявляемые к полимерной матрице 0–3 композита, включают следующие пункты:

- 1) легкая перерабатываемость;
- 2) высокая пластичность;
- 3) значительные механическая и электрическая прочности;
- 4) достаточно высокая диэлектрическая проницаемость;
- 5) удельная электропроводность из определенного интервала значений.

Данным требованиям в наибольшей мере соответствуют термопластичные полиолефины и фторуглеродистые полимеры. Их производство налажено в стране и за рубежом благодаря современным химическим технологиям. Остановимся на примерах полимеров, которые используются в качестве материала матрицы пьезокомпозитов. Полиэтилен и полипропилен являются неполярными полимерами с низкими значениями диэлектрической проницаемости ϵ и удельной электропроводности σ . Поливинилиденфторид (ПВДФ) является полярным полимером с более высокими значениями ϵ и σ , а также проявляет пьезоактивность. Физические свойства полимеров удается варьировать при изменении режима прессования и условий кристаллизации. Важным достоинством ПВДФ в поляризованном состоянии является его высокая пьезочувствительность. Однако данный полимер обладает и недостатками. ПВДФ характеризуется тремя кристаллическими фазами, одна из которых (β -фаза) обладает спонтанной поляризацией. Формирование β -фазы происходит путем ориентационной

вытяжки полимера, и этот процесс требует правильного выбора температурного режима, скорости вытяжки и т.д. ПВДФ, как и все полимерные материалы, «работает» на растяжение, тогда как во многих пьезотехнических устройствах требуется отклик на сжатие. Однако эти недостатки удается преодолевать при комбинировании сегнетопьезокерамического и полимерного компонента. При поляризации 0–3 композита с изолированными включениями сферической формы следует учитывать ослабление электрического поля E_{in} во включениях по сравнению с внешним полем E_0 . Это ослабление связано с существенным различием диэлектрических свойств компонентов композита. Один из способов улучшения условий поляризации 0–3 композита связан с добавлением в полимерную матрицу небольшого количества проводящего компонента, что повышает удельную электропроводность матрицы. Как следствие, напряженность электрического поля E_{in} внутри сегнетопьезо-керамических включений возрастает. В качестве проводящего компонента используются углерод, германий, кремний и др. Дополнительным фактором, облегчающим процесс поляризации композита, является ее проведение при температурах выше комнатной (примерно около 370 К для композитов на основе керамики типа PZT). Это способствует увеличению E_{in} внутри включений, так как удельная электропроводность полимера в интервале температур от 300 до 370 К возрастает более интенсивно, чем удельная электропроводность сегнетопьезокерамики. Присутствие в 0–3 композите вытянутых вдоль оси поляризации сегнетопьезокерамических включений также является фактором, способствующим лучшей поляризации композитного образца. Это связано со значительным уменьшением поля деполяризации поляризованного включения и с увеличением напряженности электрического поля E_{in} во включении при увеличении длины его полуоси a_3 (рис. 1.16).

ГЛАВА 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА

В работе использовали поливинилиденфторид в виде порошка марки ПВДФ Ф-2М, синтезированный на Охтинском производственном объединении «Пластполимер» г. Санкт-Петербург. Раствор полиамидбензимидазола (ПАБИ) в диметилацетамиде (ДМАА) с концентрацией полимера 3,75% был приготовлен на Тверском производственном объединении «Химволокно». В качестве сегнетоэлектрического наполнителя применялся порошок ниобата-цирконата-титаната свинца (НЦТС-1) производства ОАО «Элпа» (г. Москва). В качестве растворителя полимеров использовался ДММА.

2.2. ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

Пленки для исследования готовили двумя способами: формованием из расплава и формованием из раствора.

Формование пленки из расплава ПВДФ. Полимерный порошок, помещенный в пресс-форму, нагревали выше точки плавления, после чего помещали под пресс и выдерживали под давлением при комнатной температуре рис. 2.1. Композиционный материал на основе матрицы из данного полимера изготовили, путем введения в полимер порошкообразного наполнителя НЦТС-1 в различных процентных соотношениях.

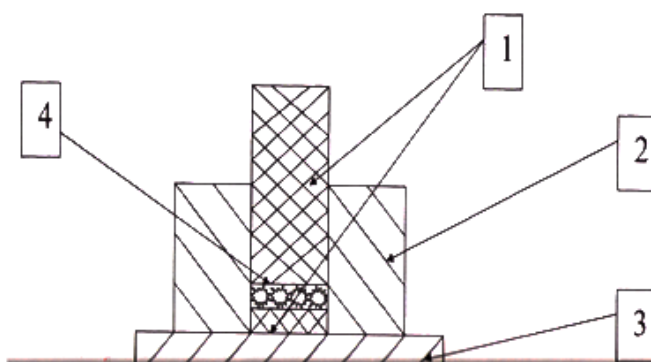


Рис. 2.1. Схема приготовления пленочных образцов из расплава ПВДФ
1 – верхний и нижний пуассоны, 2 – матрица прессформы, 3 – нихромовый нагреватель, 4 – нахождение порошка ПВДФ.

Формование пленки из раствора ПВДФ. При кристаллизации из раствора брали навеску порошка ПВДФ и помещали в стеклянный стаканчик. Далее к навеске приливали растворитель – ДММА и интенсивно перемешивали до полного растворения полимера. После этого раствор выливался ровным слоем на чашу Петри, которая помещалась в сушильный шкаф при температуре 80 °С для испарения растворителя. Полученная пленка высушивалась до постоянной массы.

Для получения композиционных материалов в раствор полимера вводились порошкообразные наполнители в различных по массе процентных соотношениях [100-101].

2.3. ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК ПОЛИАМИДБЕНЗИМИДАЗОЛА

Пленочные образцы ПАБИ готовили путем формования из раствора. Брали навеску раствора ПАБИ в ДММА и помещали в стеклянный стаканчик. Далее к навеске раствора приливали дополнительно растворитель ДММА с целью получения пленки необходимой толщины и интенсивно перемешивали раствор до гомогенного состояния. После этого раствор выливался ровным слоем на чашу Петри и помещался в сушильный шкаф для испарения растворителя. Полученная пленка высушивалась до постоянной массы.

При изготовлении композитов в раствор полимера вносили навеску наполнителя в различном процентном соотношении. После этого раствор перемешивался до гомогенного состояния и выливался на чашу Петри. После чего полученная пленка высушивалась до постоянной массы.

2.4. ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК ИЗ СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ ПВДФ И ПАБИ

Для приготовления полимерных пленок применялся метод формования из раствора. В раствор ПАБИ вносили порошок ПВДФ в соотношении 1:1 (по массе), после чего добавляли ДМАА в количестве 2:1. Полученную смесь

нагревали до 80 °С и перемешивали в течение 10-15 мин с целью удаления пузырьков воздуха из смеси. Гомогенный раствор выливали на чашу Петри и помещали в сушильный шкаф для удаления растворителя и выдерживали до постоянной массы пленки [100-101].

При получении композитов в полученный гомогенный раствор вносился порошок порошкообразного наполнителя в различных процентных соотношениях. После чего раствор нагревали до 80 °С и перемешивали в течение 10 – 15 мин. Гомогенный раствор выливали тонким слоем на стекло и помещали в сушильный шкаф, где выдерживали при температуре 140°С, до постоянной массы пленки.

2.5. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ

2.5.1. Метод ИК спектроскопии

ИК Фурье - спектроскопия до сих пор продолжает оставаться наиболее распространенным физическим методом исследования полимеров. Сейчас трудно представить себе лабораторию, в которой занимаются исследованиями в области физики и химии макромолекул и полимерных материалов, не оснащенную современными ИК спектрометрами [104]. Ик спектроскопия является наиболее универсальным методом в исследовании макромолекулярной массы и надмолекулярной структуры органических соединений [105-106]. Метод ИК спектроскопии имеет ряд преимуществ перед методом УФ спектроскопии, так как позволяет следить за изменениями всех основных типов связей в исследуемых молекулах. Также несомненным преимуществом ИК спектроскопии является то, что данный метод исследования не разрушает вещества, что делает возможным многократное исследование образца. В ИК спектре любого вещества в диапазоне частот от 4000 см⁻¹ до 400 м⁻¹ каждой группировке атомов соответствует определенный набор характеристических полос поглощения, которые хорошо изучены и приведены в соответствующих справочниках по отнесению полос [105-106]. По интенсивности полос поглощения можно определить концентрацию

колеблющихся группировок, а по спектру рассеяния можно определить размер рассеивающих частиц в исследуемом образце.

Метод ИК Фурье-спектроскопии позволил в полной мере изучить химический состав, молекулярную и надмолекулярную структуру полимеров. При этом были использованы две самые современные методики записи и обработки ИК спектров. В соответствии с первой методикой (спектроскопия в режиме Image) получали трехмерное (3D ИК спектры) изображение распределения полимеров и наполнителя в полимерной матрице [107-108]. С помощью второй методики, развиваемой в лаборатории спектроскопии ТвГУ, из ИК спектров извлекали вклад, обусловленный рассеянием на частицах наполнителя в полимерной матрице [109]. После соответствующей обработки ИК спектров рассеяния получали информацию о размерах рассеивающих частиц. ИК спектры записывали на ИК спектрометре Equinox 55 фирмы Bruker. Для записи 3D ИК спектров образцов в режиме Image дополнительно использовали ИК микроскоп Hyperion-3000 фирмы Bruker. В таблице 2.1 представлены характеристические полосы поглощения изучаемых полимеров.

Таблица 2.1.

Характеристические ИК полосы поглощения, используемые при анализе полимеров

Полимер	Характеристические полосы поглощения, см ⁻¹						
	ПВДФ	1431	1270	1073	883	841	510
ПАБИ	1255		1119		1075	1018	844

2.5.2. Методы оптической и электронной микроскопии

Световой микроскоп как инструмент для систематического структурного анализа был впервые применен в металлографических исследованиях. С тех пор оптическая техника непрерывно совершенствовалась, однако полезное увеличение современных оптических микроскопов не превышает 10^3 из-за ограничений, связанных длиной волны света. Попытки улучшения этого показателя приводят к потере разрешающей способности из-за искажения изображения. При количественном структурном анализе разрешающая способность современных микроскопов, использующих видимый свет,

составляет приблизительно 1 мкм. Поэтому объектами исследования методами световой оптической микроскопии могут быть только крупнопористые материалы: стеклянные и металлические фильтры, скелетные катализаторы и изделия из порошковой металлургии, пористые наполнители, а так же различные композиционные материалы. Разрешение оптического микроскопа оказалось ограничено свойствами самого света, а именно его волновой природой. Еще в конце позапрошлого века было установлено, что разрешение оптического микроскопа составляет

$$d = \frac{\lambda}{2n \sin u} \quad 2.1$$

В этой формуле λ – длина волны света, а $n \sin u$ – числовая апертура объектива микроскопа, которая характеризует как микроскоп, так и то вещество, которое находится между объектом изучения и самой близкой к нему линзой микроскопа. И действительно, в выражение для числовой апертуры входят показатель преломления n среды, находящейся между объектом и объективом, и угол u между оптической осью объектива и самыми крайними лучами, которые выходят из объекта и могут попасть в этот объектив. Показатель преломления вакуума равен единице. У воздуха этот показатель очень близок к единице, у воды он составляет 1,33303, а у специальных жидкостей, используемых в микроскопии для получения максимального разрешения, n доходит до 1,78. Каким бы ни был угол u , величина $\sin u$ не может быть больше единицы. Таким образом, разрешение оптического микроскопа не превышает долей длины волны света [110].

Морфологию поверхности полимерной пленки изучали с помощью метода оптической микроскопии на приборе Axiovert фирмы Carl Zeiss.

Метод сканирующей электронной микроскопии основан на использовании предварительно сформированного тонкого электронного луча (зонда), положением которого управляют с помощью электромагнитных полей. Это управление (сканирование) во многом аналогично процессу развертки в

телевизионных кинескопах. Электронный зонд последовательно проходит по поверхности исследуемого образца.

Под воздействием электронов пучка происходит ряд процессов, характерных для данного материала и его структуры. К их числу относятся рассеяние первичных электронов, испускание (эмиссия) вторичных электронов, появление электронов, прошедших сквозь объект (в случае тонких объектов), возникновение характеристического излучения. В ряде специальных случаев (люминесцирующие материалы, полупроводники) возникает также световое излучение.

Регистрация электронов, выходящих из объекта, а также других видов излучения (характеристического, светового) дает информацию о различных свойствах микроучастков изучаемого объекта. Соответственно этому системы индикации и другие элементы растровых микроскопов различаются в зависимости от вида регистрируемого излучения.

Синхронно с разверткой электронного зонда осуществляется построение изображения на мониторе компьютера (яркость пикселя на мониторе пропорциональна величине регистрируемого сигнала). Например, в случае работы растрового электронного микроскопа в режиме индикации тока вторичных электронов величина вторичного электронного тока определяет глубину модуляции яркости на мониторе компьютера. Для характеристики поверхности пленочных полимерных композитов использовали электронный сканирующий микроскоп JEOL 6610 LV.

2.5.3. Термогравиметрический анализ

Термостойкость полимерных материалов оценивали методом термогравиметрического анализа (ТГА) на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрден. Термогравиметрический анализ (ТГА) – хорошо зарекомендовавший себя термоаналитический метод, который является абсолютным (не требующим предварительной калибровки) методом анализа,

что делает его одним из наиболее точных методов наряду с классическим весовым анализом. [111]

Прибор для метода ТГА (дериватограф) является термоаналитическим устройством, которое позволяет измерять изменение массы (ТГА) и скорость этого изменения (ДТГА) для одного образца, т. е. фиксировать интегральную и дифференциальную кривые потери его массы, в зависимости от температуры нагрева. Регистрируя во времени температуру и потерю массы образца, определяют температуру разложения и делают заключение о содержании веществ.

При нагревании образца в среде инертного газа изучают термическое разложение полимера, при нагревании на воздухе его термоокислительную деструкцию. Используют навески полимеров около 0,1 г при нагреве до 1200° С с различными скоростями, например 5° С в минуту. В том случае если не происходит обратимых процессов выделения влаги или отщепления низкомолекулярных соединений в результате процессов циклизации, температура начала потери массы образца характеризует начало разложения материала.

Форма кривых ТГА зависит, прежде всего, от таких кинетических параметров, как порядок реакции, предэкспоненциальный множитель и энергия активации. Эти параметры имеют первостепенное значение для выяснения механизма термодеструкции полимера. В дифференциальном термогравиметрическом анализе посредством электронного дифференцирования импульсов непосредственно получают дифференциальную кривую, максимумы которой характеризуют температуры максимальной скорости деструкции.

Установка для ТГА состоит из весов непрерывного взвешивания, печи, приборов, регистрирующих массу образца и температуру, и программного регулятора температуры. Наиболее распространенным и универсальным прибором является дериватограф фирмы "Паулик-Паулик-Эрдеи" со скоростью

нагрева образца от 0,5 до 20 град/мин и максимальной температурой печи 1343 К.

Метод ТГА имеет перед изотермическим методом следующие преимущества:

- требуется значительно меньше данных; температурная зависимость скорости потери массы образца может быть определена для различных температурных интервалов из результатов одного опыта, в то время как в изотермических методах для исследования каждой температурной области необходим отдельный образец;

- поскольку для записи кривой ТГА требуется всего один образец, исключаются возможные источники неточностей при изучении кинетики деструкции;

- непрерывная запись потери массы и температуры позволяет учитывать специфику кинетики деструкции.

Недостатком метода ТГА является то обстоятельство, что потеря массы, обусловленная отщеплением газообразных продуктов деструкции, в отдельных случаях может компенсироваться увеличением массы при протекании процессов окислительной деструкции. [111]

2.5.4. Метод тепловых шумов

Для контроля качества сегнетоэлектрических образцов необходимо иметь возможность определения, так называемой, начальной диэлектрической проницаемости, которая должна быть измерена в электрических полях, на 2-3 порядка меньших коэрцитивного [115]. Один из путей преодоления этой трудности состоит в использовании для измерения начальной диэлектрической проницаемости метода тепловых шумов. Этот метод впервые был реализован почти столетия назад в работе [116].

Метод определения емкости с помощью измерения напряжения тепловых шумов описывается в теории тепловых шумов Найквиста [117]. Связь между

сопротивлением R и напряжением тепловых шумов U , источником которого оно является, описывается формулой Найквиста

$$\langle U^2 \rangle = 4kTR\Delta\nu, \quad (2.2)$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура образца, $\Delta\nu$ - полоса частот, на которой измеряется напряжение тепловых шумов. Формула Найквиста для цепи, содержащей наряду с реактивными компонентами активные, может быть записана в следующем виде

$$\langle U^2 \rangle = 4kT\text{Re}(Z(\nu))\Delta\nu, \quad (2.3)$$

где $\text{Re}(Z(\nu))$ - действительная часть импеданса цепи. Подключив параллельно исследуемому, образцу емкость C , нагрузочный резистор сопротивлением R_L , можно сделать величину $\text{Re}(Z(\nu))$ функцией емкости. Следовательно, напряжение тепловых шумов также зависит от емкости. Эта связь позволяет определять емкость из измерения напряжения тепловых шумов и использовать метод тепловых шумов для исследования диэлектрических свойств кристаллов и пленок.

2.5.5. Мостовой метод

Для исследования электрического гистерезиса в сегнетоэлектрических полимерах используют установку на основе схемы Соера – Тауэра (рис. 2.2) для исследования на пленки сначала делается напыление Ag (Al) с толщиной $0,1$ мкм.

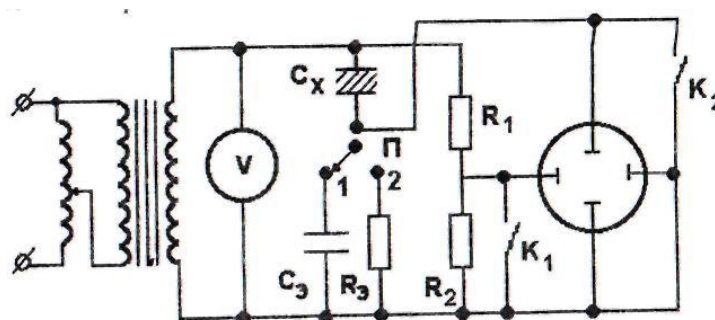


Рис .2.2. Схема Соера – Тауэра.

Переменное напряжение с генератора или трансформатора подается на исследуемый образец C_x и эталонный конденсатор C_ε (переключатель П в положении 1). При таком соединении наблюдается петля заряда. Если поставить переключатель П в положение 2, то последовательно с образцом включается сопротивление R_ε . при этом наблюдается петля тока, являющаяся производной петли заряда. Напряжение U_ε с эталонного конденсатора C_ε подается на вход У осциллографа. Это напряжение пропорционально заряду q на эталонном конденсаторе [113].

ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ И СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

3.1. СТРОЕНИЕ ПЛЕНОК ПВДФ И КОМПОЗИТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Пленки ПВДФ формовали двумя способами: из раствора и расплава. Для полученных различными методами (формованием) пленочных образцов были записаны ИК спектры. На рис.3.1 приведены ИК спектры образцов ПВДФ полученных различными способами.

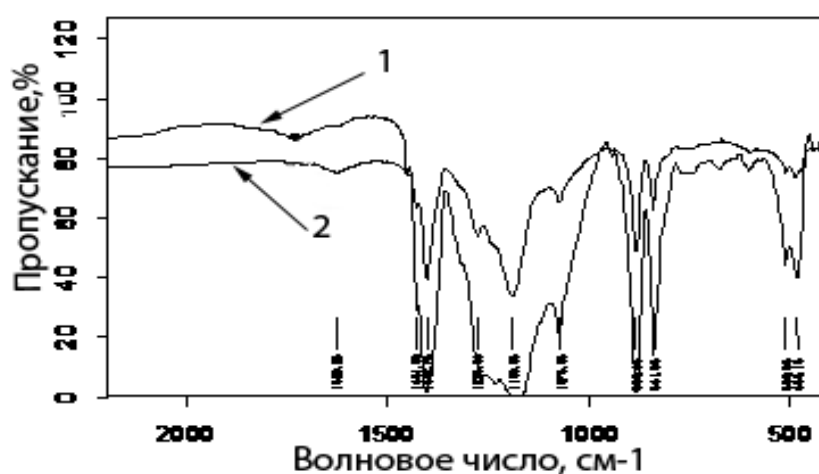


Рис.3.1. ИК спектры пропускания пленки ПВДФ полученной формованием из расплава (1) и раствора (2).

Анализ показывает, что в ИК спектрах обоих образцов присутствуют характеристические полосы поглощения ПВДФ. Полосы на частотах 841, 1073 и 1431 см^{-1} характеризуют деформационные колебания группировки CH_2 , а полосы 510, 883, 442 и 1270 см^{-1} деформационные и валентные колебания группировки CF_2 . Наличие полос поглощения на частотах 510 и 442 см^{-1} свидетельствует о наличии в пленках полярной кристаллической β -фазы. Судя по интенсивности данных полос поглощения, мы можем говорить о высоком содержании кристаллической фазы в пленке, полученной из расплава. Высокое

содержание полярной фазы может быть обусловлено механическим воздействием (прессованием) на образец в процессе его формования.

В пленке, полученной методом формования из раствора, интенсивность полос поглощения отвечающих β -фазе значительно меньше, и отсутствует в спектре полоса 442 см^{-1} . Можно заключить, что кристаллизация пленки, сформованной из раствора, происходит преимущественно с образованием неполярной аморфной фазы.

Пленочные композиционные образцы на основе матрицы из ПВДФ готовили с целью придания материалу повышенных сегнетоэлектрических свойств. С этой целью в ПВДФ вводили сегнетоэлектрик НЦТС-1. Поверхность пленки композита изучали методом оптической микроскопии. На рис. 3.2 приведены микрофотографии композита, полученного формованием из расплава или раствора. Микроснимки получали на оптическом микроскопе в плоскости поляризованного света.

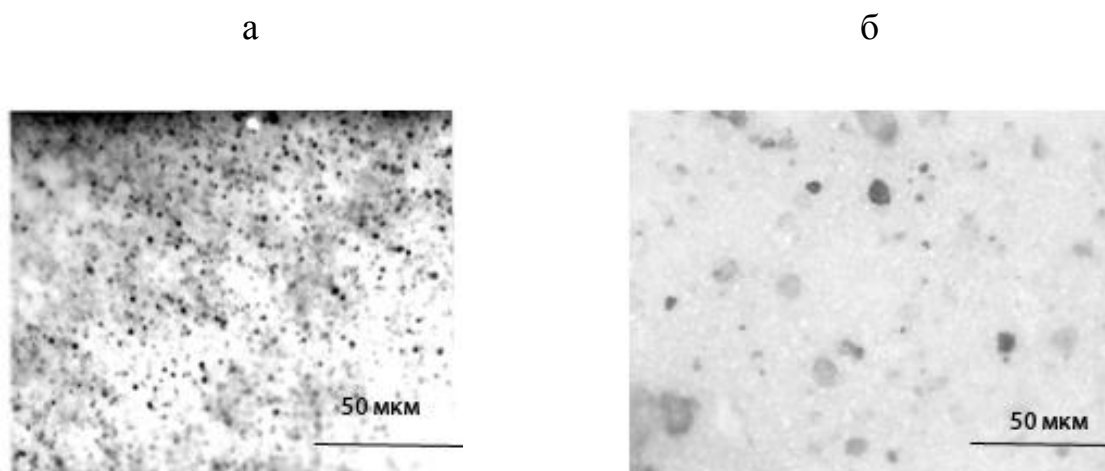


Рис. 3.2. Микрофотографии композита из ПВДФ с 30% содержанием НЦТС-1, полученного формованием из расплава (а) и раствора (б).

Микроснимок на рис. 3.2 а показывает, что зерна наполнителя имеют преимущественно сферическую форму и одинаковый размер. Также важно отметить равномерное распределение частиц НЦТС-1 в полимерной матрице. Такое равномерное распределение частиц наполнителя в полимерной матрице значительно улучшает физико-механические свойства материала.

При формовании композитов из раствора (рис. 3.2 б) также наблюдается равномерное распределение зерен наполнителя в полимерной матрице. Однако, по сравнению с композитом, полученным формованием из расплава, наблюдается некоторая агрегация частиц наполнителя в полимерной матрице.

Метод ИК Фурье-спектроскопии в режиме Image в полной мере способен охарактеризовать химический состав и морфологию полимерных смесей и композитов. Представленный на рис.3.3 ИК спектр, полученный в режиме Image, дает визуальное представление о пространственном распределении компонентов.

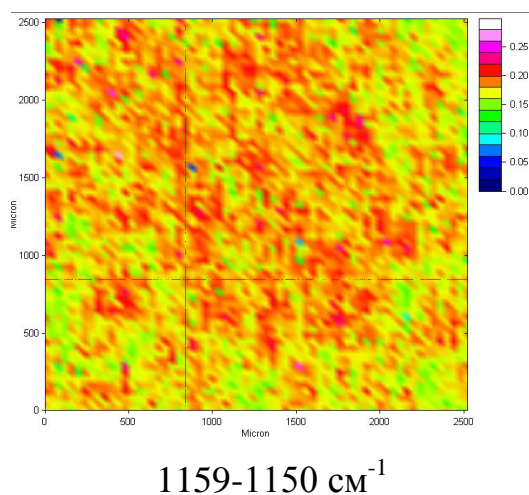


Рис. 3.3. 3D ИК спектр поглощения пленочных образцов ПВДФ + НЦТС-1.

Цветовая шкала, расположенная справа от каждого 3D ИК спектра на рис. 3.3, дает информацию о количественном составе компонентов в композите. Числа на шкале соответствуют концентрации определенных химических групп, полученной из интегрированных спектров поглощения, т.е. они пропорциональны концентрации того или иного компонента в композите. Рис. 3.3 также характеризует распределение частиц пьезокерамики (пьезокерамике отвечает красный цвет) в полимерной матрице. Видно, что в матрице на основе ПВДФ частицы пьезокерамики распределены равномерно по всему объему.

Фурье ИК спектральный анализ показал, что между матрицей и наполнителем не происходит химического взаимодействия, т.е. полученные композиты имеют 0-3 тип связывания рис.3.3.

Так же с полученных пленочных композитов были записаны ИК спектры рис. 3.4.

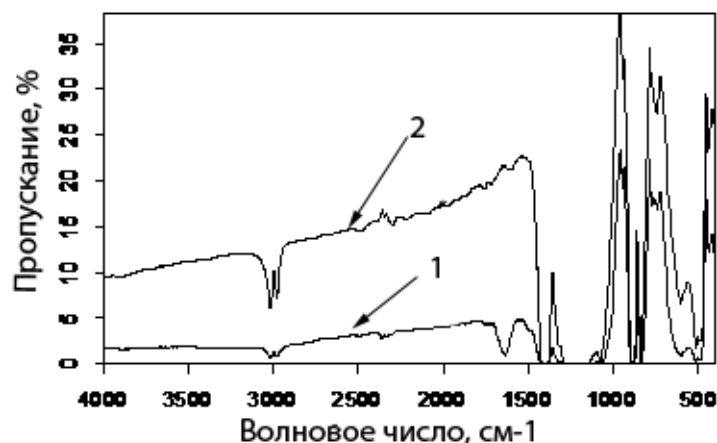


Рис. 3 .4. ИК спектры пропускания композитов на основе матрицы из ПВДФ с 30% содержанием НЦТС-1 полученные формованием: 1 – из расплава, 2 – из раствора.

Анализ записанных спектров (рис. 3.4) демонстрирует наличие характеристических полос поглощения отвечающих поливинилиденфториду (см. рис. 3.1.). Так же композиты полученные различными способами (из раствора и из расплава) проявляют различный рассеивающий эффект, что связано с различием в их толщинах. Материал полученный расплавным способом получается толще (60 – 80 мкм), чем материал полученный из раствора, толщина которого составляет от 20 до 40 мкм. В рассеивающий эффект так же вносят свой вклад и частицы пьезокерамики, тем самым увеличивая его.

3.2. СТРОЕНИЕ ПЛЕНОК ПАБИ И КОМПЗИТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Пленочная матрица из ПАБИ можно приготовить только методом формования из раствора, что и было осуществлено в настоящей работе. Изучение поверхности проводилось с помощью метода оптической микроскопии. Снимки с поверхности пленки были сняты на микроскопе “Axiovert” рис.3.5.

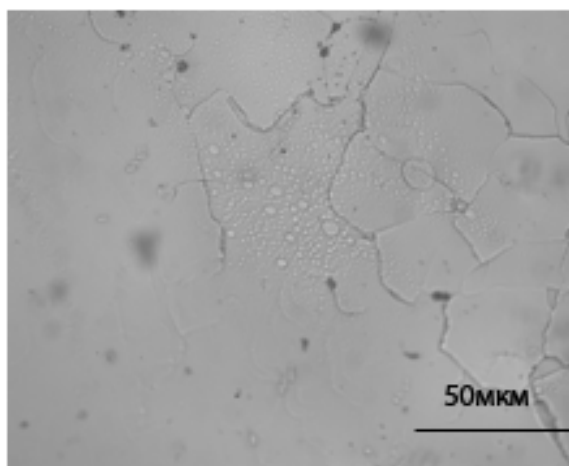


Рис. 3.5. Микрофотография поверхности пленки ПАБИ.

Как показывает снимок, поверхность пленки практически однородна. Однако на пленке прослеживается рельеф поверхности, что связано с различием в толщине образца, ближе к краю толщина пленки начинает идти на спад. Такое заключение можно сделать исходя из того, что при формовании происходит образования рельефа на поверхности пленки.

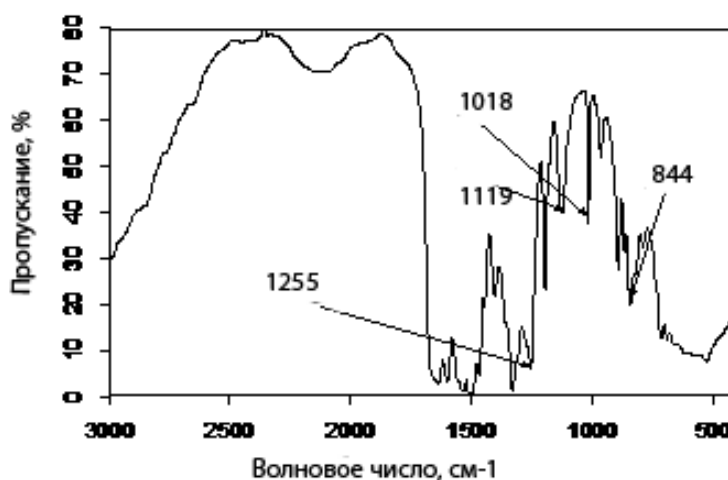


Рис. 3.6. ИК спектр пропускания пленки ПАБИ.

На рис.3.6 представлен ИК- спектр пленочного образца ПАБИ, на котором отчетливо прослеживаются характеристические полосы поглощения для данного полимера в области 844, 1018, 1119 и 1255 см^{-1} .

Морфология композиционного материала изучалась ИК Фурье-спектроскопии в режиме Image рис.3.7.

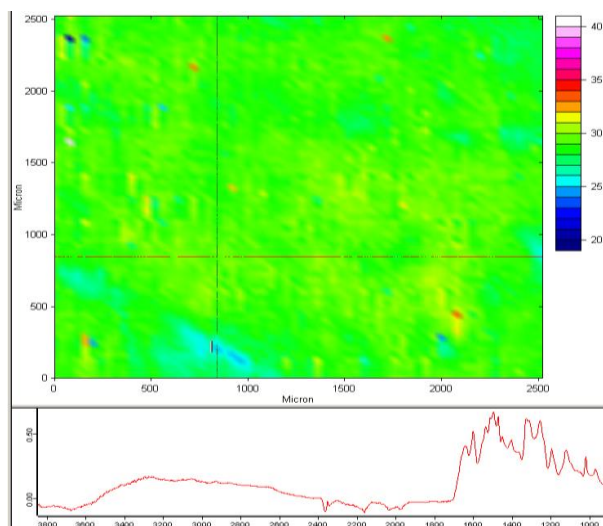


Рис. 3.7. 3D ИК спектр поглощения ПАБИ.

3D ИК спектр поглощения на рис. 3.7. не монотонен, т.е. включает в себя несколько цветов. Данный факт наличия различного цветового спектра подтверждает то, что данная пленка имеет незначительные различия в толщине по всей своей поверхности. Так же данный спектр позволяет нам определить среднюю толщину образца, которая составляет ≈ 30 мкм.

В качестве сегнетоэлектрического наполнителя в полимерную матрицу вносили порошок НЦТС-1. На рис. 8 представлена микрофотография, полученная на оптическом микроскопе “Axiovert”.

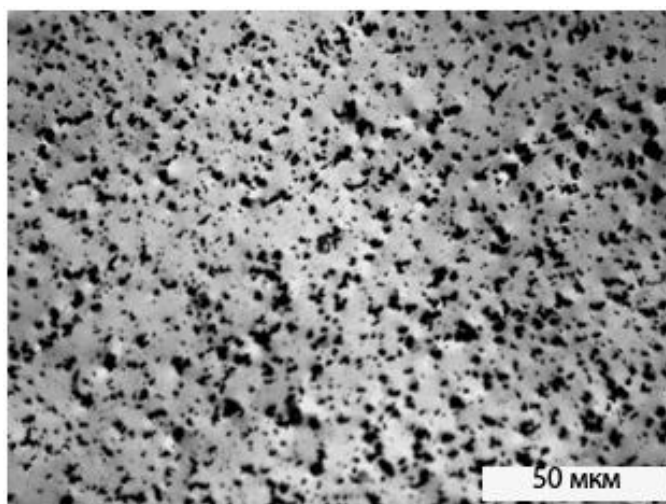


Рис. 3.8. Микрофотография поверхности пленки композита ПАБИ с 30% содержанием НЦТС-1.

Рис. 3.8. демонстрирует нам распределение частиц наполнителя в полимерной матрице. Стоит отметить равномерное распределение зерен НЦТС-1 в объеме полимера, но, так же как и в случаи с композитами на основе матрицы из ПВДФ (рис. 3.2 б), прослеживается образование незначительных агломератов, что вызвано слипанием частиц наполнителя.

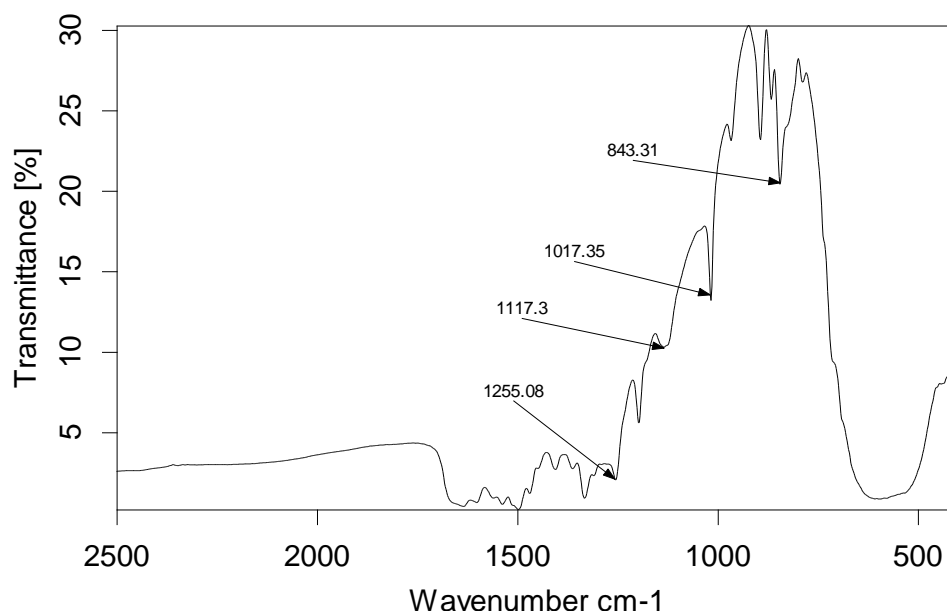


Рис. 3.9. ИК спектр пропускания композита ПАБИ с 30% содержанием НЦТС-1.

Данные ИК спектрального анализа (рис. 3.9) показывают наличие характеристических полос поглощения для ПАБИ в области 843 см^{-1} , 1017 см^{-1} ,

1117 cm^{-1} и 1255 cm^{-1} . Тем самым спектральный анализ доказывает, что в исходной полимерной матрицы в процессе получения композита не происходит никаких химических превращений. Так же можно заключить тот факт, что между исходной матрицей и пьезокерамическим наполнителем не происходит химических взаимодействий, следовательно, как и в случае с композитами на основе матрицы из ПВДФ, мы получаем материал со связанностью 0-3 типа. В результате чего диэлектрические свойства полученного материала будут зависеть исключительно от свойств исходного наполнителя, так как сам по себе полимер является полным диэлектриком и не представляет интереса с точки зрения наличия электрических характеристик.

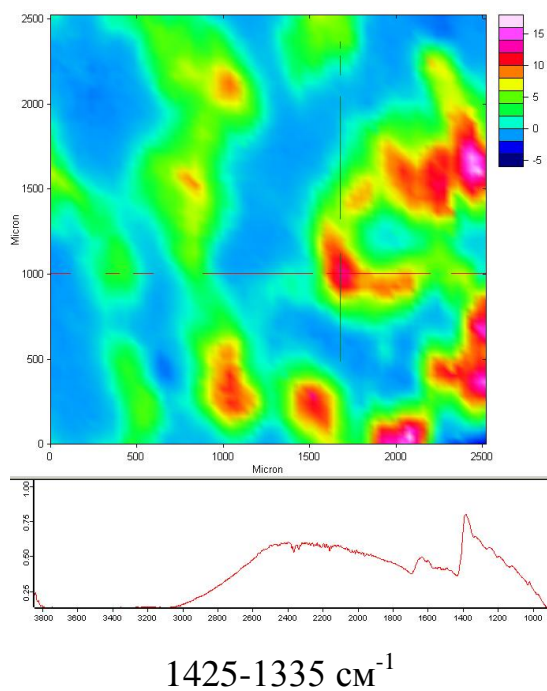


Рис. 3.10. 3D ИК спектр поглощения композита на основе ПАБИ с 30% содержанием НЦТС-1.

На рис. 3.10 представлен 3D ИК спектр записанный в области 1345-1210 cm^{-1} . Для анализа были выбраны следующие характеристические полосы поглощения: для ПАБИ – 1255 cm^{-1} , а для НЦТС-1 – 599 cm^{-1} . Как и в предыдущих спектрах наблюдается наличие различных цветовых оттенков. В данном спектре ПАБИ характеризуется зеленым и синим цветами. Наличие

двух оттенков цвета относящимся к одному веществу обуславливается тем, что образец имеет незначительные различия в толщине (что было показано выше см. рис. 3.5). Розовый и красный цвета дают нам представление о распределении наполнителя в объеме матрицы. Так же возможно получения представления о размере частиц и образующихся агломератов. В данном случае можно говорить о наличии одного крупного очага образования агломерата, это показывает нам наличие розового оттенка на спектре. Тем самым записанный спектр позволяет нам получить распределение, а так же размер частиц. Показано, что размер частиц в образце составляет порядка $\approx 2,5-3$ мкм, а размер агломератов ≈ 4 мкм.

3.3. СТРОЕНИЕ ПЛЕНОК ИЗ СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ ПВДФ И ПАБИ И КОМПОЗИТОВ НА ЕЕ ОСНОВЕ

Как правило, при кристаллизации ПВДФ из раствора образуется неполярная α - фаза, которая не представляет особого интереса в связи с отсутствием у пленки сегнетоэлектрических свойств. Анализ наших пленочных образцов показал рис. 3.11, что у матрицы на основе смеси полимеров проявляются полосы поглощения на частотах 510, 840 и 1273 см^{-1} , которые характерны для полярной кристаллической β - фазы, обладающей сегнетоэлектрическими свойствами. В ИК спектре так же присутствуют полосы поглощения, характерные для ПАБИ: 840, 1017, 1117 и 1255 см^{-1} . Вероятно, из-за того, что макромолекулы ПАБИ обладают существенно более высокой жесткостью цепей, по сравнению с ПВДФ, кристаллизация в полимерной смеси вызывает ориентацию макромолекул ПВДФ и образование кристаллической полярной β - фазы.

Представленный на рис. 3.12а 3D ИК спектр, полученный в режиме Image, дает визуальное представление о пространственном распределении компонентов. При этом зеленый цвет отвечает ПАБИ, а голубой – ПВДФ (рис. 3.12а). В качестве характеристической ИК полосы поглощения ПАБИ была использована полоса на частоте 1650 см^{-1} , а ПВДФ – 1273 см^{-1} (рис. 3.12б). Так

же рис. 3.12а показывает нам, что данные полимеры являются взаимосмешиваемыми.

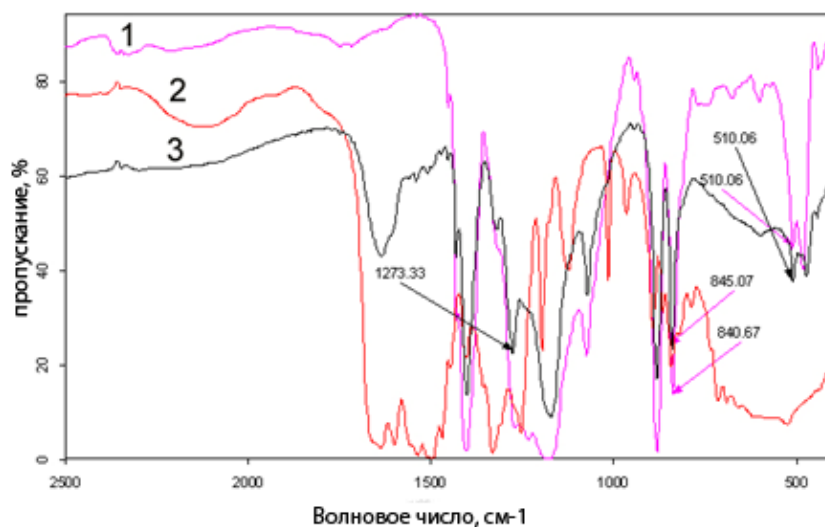


Рис. 3.11. ИК спектры пропускания пленок: ПВДФ (1), ПАБИ (2), ПАБИ+ПВДФ(3).

Отталкиваясь от цветовой схемы спектра возможно визуально представить взаиморасположение полимеров в композитной пленке. Присутствие на спектре красного и желтого цветов говорит нам о наличии уплотнений в полимерной матрице в данной области. [116]

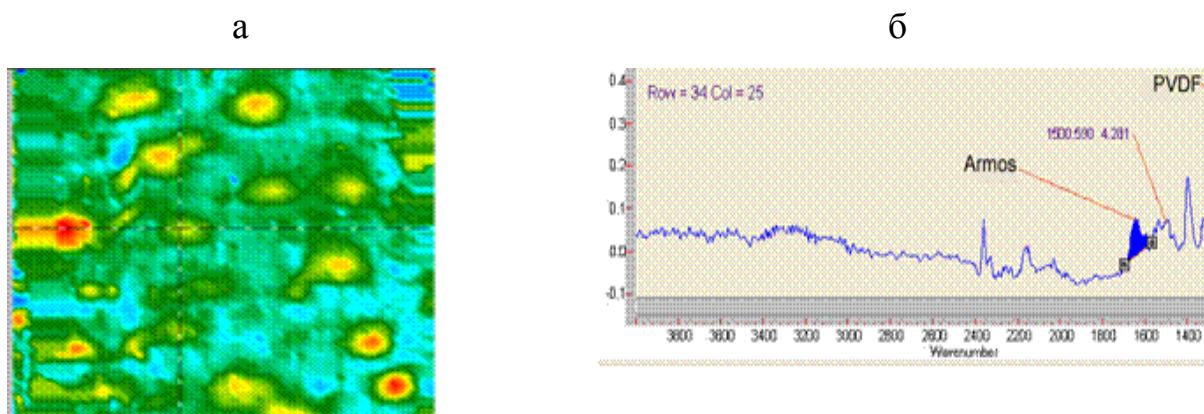
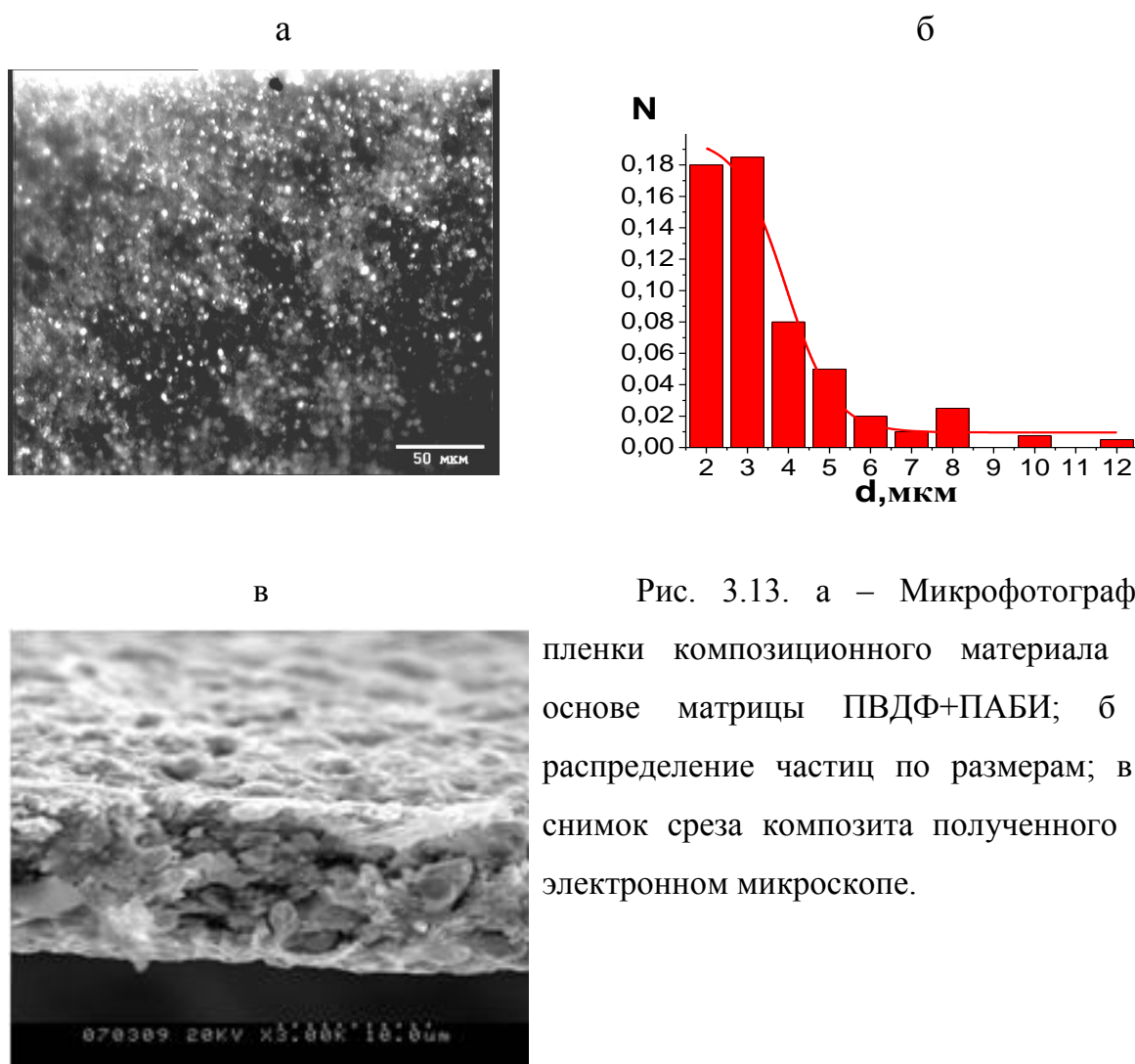


Рис. 3.12: а – 3D ИК спектр пленки полимерной матрицы ПВДФ+ПАБИ состава 1:1 на площади образца 2.5x2.5 мм²; б – обычный ИК спектр поглощения полимерной матрицы.

3.3.1. СТРУКТУРА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ ПВДФ и ПАБИ.

Поверхность пленки композиционного материала на основе матрицы ПВДФ+ПАБИ состава 1:1 также анализировали для сравнения методом оптической микроскопии (рис. 3.13а). Видим, что на поверхности образца присутствуют частицы НЦТС-1 (светлые пятна) размером от 2 до 5 мкм.

На основе данных рис. 3.13а с помощью программы Image Pro было рассчитано распределение частиц наполнителя по размерам и получена гистограмма (рис. 3.13б), при этом средний размер частиц составил ~ 3 мкм.



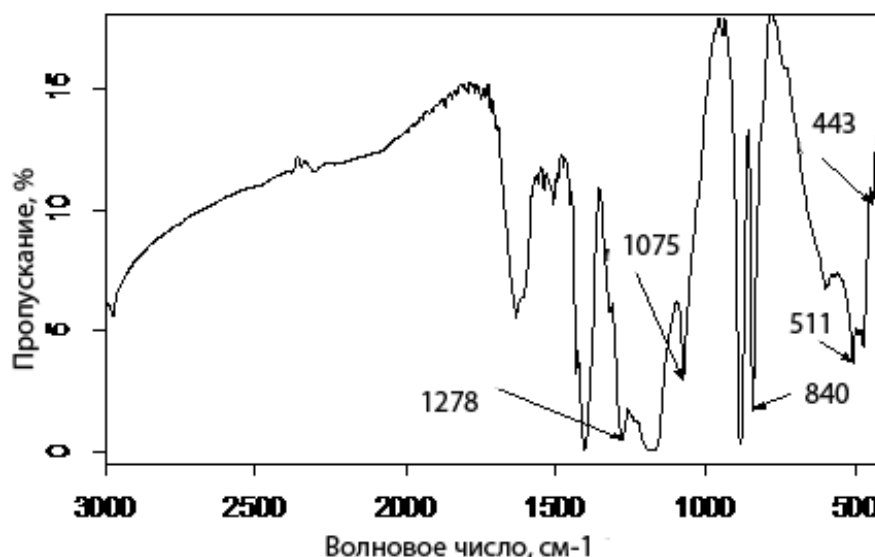
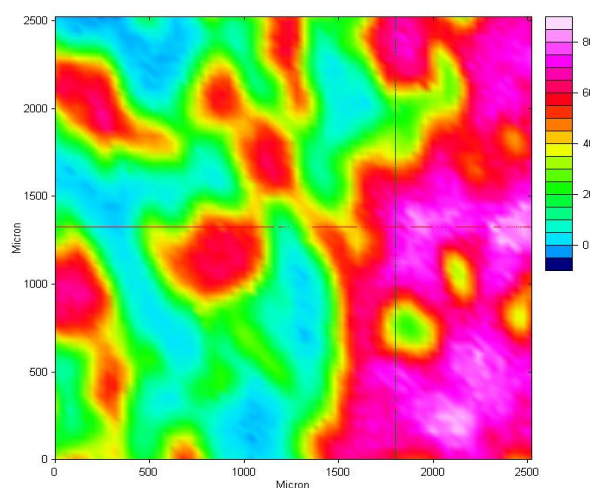


Рис. 3.14. ИК спектры пленки композиционного материала на основе матрицы ПВДФ+ПАБИ с 30% содержанием НЦТС-1.

На ИК спектре (рис.3.14) прослеживается наличие характеристических полос поглощения как для ПВДФ в области 443 см^{-1} , 511 см^{-1} и 1278 см^{-1} отвечающих за наличие кристаллической полярной β - фазы, так и для ПАБИ в области 1075 см^{-1} и 840 см^{-1} . В данном композите (как и в композитах на основе матриц из ПВДФ и ПАБИ) между самими полимерами и пьезоэлектрическим наполнителем не происходит химического взаимодействия, что показывают нам данные спектрального анализа, следовательно, формируется композиционный материал со связанностью 0-3 типа. Таким образом, физико-механические свойства данного рода композитов будут вносить свой вклад, как пьезокерамический наполнитель, так и полимерная матрица, которая согласно данным спектрального анализа, имеет в своем составе ПВДФ, который в свою очередь имеет модификацию, преимущественно, полярной β - фазы.



1350-1000 cm^{-1}

Рис. 3.15. 3D ИК спектр поглощения пленочного образца ПВДФ + ПАБИ с 30% содержанием НЦТС-1.

На рис. 3.15 представлен 3D ИК спектр пленки трехкомпонентного полимерного композита. В качестве характеристических полос поглощения были выбраны полосы: для ПВДФ – 1278 cm^{-1} , для ПАБИ – 1117 cm^{-1} , а для НЦТС-1 – 1126 cm^{-1} . данный спектр представляет собой широкий диапазон цветов. Красному оттенку на данном рисунке отвечает наличие ПВДФ, зеленому – ПАБИ, а розовому – наличие пьезоэлектрического наполнителя. Наличие голубого оттенка предположительно относится к ПВДФ и характеризует область материала с наименьшей толщиной, порядка 3 – 5 мкм. Тем самым мы получаем взаимное распределение компонентов и их концентрацией в различных участках полимерного композита. Так же прослеживается, как и в случае с композитами на основе матрицы из ПАБИ, образование агломератов, так как толщины некоторых участков образца составляют порядка 70 – 80 мкм.

На основе полученных данных можно заключить, что анализируемые полимеры хорошо смешиваются в общем растворителе, что позволяет получать интересные композиционные материалы на основе данной матрицы. Рис.3.15 также отчетливо визуально демонстрирует взаимное распределение компонентов в трехкомпонентном композите.

Полученные результаты о размере частиц наполнителя в композиционном материале с помощью различных методов анализа продемонстрировали неплохое совпадение. Отсутствие существенной агрегации исходных зерен НЦТС-1 может свидетельствовать о том, что частицы наполнителя как раз занимают поры, примерно отвечающие размеру индивидуального зерна.

Проведенное исследование полимерных пленочных композитов с помощью оптико-спектральных методов позволило охарактеризовать их морфологию, от которой, в свою очередь, должны существенно зависеть физико-химические свойства материала. [116]

ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

4.1. ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Вследствие получения нового полимерного материала из смеси гибкоцепного и жесткоцепного полимеров, и композитов на его основе представилось целесообразным получить представление о термической стабильности материалов. Результаты термогравиметрического анализа (ТГА) пленочных образцов представлены на рис.4.18.

Проведенный термический анализ показал, что у пленок на основе смеси ПВДФ + ПАБИ (1:1) и композиции ПВДФ + ПАБИ + НЦТС-1 (30 масс.%) заметная потеря массы происходит при 400 °С, что выше, чем у отдельно взятых полимеров: ПАБИ – 350°С, ПВДФ – 300°С.

Вероятно, при смешении гибкоцепного ПВДФ и жесткоцепного ПАБИ взаимное расположение полимерных цепей и межмолекулярное взаимодействие между ними в матрице дает нам такую структуру материала, благодаря которой происходит увеличение термостойкости полимерной матрицы.

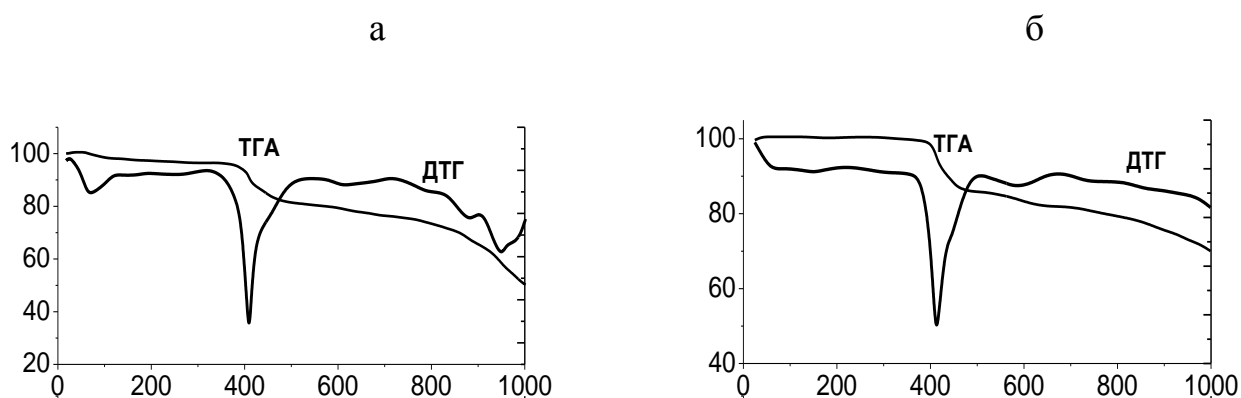


Рис. 4.18. Дериватограммы образцов: ПВДФ+ПАБИ состава 1:1 (а),
ПВДФ+ПАБИ+НЦТС-1 (30 масс.%) (б).

Из рис.4.18 также видно, что для пленки ПВДФ+ПАБИ наблюдаются два характерных спада по массе при температурах 400 и 950 °С, соответственно. Важно отметить, что при термическом нагреве композитного образца с пьезокерамикой в инертной среде до 1000 °С не обнаружено заметного 2-го спада по массе и существенных деструкционных процессов, он сохранял прежнюю форму и окраску. Этот экспериментальный факт был подтвержден методом ИК спектроскопии (рис.4.19).

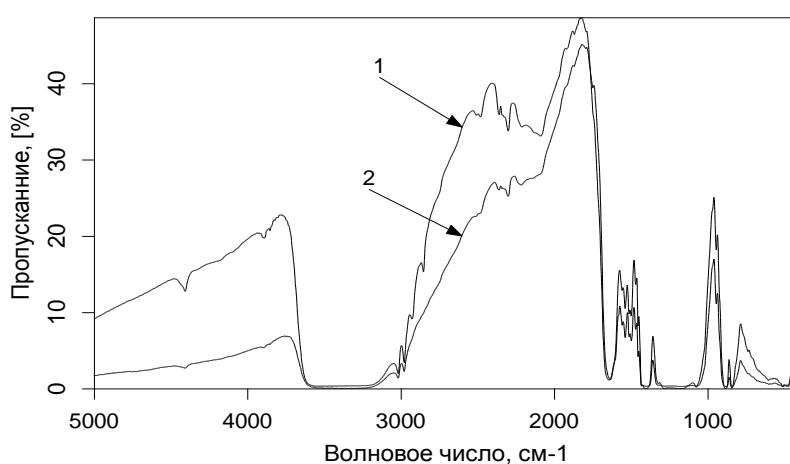


Рис.4.19. ИК спектры пропускания композитного образца на основе смеси полимеров ПВДФ+ПАБИ состава 1:1 и пьезокерамики НЦТС-1 (50%) в качестве наполнителя до (1) и после (2) термического анализа.

Из сравнения ИК спектров пленок полимерного композита до и после прогрева до высоких температур видно, что в нем не происходит существенных деструкционных явлений, приводящих к изменению химического состава. Таким образом, при смешивании двух термостойких полимеров в общем растворителе мы получили полимерный композит, термическая стойкость которого выше, чем для отдельно взятых полимеров. [121]

4.2. СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПВДФ И КОМПОЗИТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Диэлектрические свойства полученных сегнетоэлектрических пленок измеряли двумя методами - мостовым и методом тепловых шумов. При

использовании традиционного мостового метода, к образцу прикладывается периодическое измерительное напряжение, в результате чего, в нем возникает электрическое поле, которое с уменьшением толщины образца существенно увеличивается. И тем самым применение мостового метода к тонким пленкам может быть некорректным. Метод тепловых шумов принципиально отличается от мостового тем, что к образцу не прикладывается измерительное напряжение, а измеряется зависящее от емкости пленки напряжение тепловых шумов на нагрузочном резисторе.[117]

Измерения диэлектрической проницаемости для сегнетокерамики НЦТС-1 проводились в диапазоне температур $50^{\circ}\dots 300^{\circ}\text{C}$ на частоте 1кГц. Для пленок чистого полимера ПВДФ и композитных смесей, содержащих 10,20,30% объемного наполнения НЦТС-1, измерение диэлектрической проницаемости проводились двумя способами - мостовым методом и методом тепловых шумов в диапазоне температур $20^{\circ}\dots 180^{\circ}\text{C}$.

Толщины образцов исследованных пленок, значение диэлектрической проницаемости при температуре 20°C измеренные двумя способами приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1

Толщина образцов исследованных пленок в образцах ПВДФ

Содержание порошка НЦТС-1, %об.	Толщина образца, мкм	Диэлектрическая проницаемость	
		мост	шум
0	25	10	10
10	36	10	11
20	30	10	12
30	38	9	4

На рис. 4.1 представлена частотная зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь для пленок ПВДФ с

концентрацией НЦТС-1 10, 20 и 30% об., полученная в диапазоне частот от 10 Гц до 10^6 , измеренная мостовым методом.

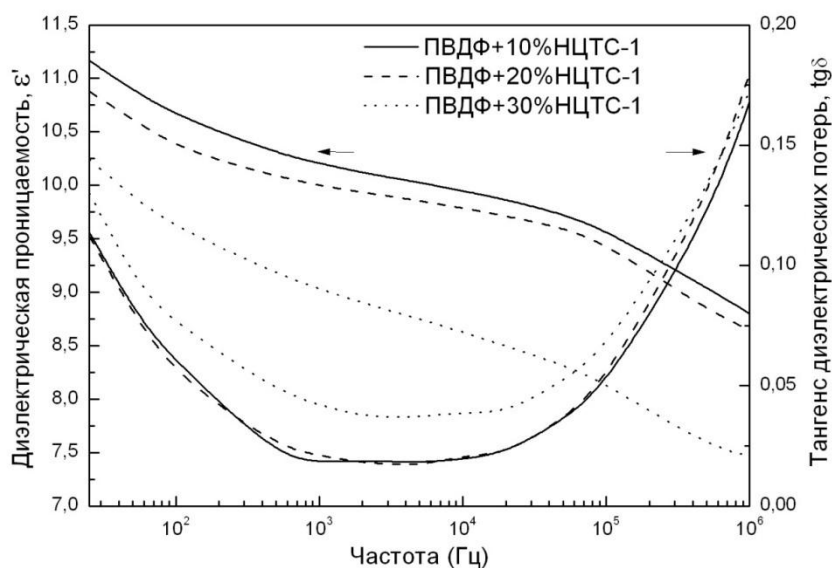


Рис. 4.1. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь для пленок ПВДФ с концентрацией НЦТС-1 10, 20 и 30% об. ($T=25^\circ\text{C}$, мостовой метод).

С увеличением частоты диэлектрическая проницаемость уменьшается в 1.5 раза для всех концентраций пьезокерамики. Тангенс диэлектрических потерь имеет минимум в диапазоне частот 10^3 - 10^6 Гц.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости пленок ПВДФ с концентрацией НЦТС-1 10, 20 и 30% об., была получена двумя методами.

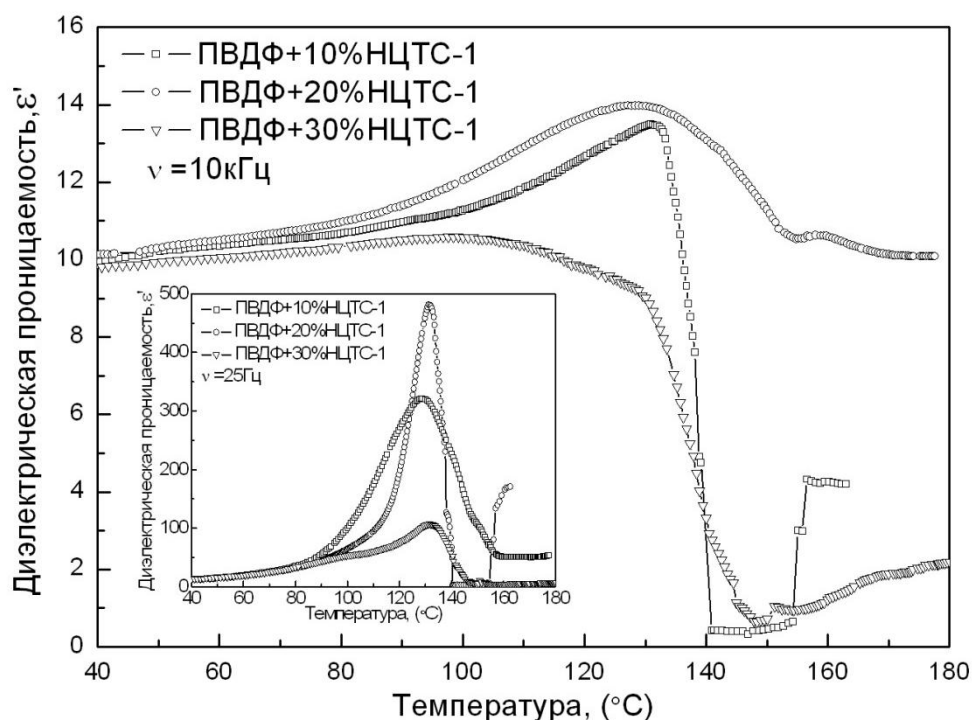


Рис. 4.2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости пленок ПВДФ с концентрацией НЦТС-1 10, 20 и 30% об. (мостовой метод).

На рис.4.2 представлена зависимость, полученная мостовым методом. При температуре 130 °С наблюдается ярко выраженный максимум, который уменьшается с увеличением концентрации наполнителя. Этот же максимум явно выражен и на температурной зависимости, представленной на рис.4.3.

Эта зависимость была получена методом тепловых шумов. Температура этого максимума составляет 140 °С. В области 150 °С на рис.4.2 виден небольшой максимум, который является, очевидно, точкой Кюри наполнителя.

На рис.4.3 этот максимум соответствует температуре 160 °С. Диэлектрическая проницаемость, полученная мостовым методом на частоте 25 Гц возрастает в точке максимума до 500 при 10% об. наполнении НЦТС-1, а при частоте 10 кГц, величина диэлектрической проницаемости возрастает незначительно (рис.4.2). На рис.4.3 изменение этой величины в точке максимума на частоте 10кГц увеличивается в 4 раза.

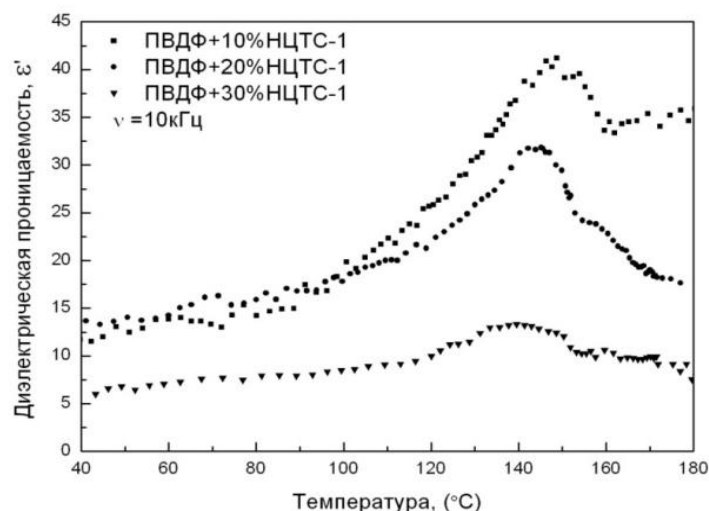


Рис. 4.3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости пленок ПВДФ с концентрацией НЦТС-1 10, 20 и 30 % об. (метод тепловых шумов).

Диэлектрическая проницаемость, полученная методом тепловых шумов, была рассчитана из шумового напряжения при учете калибровки теплового шума по эталонным сопротивлениям и емкостям. Для этого было необходимо, чтобы сопротивление образца было много больше сопротивления нагрузочного резистора, подключенного параллельно образцу в процессе измерений. Нагрузочный резистор был выбран в соответствие с этим условием и имел сопротивление 30 кОм, что более чем на 2 порядка меньше сопротивления образца.

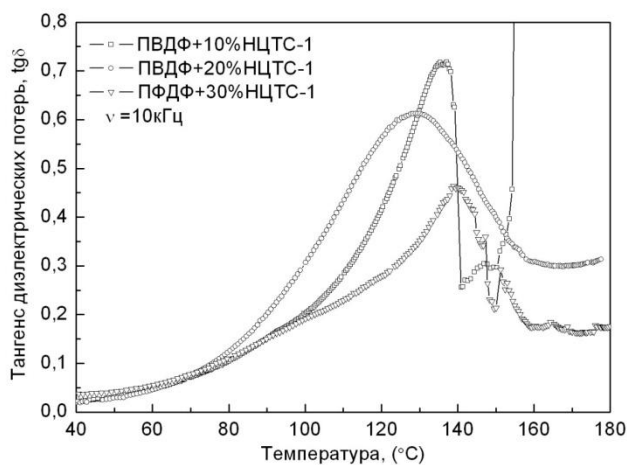


Рис. 4.4. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь пленок ПВДФ с концентрацией НЦТС-1 10, 20 и 30% об. (мостовой метод).

На рис.4.4 представлена температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь пленок ПВДФ с концентрацией НЦТС-1 10, 20 и 30% об. на частоте 10 кГц полученная мостовым методом. При температуре 130 °С так же наблюдается максимум, который убывает с возрастанием процентного содержания наполнителя.

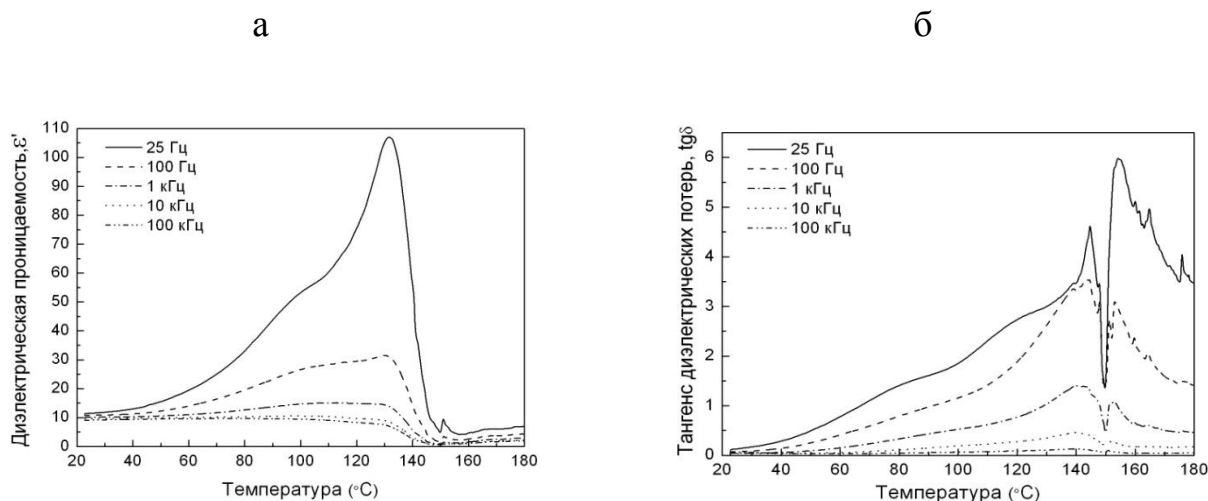


Рис. 4.5. а – температурная зависимость диэлектрической проницаемости пленок ПВДФ с концентрацией НЦТС-1 30 % на разных частотах (мостовой метод); б – температурная зависимость тангенса диэлектрических потерь пленок ПВДФ с концентрацией НЦТС-1 30 % на разных частотах (мостовой метод).

На рис.4.5а и рис.4.5б представлены температурная зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь пленок ПВДФ с концентрацией НЦТС-1 30 % об. на разных частотах, измеренных мостовым методом. На этих зависимостях прослеживается четкий максимум при температуре 130 °С, и максимум при температуре 160 °С.

Таким образом, проводя сравнительный анализ результатов измерений температурной и частотных зависимостей для диэлектрической проницаемости и для тангенса диэлектрических потерь пленок ПВДФ с концентрацией НЦТС-1 10, 20 и 30% об, полученных мостовым методом и методом тепловых шумов, нужно отметить, что наблюдается значительное отличие результатов измерений полученных этими методами.

Отличие результатов, полученных с помощью этих методик, неоднократно встречалось и обсуждалось в литературе [118-120]. Оно объясняется принципиальным различием в схемах измерений, а именно влиянием внешнего электрического поля на диэлектрические свойства сегнетоэлектрика в процессе мостовых измерений. Известно, что диэлектрическая проницаемость исследуемого объекта зависит от величины поля, в котором он находится. При исследовании мостовым методом к образцу прикладывается измерительное напряжение, в результате чего измерение диэлектрической проницаемости производится во внешнем электрическом поле, которое увеличивается с уменьшением толщины образца. При исследовании методом тепловых шумов к образцу не прикладывается измерительное напряжение, т.е. измерения производятся практически в нулевом электрическом поле, что дает метод тепловых шумов наиболее предпочтительным. Однако при исследовании методом тепловых шумов на суммарный шумовой сигнал образца и нагрузочного резистора влияет проводимость образца. Однако полимеры такого типа могут иметь сложную эквивалентную схему (об этом может свидетельствовать существенная частотная дисперсия, полученная мостовым методом), в результате чего в самом образце может присутствовать некоторая проводимость, учесть которую не представлялось возможным. [122]

4.3. СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ МАТРИЦЫ ИЗ СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ ПВДФ И ПАБИ

Изучение диэлектрических свойств полимерной матрицы полученной из смеси полимеров ПВДФ и ПАБИ проводилось методами описанными в главе 2.

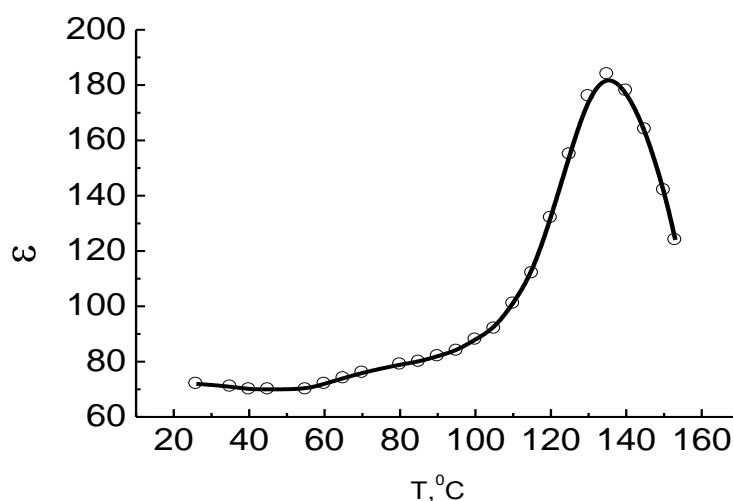


Рис. 4.6. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для образца ПВДФ + ПАБИ в соотношении 1:1 (по массе) при $f=1000$ Гц.

На рис. 4.6 представлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости для полимерной матрицы состава ПВДФ+ПАБИ (1:1 по массе). На графике прослеживается четко выраженный максимум при 135 °C, после чего кривая идет на спад. Данный максимум соответствует точки Кюри для ПВДФ, однако при данной температуре мы получаем значение диэлектрической проницаемости для, данной матрицы, большее ($\epsilon=184$), чем для чистого ПВДФ ($\epsilon=120$). Данное расхождение можно объяснить тем, что при формировании композиционной матрицы, мы получаем большее содержание полярной кристаллической β фазы. Вероятно, увеличение содержания полярной фазы связано с различием в жесткости полимерных цепочек данных полимеров. Жесткоцепной ПАБИ оказывает влияние в процессе кристаллизации на конформацию ПВДФ, в результате чего кристаллизация ПВДФ в матрице происходит преимущественно с образованием полярной фазы.

На рис. 4.7 представлена частотная зависимость диэлектрической проницаемости для чистой полимерной матрицы.

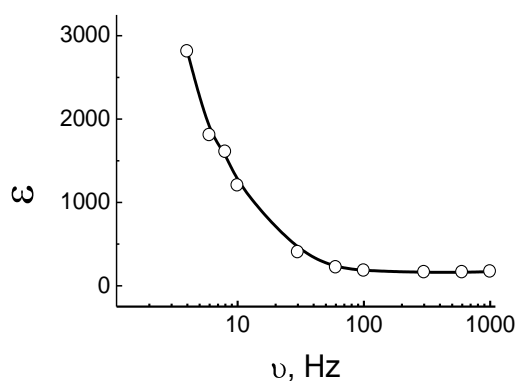


Рис 4.7. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости полимерной матрицы ПВДФ+ПАБИ состава 1:1.

Как показывает рис. 4.7, с увеличением частоты происходит резкое падение значения диэлектрической проницаемости. На низких частотах (4Гц) мы наблюдаем резкий рост диэлектрической проницаемости. При достижении частоты 100 Гц значение диэлектрической проницаемости стабилизируется на значении 160, после чего с увеличением частоты оно остается прежним.

В постоянном электрическом поле изучаемая полимерная матрица ведет себя неоднозначно. В начальный момент времени, при подаче на образец электрического поля, происходит незначительное падение ёмкости образца рис. 4.8.

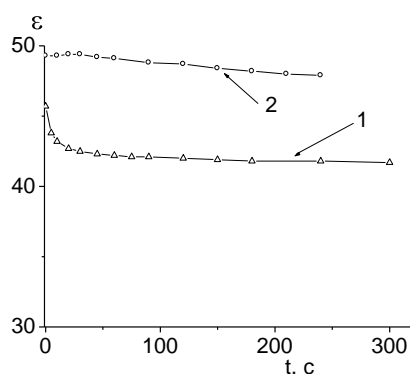


Рис. 4.8. Зависимость риверсивной диэлектрической проницаемости полимерной матрицы от времени при различных электрических полях: 1 – 10В, 2 – 20В.

Для полимерной матрицы состава ПВДФ + ПАБИ (1:1) (рис. 4.9) удалось обнаружить петли диэлектрического гистерезиса в полях до 0,7 кВ/мм. и различных частотах электрического поля.

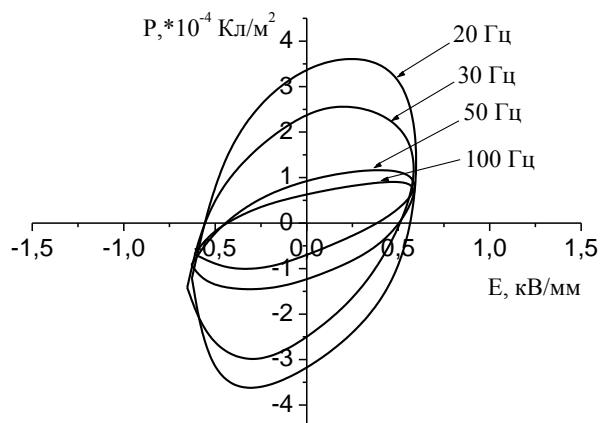


Рис. 4.9. Петли диэлектрического гистерезиса наблюдаемые: в поле 0,67 кВ/мм для полимерной матрицы состава ПВДФ + ПАБИ (1:1) при различных частотах.

Наличие петель диэлектрического гистерезиса свидетельствует о том, что данные образцы обладают сегнетоэлектрическими свойствами. Насыщенные петли наблюдать не удалось, поскольку при больших полях происходил пробой пленки.

На рис. 4.10 представлены частотные зависимости переключаемой поляризации при разных значениях напряженности электрического поля. Как видно из рис. 4.10 с ростом частоты прикладываемого поля величина переключаемой поляризации уменьшается. Полученные результаты можно объяснить тем, что при высоких частотах полимерные цепи не успевают перестраиваться при изменении электрического поля и, вследствие этого, полимерная матрица находится в стабильном состоянии, т.е., внутри самой полимерной матрицы не происходит никаких перегруппировок полимерных цепей.

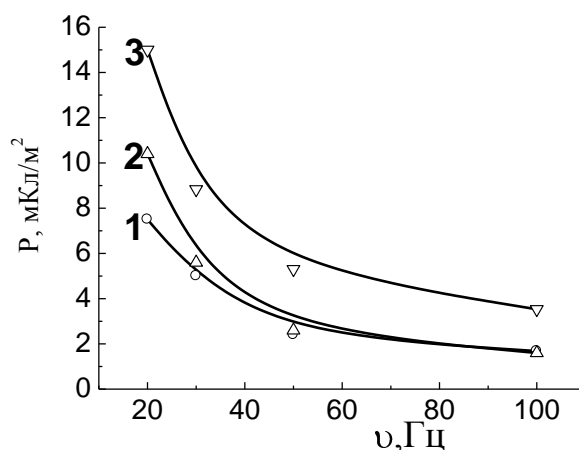


Рис. 4.10. Частотные зависимости переключаемой поляризации полимерной матрицы в электрическом поле $E = 0,43$ (1); $0,57$ (2); $0,86$ (3) кВ/мм.

Выдерживание полимерной матрицы при комнатной температуре и одном значении переменного поля, вело к релаксации поляризации (рис.4.11), что обусловлено тепловой разориентацией диполей и переходом образца в равновесное состояние. Однако следует отметить, что наведенное значение поляризации не исчезало полностью, а оставалось ~ 6 мКл/м².

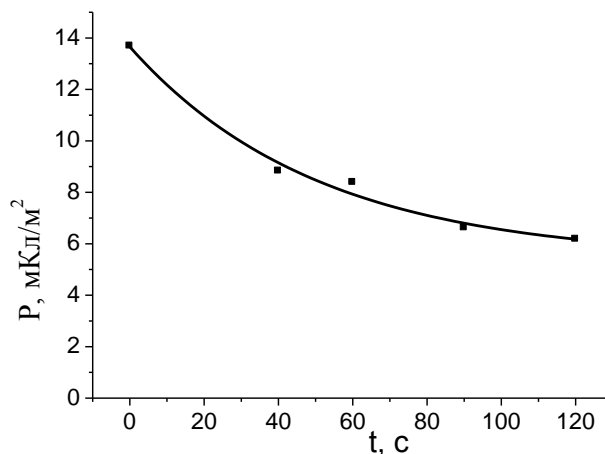


Рис. 4.11. Зависимость поляризации полимерной матрицы от времени в поле $0,86$ кВ/мм. $f=20$ Гц и $T= 20$ °С.

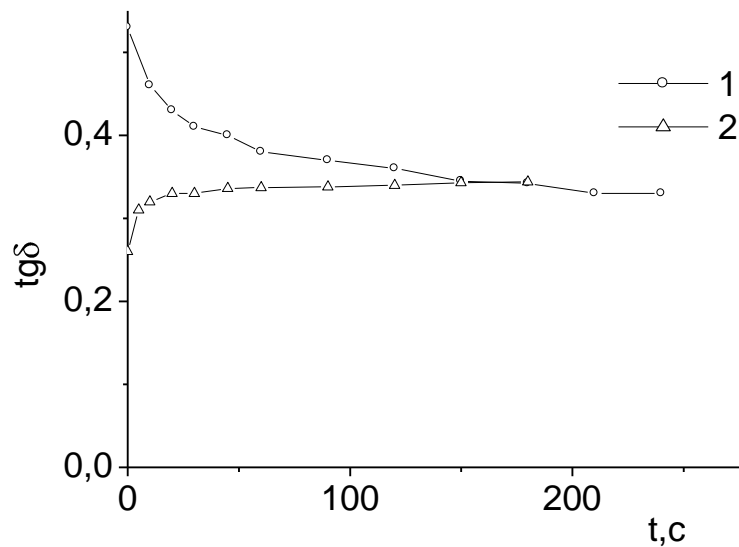


Рис. 4.12. Зависимость тангенса диэлектрических потерь от времени: 1 – при наложении поля 20 В, 2 – при снятии поля.

Для полученной полимерной матрицы изучалось поведение тангенса диэлектрических потерь при наложении постоянного электрического поля (рис.4.12). При наложении постоянного электрического поля происходит падение значения тангенса потерь с течением времени более чем в 2 раза, до определенного значения, после чего тангенс потерь принимает определенное значение. После снятия подачи электрического поля с образца наблюдается незначительное увеличение тангенса потерь. Данный результат так же говорит нам о релаксорном поведении полученной полимерной матрицы при наложении и снятии электрического поля.

4.4. СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МАТРИЦЫ ИЗ СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ ПВДФ И ПАБИ

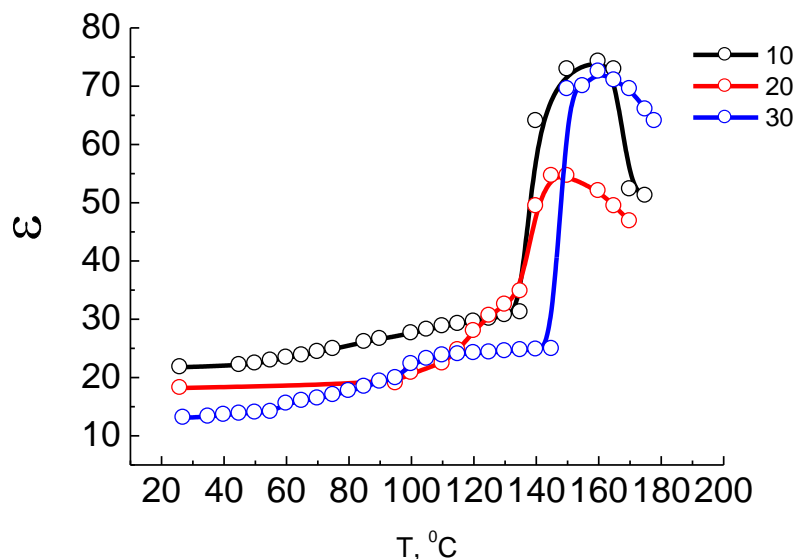


Рис. 4.13. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для композита ПВДФ + ПАБИ в соотношении 1:1 (по массе) с различным содержанием пьезокерамики НЦТС-1.

На рис. 4.13 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости для композиционного материала на основе матрицы из смеси полимеров ПВДФ и ПАБИ с различным содержанием пьезокерамики: 10, 20 и 30 % вес. Полученные значения диэлектрической проницаемости значительно выше, чем у композитов полученных на основе полимерной матрицы из ПВДФ с тем же содержанием пьезокерамики см. таблица 4.2.

В композиционных материалах такого рода на наличие сегнетоэлектрических свойств вносят свой вклад две составляющие: во — первых это физико — химические характеристики пьезоэлектрического наполнителя (в данном случае порошка НЦТС-1), во — вторых физико — химические свойства полимерной матрицы.

Таблица 4.2.

Содержание порошка НЦТС – 1, %	Диэлектрическая проницаемость	
	ПВДФ	ПВДФ+ПАБИ, соотношение 1:1
10	10	74
20	10	54
30	9	72

В данном случае представлены два вида полимерных матриц – это однокомпонентная из ПВДФ и двух компонентная ПВДФ и ПАБИ. ПАБИ является типичным диэлектриком и в сегнетоэлектрические свойства своего вклада не вносит, в отличии от ПВДФ. Такое существенное расхождение в значениях диэлектрической проницаемости в композитах с одинаковым содержанием пьезокерамики вероятно связано с тем, что в полимерной матрице на основе смеси полимеров содержание кристаллической полярной фазы ПВДФ значительно выше, чем в композитах на основе однокомпонентной матрицы.

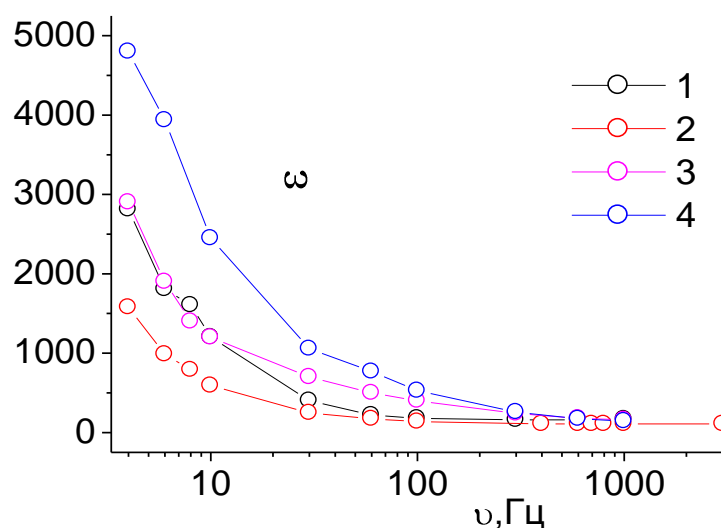


Рис. 4.14. Зависимость эффективной проницаемости от частоты электрического поля при напряжении 1В для пленок с различным содержанием наполнителя НЦТС-1.

С увеличением частоты происходит падение ϵ , и, начиная с частоты 100 Гц и выше, диэлектрическая проницаемость низкая, и ее изменения практически не происходит. Полученные результаты можно объяснить тем, что при высоких частотах полимерные цепи не успевают перестраиваться при изменении электрического поля и, вследствие этого, полимерная матрица находится в стабильном состоянии, т.е., внутри самой полимерной матрицы не происходит никаких перегруппировок полимерных цепочек. У полимерной матрицы при частотах < 20 Гц значение диэлектрической проницаемости примерно в 2 раза выше, чем у композитов (рис. 4.14). Вероятно, это связано с экранированием электрических зарядов на частицах сегнетокерамического наполнителя полимерной матрицей.

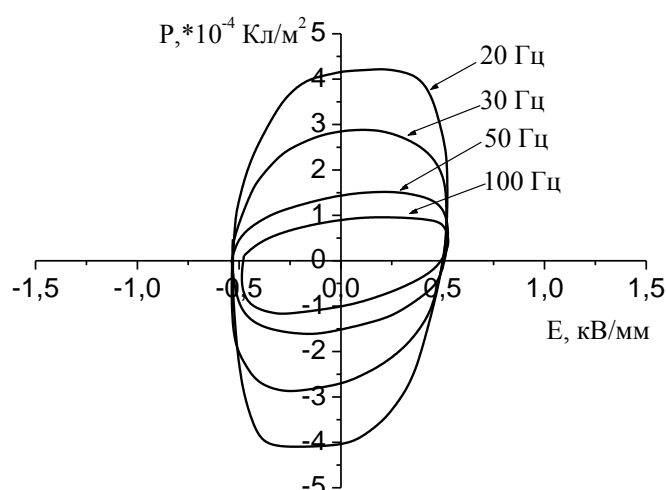


Рис. 4.15. Петли диэлектрического гистерезиса наблюдаемые: в поле 0,57 кВ/мм для композита состава ПВДФ + ПАБИ (1:1) с при различных частотах.

Для полимерного композита с 30 % содержанием наполнителя так же, как и для чистой полимерной матрицы удалось обнаружить наличие петель диэлектрического гистерезиса рис. 4.15. При сравнении полученных графиков диэлектрического гистерезиса для чистой матрицы (рис. 4.9.) и для композита (рис.4.15.) следует, что введение в матрицу частиц сегнетоэлектрического наполнителя (НЦТС-1) ведет к увеличению значения поляризации материала. Стоит так же отметить, что в композите удалось наблюдать более насыщенные

петли, но также при увеличении электрического поля происходил пробой пленочного композита.

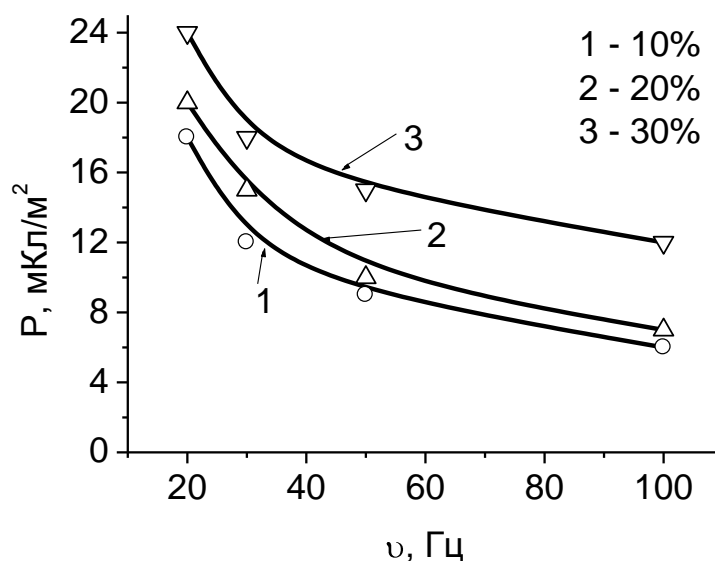


Рис. 4.16. Частотные зависимости переключаемой поляризации полимерных композитов в электрическом поле $E = 0,86$ кВ/мм.

На рис. 4.16 представлены частотные зависимости переключаемой поляризации для полимерных композитов с различным содержанием наполнителя. Как мы наблюдаем с ростом частоты происходит падение значения поляризации. Видимо большой вклад в такое поведение материалов вносит полимерная матрица, в которой, вероятно, при увеличении частоты происходят конформационные (конфигурационные) превращения, вследствие чего и наблюдается падение поляризации с увеличением частоты.

В композитах на основе матрицы из смеси полимеров и частиц сегнетокерамики так же прослеживается релаксорное поведение материала в постоянном электрическом поле, о чем нам свидетельствуют значения тангенса диэлектрических потерь рис.4.17. Однако, при сравнении значения тангенсов диэлектрических потерь чистой полимерной матрицы (рис.4.12) и композитов на ее основе (рис.4.17) при одинаковых электрических полях мы получаем, что у композитов значение тангенса значительно меньше.

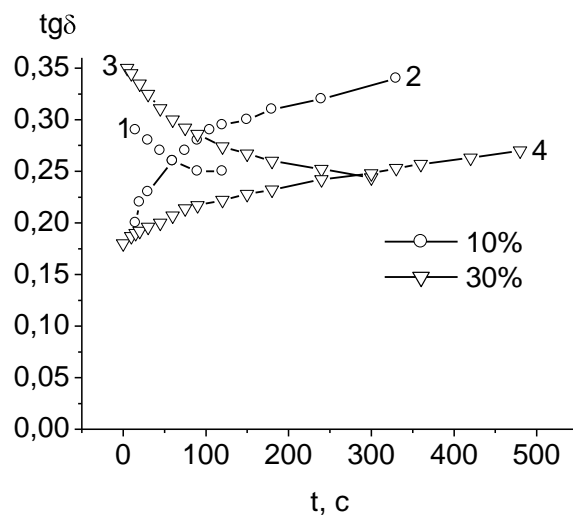


Рис. 4.17. Зависимость тангенса диэлектрических потерь от времени до термического воздействия: 1,3 – при наложении поля 20 В; 2,4 – при снятии поля.

Исходя из выше изложенного, можно сделать заключение, что введение в полимерную матрицу частиц пьезокерамики ведет к существенному понижению значения тангенса диэлектрических потерь. [123]

ВЫВОДЫ

1. Получены пленочные материалы на основе: ПВДФ (методом формования из раствора и из расплава); ПАБИ (методом формования из раствора) и смеси полимеров ПАБИ+ПВДФ (методом формования из раствора).

2. С помощью оптико-спектральных методов изучена структура полимерной матрицы и получены данные о взаимном распределении компонентов и характере агрегации в материале.

3. Показано, что ПВДФ и ПАБИ хорошо смешиваются в общем растворителе (ДМАА), что позволяет придать полимерной матрице на основе ПВДФ+ПАБИ ряд свойств (повышенная термостойкость и повышенное содержание полярной кристаллической β -фазы, обладающей сегнетоэлектрическими свойствами), менее выраженных в отдельно взятых полимерах.

4. Установлено, что при смешении ПВДФ и ПАБИ полимерная матрица имеет термостойкость значительно выше, чем у отдельно взятых полимеров.

5. На основе полимерной матрицы (ПВДФ, ПАБИ и ПВДФ+ПАБИ) введением сегнетокерамики (НЦТС-1) получены ПКМ со связанностью 0–3 типа. Установлено, что ПКМ на основе ПВДФ+ПАБИ имеют более высокую термостойкость, по сравнению с отдельно взятыми полимерами в качестве матрицы (явление синергизма).

6. Для матрицы из смеси полимеров (ПВДФ+ПАБИ) и ПКМ на ее основе измерено значения спонтанной поляризации, диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь. Показано, что у всех образцов наблюдается зависимость диэлектрической проницаемости от частоты измеряемого электрического поля. При увеличении частоты имеет место резкое падение диэлектрической проницаемости. Обнаружено высокое значение диэлектрической проницаемости матрицы на основе смеси полимеров, которое в несколько раз превышает значение диэлектрической проницаемости отдельно взятых полимеров.

7. В постоянном электрическом поле для полимерной матрицы на основе смеси полимеров наблюдается релаксация поляризуемости и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) с течением времени. В то же время для ПКМ на основе ПВДФ+ПАБИ $\text{tg}\delta$ и электрическая емкость образца слабо изменялись со временем, что является положительной характеристикой материала.

БЛАГОДАРНОСТЬ

В завершение данной работы хочу выразить глубокую благодарность и признательность моему научному руководителю – профессору, доктору химических наук П.М. Пахомову за предложенную тему исследований, обсуждение полученных результатов и помощь в работе. Выражаю благодарность к.х.н. С.Д. Хижняк, д.ф.-м.н. О.В. Малышкину, к.ф.-м.н. И.В. Платонову, к.ф.-м.н. Р.М. Гречишкину, S.G. Kazarian (Imperial College, London) за помощь в проведении эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лущейкин, Г. А. Полимерные электреты./ А.Г.Лущейкин // Химия. – 1984.
2. Tashiro, K. Structural correlation between crystal lattice and lamellar morphology in the ferroelectric phase transition of vinylidene fluoride–trifluoroethylene copolymers as revealed by the simultaneous measurements of wide-angle and small-angle X-ray scatterings / K. Tashiro, R. Tanaka // Polymer. – 2006. – V 47. – P. 5344–5444.
3. Davis, G.T Electric field induced phase changes in poly(vinylidene fluoride) / G.T. Davis, J.E. McKinney, M.G. Broadhurst, S.C. Roth // J. Appl Phys. – 1978. – V.49. – P. 4998-5002.
4. Salimi, A. Conformational change and phase transformational mechanisms in PVDF solution – cast films // A. Salimi, A. Yousefi // J. of Polymer Sci. – 2004. – V. 42. – P. 3487–3495.
5. Furukawa, T. Electromechanical properties in the composites of эпоxy resin and PZT ceramics / T. Furukawa, E. Fukada //J. Polymer Sci. – 1976. – V. 14. – P. 1979 – 2110.
6. Лущейкин, Г.А. Получение и применение сегнето- и пьезоматериалов в природном хозяйстве /. Г.А. Лущейкин, В.М. Петров // Москва. – Знание. –1981.
7. Newham, R. E. Composite Piezoelectric Transducers / R. E. Newham, L. G. Bowen, K. A. Klicer, L. E. Cross // Materials in Engineering. – 1980. – V. 2. – P. 93 – 106.
8. Seema, A. PVDF-PZT-5H Composites Prepared by Hot Press and Tape Casting Techniques / A. Seema, K. R. Dayas, Justin M. Varghese // J. Appl. Polymer Sci. – 2007. – V. 106. – P. 146–151.
9. Kochervinskii, V.V. Mechanism of polarization and piezoelectric behavior in crystallizable ferroelectric polymers from the standpoint of propagation of soliton waves / V.V. Kochervinskii // Polymer Sci. – 2006. – V. 48. – P. 38-57.

10. Yingying, L. Microstructures and dielectric properties of the ferroelectric fluoropolymers synthesized via reductive dechlorination of Poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene)s / L. Yingying, J. Claude, Q. Zhang, and Q. Wang // *Macromolecules*. – 2006. – V. 39. – P. 6962-6968.

11. Ramer, N.J. Vibrational frequency and LO–TO splitting determination for planar–zigzag b-poly(vinylidene fluoride) using density-functional theory / J. Ramer, C.M. Raynor, K.A. Stiso // *Polymer*. – 2006. – V. 47. – P. 424–428.

12. Dang, Z. M. High-dielectric-permittivity poly(vinylidene fluoride)/polypropylene blend composites: The influence of the poly(vinylidene fluoride) concentration and compatibilizer / Zhi-Min Dang, Wei-Tao Yan, Hai-Ping Xu Novel // *J. of Appl. Polymer Sci.* – 2007. – V. 105. – P. 3649–3655.

13. Керимов, М.К. Влияние структурных и электрофизических параметров пирофазы на пироэлектрические свойства композита полимер–пироэлектрическая керамика / М.К. Керимов, Э.А. Керимов, С.Н. Мусаева, А.Е. Панич, М.А. Курбанов // *Физика твердого тела*. – 2007. – Т. 49. В. 5. – P. 877-880.

14. Furukawa, T. Piezoelectric properties in the composite systems of polymer and PZT ceramics // T. Furukawa, K. Ishida, E. Fukada // *J. Appl. Phys.* – 1979. – V. 50. № 7. – P. 4904 – 4912.

15. Eremkin, V.V. Electromechanical properties of piezoelectric ceramics - polymer composites of the 0-3 connectivity types / V. V. Eremkin, A. E. Panich, and V. G. Smotrakov // *Technical Phys. Letters*. – 2005. – V 31. – P. 669-670.

16. Японск. Патент № 79 – 120900. – 1979.

17. Zhu, C. Reversible vesicle restraint in response of spatiotemporally controlled electrical signals: A bridge between electrical and chemical signaling modes // Z. Chao, L. Wu, X. Wang, // *Langmuir*. – 2007. – V 23. – P. 286-291.

18. Стец, Р.Г. Химия и технология материалов для новой техники / Р.Г. Стец, Е.Г. Андрианов, Т.Т. Еремеева // Москва. – 1980. – С. 22 – 28.
19. Lee, H.G. Influence of microstructure on the dielectric and piezoelectric properties of lead zirconate titanate-polymer composites / H.G. Lee, H.G. Kim // J. of the American Ceramic Society.– 1989. – Vol. 72. – № 6. – P. 938- 942.
20. Wang, Z.Y. Structure, phase transition and electric properties poly(vinylidene fluoride – trifluoroethylene) copolymer studied with density functional theory / Z.-Y. Wang, H.-Q. Fan, K.-H. Su, X. Wang, Z.-Y.i Wen // Polymer. – 2007. – V. 48. – P. 3226-3236.
21. Guney, H.Y. Elastic properties and mechanical relaxation behaviors of PVDF (poly(vinylidene fluoride)) at temperatures between -20 and 100⁰ C and at 2 MHz ultrasonic frequency / H.Y. Guney // J. Polymer Sci. – 2005. – V. 43. – P 2862–2873.
22. Lin, H.L. Morphology study of Nafion membranes prepared by solutions casting./ H.L. Lin, Yu T.L., C.H. Huang, T.L. Lin // J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. – 2005. – V. 43. – P. 3044–3057.
23. Гальперин, Ю.Л. Кристаллическая структура поливинилиденфторида / Ю.Л. Гальперин, Ю.В. Строгалин, М.Н. Мленик // Высокомогл. соед. – 1965. – Т. 7. – С. 933-938.
24. Loviner, A. Ferroelectric polymers / A. Loviner // Science. – 1983. – V.220. – P. 1115 – 1121.
25. Fukada, E. Kinetics of living radical polymerization. / E. Fukada // Progr. Poim. Sci. – 1971. – V. 2. – P. 329 - 372.
26. Brancifori, M.C. New technique of processing highly oriented poly(vinylidene fluoride) films exclusively in the β -phase / M.C. Brancifori, V. Sencadas, etc. // Polymer Phys. – 2007. –V. 45. – P. 2793-2801.
27. Matsushida, K. Structure – Property Relation Polymer Solids/ K. Matsushida, T. Takemura, A. Hilter // 1983. – V. 22. – P. 115 – 137.

28. Dargaville, T.R. Evaluation of piezoelectric PVDF polymers of use in space environments. II effects of atomic oxygen and vacuum UV exposure / T.R. Dargaville, C. Mathew, M. Jeffrey, B. Bruce // *J Polymer Sci.* – 2005. – V. 43. – P. 2503–2513.
29. Eremkin, V.V. Electromechanical properties of piezoelectric ceramics-polymer composites of the 0-3 connectivity type // V.V. Eremkin, A.E. Panich, V.G. Smotrakov // *Technical Physics Letters* – 2005. – V. 31. – P. 669–670.
30. Tamura, M. Some aspects of piezoelectricity and pyroelectricity in uniaxially stretched poly(vinylidene fluoride) / M. Tamura, S. Hagiwara, S. Matsumoto, N. Ono // *J.Appl.Phys.* 1977. - V.48. N2.- P.513 -521.
31. Du, C., Effects of stretching on crystalline phase structure and morphology of hard elastic PVDF fibers / C. Du, B. Zhu, Y. Xu // *J. Appl. Polymer Sci.* – 2007. – V. 104. – P. 2254–2259.
32. Danz, R. Struktur und eigenschaften piezo und pyroelektrischer polymer-folien / R. Danz, D.Geiss // *Acta Polymerica.* – 1987. – V. 38. – P. 399 – 406.
33. Кочервинский, В.В. Влияние молекулярной структуры на сегнетоэлектрические характеристики поливинилиденфторида его сополимеров/ В.В. Кочервинский, В.Г. Соколов, В.М. Зубков // *Высокомолек. Соед.* – 1991 – Т.33. N3. – С. 530 – 537.
34. McCullen, S.D. Morphological, electrical, and mechanical characterization of electrospun nanofiber mats containing multiwalled carbon nanotubes / S.D. McCullen, D.R. Stevens, W.A. Roberts, S.S. Ojha, L.I. Clarke, R.E. Gorga // *Macromolecules.* – 2007. – V. 40. N. 4. – P. 997-1003.
35. Leaver, P. Investigation of microvoids in voided polyvinylidene fluoride (PVDF) / P. Leaver, M.J. Conningham // *J. of Materials Sci.* – 1987. – V. 6. – P. 705.

36. Holmes–Siedle, A.G. PVdF: An electronically-active polymer for industry / A.G. Holmes–Siedle, P.D. Wilson, A.P. Verral // *Mater. And Desighn.* – 1984. – V. 4. – P. 910 – 918.
37. Costa, L.M.M. Effect of solution concentration on the electrospay/electrospinning transition and on the crystalline phase of PVDF / Lígia Maria Manzine Costa, Rosário Elida Suman Bretas, Rinaldo Gregorio, Jr. // *Materials Sci. and Applications.* – 2010. – V. 1. – P. 2142-2150.
38. Koga, K. Piezoelectricity and related properties of vinylidene fluoride and trifluoroethylene copolymers / K. Koga, H. Ohigashi // *J. Appl. Phys.* – 1986. – V. 59. – P. 455.
39. Поплавко И.С. Диэлектрики. Основные свойства и применения в электронике. Радио и связь / И.С. Поплавко // Москва. – 1989. – С. 288.
40. Лайнс, М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / М. Лайнс, А. Гласс // Москва. – 1981. – С. 736.
41. Chan, H.L.W. Choy Effect of poling procedure on the properties of lead zirconate titanate/ vinylidene fluoride-trifluoroethylene composites / H.L.W. Chan, P.K.L. Ng, C. L. // *J. Appl. Phys.* – 1999. – V 74. – P. 3029-3031.
42. Nan, C.W. Influence of polarization orientation on the effective properties of piezoelectric composites / C.W. Nan, G.J. Weng // *J. Appl. Phys.* – 2000. – V.88. – P. 416-423.
43. Levassort, F. Modeling of highly loaded 0-3 piezoelectric composites using in matrix method / F. Levassort, V. Lethiecq, C. Millar, L. Pourcelot // *IEEE Trans: Ultrason. Ferroelec.* – 1998. – V. 45. – P. 1497-1505.
44. Керимов, М.К. Пирозэлектрический эффект в композитах, кристаллизованных в условиях действия плазмы электрического разряда / М.К. Керимов, М.А. Курбанов, Ф.Г. Агаев, С.Н. Мусаева, Э.А. Керимов // *Физика твердого тела.* – 2005. – Т. 47. – С. 686-690.

45. Керимов М.К., Влияние структурных и электрофизических параметров пирофазы на пьезоэлектрические свойства композита полимер–пьезоэлектрическая керамика / М.К. Керимов, Э.А. Керимов, С.Н. Мусаева, А.Е. Панич, М.А. Курбанов // Физика твердого тела. – 2007 – Т.49. – С. 880-887.
46. Bharti, V. Improved piezoelectricity in solvent-cast PVC film / V. Bharti, T. Kaura, R. Nath // Dielectr. Electr. Insul. – 1995. – V. 2. – P. 1106-1110.
47. Nalva, U.S. Recent developments in ferroelectric polymers / U.S. Nalva // JMC -Rev.Macromol.Chem.Phys. – 1991. – V. 31. N4. – P.341 -432.
48. Певцов, Е.Ф. Комплексные измерения электрофизических характеристик структур на основе сегнетоэлектрических тонких пленок / Е.Ф. Певцов, А.С. Сигов, М.И. Малето, А.П. Савотина // Харьковская научная ассамблея ISTFE-14. – С. 166-170.
49. Nalva, H.S Ferroelectric Polymers Chemistry, Physics and Applications. / Ed.by Nalva H.S. Marcel Dekker Inc.// N-Y. – 1995. – P. 895.
50. Кочервинский, В.В. Свойства и применение фторсодержащих полимерных пленок с пьезо- и пироактивностью / В.В. Кочервинский // Успехи химии. – 1994. – Т.63. N4. – С.383-388.
51. Furukawa, T. Hysteresis phenomena in poly(vinylidene fluoride) under high electric field / T. Furukawa, M. Date, E. Fukada //J. Appl. Phys. – 1980. – V. 51. N2. – P. 1135–1141.
52. Fang, F. Deformation and fracture behavior of high-energy electron irradiated poly(vinylidene fluoride-trifluorethylene) ferroelectric copolymer films under uniaxial tension / F. Fang, W. Yang, M. Z. Zhang // J. of Polymer Sci. – 2007. – Vol. 45. – P. 2563–2567.
53. Li, W Structure of P(VDF-TrFE) (80/20) copolymers under electron irradiation and recrystallization / W. Li, L. Jiang, Y. Zhu, J. Wang // J. of Appl. Polymer Sci. – 2006. – V. 102. – P. 4258–4263.

54. Xu, H. Structural and ferroelectric response in vinylidene fluoride/trifluoroethylene/hexafluoropropylene terpolymers / H. Xu, D. Shen, Q. Zhang // *Polymer*. – 2007. – V. 48. – P. 2124-2129.
55. Zhu, G. The study of local dual-peak vibratory properties in ferroelectric P(VDF-TrFE) films / G. Zhu, Z. Zeng, L. Zhang, X. Yan, J. Li // *J. of Polymer Sci.* – 2006. – Vol. 44. – P. 3282–3287.
56. Wang, Z.-Y. et al. Structure, phase transition and electric properties of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer studied with density functional theory / Z.-Y. Wang et al // *Polymer*. – 2007. – V. 48. – P. 3226-3236.
57. Lee, J.G. Structure development of PVDF/PMMA/TiO₂ composite film with casting conditions / J.G. Lee, S.H. Kim // *Macromolecular*. – 2011. – V. 19. – P. 72 – 78.
58. Lam, T. W. Modification of the structure and properties of P(FDF-TrFE) 56/44 mol% copolymer by proton irradiation treatment / T.Y. Lam, S.T. Lau, H.L. Chan // *J. of Polymer Sci.* – 2005. – V. 43. – P. 2334–2339.
59. Tamura, M. Some aspects of piezoelectricity and pyroelectricity in uniaxially stretched poly(vinylidene fluoride) / M. Tamura, S. Hagiwara, S. Matsumoto, N. Ono // *J. Appl. Phys.* – 1977. – V.48. N2.– P.513-521.
60. Кочервинский, В.В. Структура и свойства блочного поливинилиденфторида и систем на его основе / В.В. Кочервинский // *Успехи химии*. – 1996. – Т. 65. N10. – С. 936 - 987.
61. Koizumi, N. Polarization reversal and double hysteresis loop in copolymer vinylidene fluoride and trifluoroethylene / N. Koizumi, Y. Murata, H. Thunashima // *IEEE. Trans. Electr. Insul.* – 1986. – V. E1-21. N3. – P.543 - 548.
62. Geiss, D. Field-induced structure conversions in PVDF / D. Geiss, C. Ruscher // *Progr. Coll. Polym. Sci.* – 1989.–V.80. – P.119-128.

63. Gregorio, J.R. Determination of the α , β , and γ crystalline phases of PVDF films prepared at different conditions / J.R. Gregorio // J. Appl. Polym. Sci. – 2006. – V. 100. – P. 3272-3279.
64. Salimi, A. FTIR studies of b-phase crystal formation in stretched PVDF films / A.A. Salimi, A.A. Yousefi // Polymer Test. – 2003. – V.22. – P. 699.
65. Gregorio, R.J., Cestari M., Effect of Crystallization Temperature on the Crystalline Phase Content and Morphology of Poly(vinylidene fluoride) / R.J. Gregorio, M. Cestari // J. of Polymer Sci. – 1994. – V. 32. – P. 859-870.
66. Jiang, Y. Study on Effect of Incorporation of Gelatin Fiber in Jute Fabrics-Reinforced Linear Low Density Polyethylene Composite / Y. Jiang, Y. Ye, J. Yu // Polymer Engineering and Science. – 2007. – P. 1344-1350.
67. Guy, I.L. Polarization reversal and thermally stimulated discharge current in a vinylidene fluoride trifluoroethylene copolymer / I.L. Guy, D.K. Das-Gupta // J. Appl. Phys. – 1991. – V. 70. N10. – P. 5691 -5693.
68. Платонова, И.В. Пьезоэлектрические свойства пленок полимерных композитов с сегнетоэлектрическим наполнителем / И.В.Платонова, О.В. Сидоров, С.А. Татарский // Сб. Физико-химии полимеров. – Тверь. – 2004.
69. Шахтактинский М.Г., Петров В.М., Гусейнов Б.А.и др. //Высокомолек. Соед. – 1987. – №2. – С. 28 – 32.
70. Желудев, И.С. Электрические кристаллы / И.С. Желудев// – 1979. – С. 200.
71. Newnham, R.E. Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites / R.E. Newnham, D.P. Skinner, L.E. Cross // Mater. Res. Bull. – 1978. – V. 13. N 5. – P.525–536.
72. Wilson, S.A. Structure modification of 0–3 piezoelectric ceramic / polymer composites through dielectrophoresis / S.A. Wilson, G.M. Maistros, R.W. Whatmore // J. of Appl. Phys. – 2005. – V. 38. N 2. – P.175–182.

73. Safari, A. Piezoelectric composites for sensor and actuator applications / A. Safari, M. Allahverdi, E.K. Akdogan E.K. // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelec. a Freq. Contr. – 2005. – V. 52. N 5. – P.746–775.
74. Topolov, V.Yu. Evolution of connectivity patterns and links between interfaces and piezoelectric properties of two-component composites / V.Yu. Topolov, S.V. Glushanin // J. of Appl. Phys. – 2002. – V. 35. N 16. – P. 2008–2014.
75. Topolov, V.Yu. Features of electromechanical properties of 1–3 composites based on PbTiO₃-type ceramics / V.Yu. Topolov, P. Bisegna, A.V. Krivoruchko // J. of Appl. Phys. – 2008. – V. 41. N 3.
76. Tressler, J.F. Functional composites for sensors, actuators and transducers / J.F. Tressler, S. Alkoy, A. Dogan et al. // Composites: Pt. A. – 1999. – V. 30. – P. 477–482.
77. Takahashi, H. Property of composite ceramics composed of single crystals and ceramic matrix using hybrid sintering / H. Takahashi, S. Tukamoto, J. Qiu et al. // Jpn. J. Appl. Phys. – 2003. – V. 42. N 9 B. – P. 6055–6058.
78. Тополов, Ю.В. Пьезокомпози́ты: получение, свойства, применение / Ю.В. Тополов, А.Е. Панич // Уч. пособие. – Ростов-на-Дону. – 2009.
79. Клейне, Р.З. Сегнето- и пьезоматериалы и их применение / Р.З. Клейне, Э.Ф. Фрейденфельд // – Москва. – 1978. – С. 131 – 135.
80. Стец, Р.Г. Тезисы докл. 10-й Всесоюзн. Конф. По сегнетоэлектричеству и применению сегнетоэлектриков в народном хозяйстве / Р.Г. Стец // – Минск. – 1982. – Ч. 2. – С.214.
81. Furukawa, T. Electromechanical properties in the composites of epoxy resins and PZT ceramics / T. Furukawa, K. Fujino, E. Fukada // J. Appl. Phys. – 1976. – V. 15. N11. – P.2119-2129.

82. Sa-Gong, G. Newnham R.E. Poling flexible piezoelectric composites / G. Sa-Gong, A. Safari, S.J. Jang, R.E. Newnham // *Ibid.* – 1985. – V.5. – P. 131 – 142.
83. Newnham, R.E. Ferroelectric Ceramic-plastic Composites for Piezoelectric and Pyroelectric Applications / R.E. Newnham, D.P. Skinner, K.A. Klicker, A.S. Bhalla, B. Hardiman, T.R. Gururaja // *Ferroelectrics.* – 1980. – V.27. – P.49-55.
84. Klicker, K.A. Piezoelectric composites with 3-1 connectivity and a foamed polyurethane matrix / K.A. Klicker, W.A. Schueze, J.V. Biggers // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1982. – V.65. N12. – P.208 – 210.
85. Klecker K.A. Tivari, V. Effect of thermal processing conditions on the structure and dielectric properties of PVDF films / V. Tivari, G. Srivastava // *Polymer* – 2014.
86. Haun, M.J. Transversely Reinforced 1-3 and 1-3-0 Piezoelectric Composites / M.J. Haun, P. Moses, T.R. Gururaya // *Ferroelectrics.* – 1983. – V.49. – P. 295 – 264.
87. Greeshma, T. PVDF Phase Formation and Its Influence on Electrical and Structural Properties of PZT-PVDF Composites / T. Greeshma, R. Balaji, S. Jayakumar // *Ferroelectric.* – V. 40. – P. 41–55.
88. Kobayashi, M. Molecular Vibrations of Three Crystal Forms of Poly (vinylidene fluoride) / M. Kobayashi, K.Tashiro, H. Tadokoro // *Macromolecules.* – V. 8. – P. 158–171.
89. Muralidhar, C. SEM studies on barium titanate (BaTiO₃)/polyvinylidene fluoride composites / C. Muralidhar, R.K.C. Pillai // *IEEE Trans. Elec. Insul.* – 1986. – V. E1 – 21. N3. – P. 501 – 504.
90. Малая энциклопедия «Ультразвук». – Москва. – 1979. – С.279.
91. Банно, Х. Эрэкуторонику сэрамикусу / Х. Банно // 1982. – V.13. № 68. – P 9 – 15.

92. Banno, H. Recent developments of piezoelectric ceramic product and composites of synthetic rubber and piezoelectric ceramic particles / H. Banno // *Ferroelectrics*. – 1984. – V.50. – P.3 – 12.
93. Wang, Z.Y. Structure, phase transition and electric properties of poly(vinylidene fluoride – trifluoroethylene) copolymer studied with density functional theory / Z.Y. Wang, H.O. Fan, K.H. Su, X. Wang, Z.Y. Wen // *Polymer*. – 2007. – V. 48. – P. 3226-3236.
94. Banno, H. Theoretical equations for dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric composites based on modified cubes model / H. Banno // *J. Appl. Phys.* – 1985. – V.24. – P. 445 – 447.
95. Aleshin, V.I. Prediction of the properties of two-phase composites with a piezoactive component / V.I. Aleshin, E.S. Tsikhotsky, V.K. Yatsenko // *Technical Physics*. -2004.- Vol 49. № 1. P. 61-66.
96. Лущейкин, Г.А. Получение и применение сегнето- и пьезоматериалов в народном хозяйстве / Г.А. Лущейкин, Т.П. Тихомирова // Москва. – 1984. – С. 42 – 46.
97. Лущейкин, Г.А. Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов в народном хозяйстве / Г.А. Лущейкин, Л.И. Войтешонок // Москва. – 1984.
98. Оделевский, В.И.. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем. I. Матричные двухфазные системы с невытянутыми включениями / В.И. Оделевский // *ЖТФ*. – 1951. — Т. 21. В. 6. – С. 667—677.
99. Смотраков, В.Г. Получение и исследование композита монокристалл – керамика / В.Г. Смотраков, В.В. Еремкин, В.А. Алешин, Е.С. Цихоцкий // *Изв. РАН. Сер. физ.* – 2000. – Т. 64. N 6. – С. 1220–1223.
100. Электропроводящие полимерные материалы. // Москва. – 1968. – С. 248.
101. Липатов, Ю.С. Композиционные полимерные материалы. *Респ. Межвед. Сб. науч. тр.* / Ю.С. Липатов // 1984. – Вып. 20.

102. Алексеев, А.Г. Магнитные эластомеры / А.Г. Алексеев, А.Е. Корнев // Москва. – Химия. – 1987.
103. Алексеев, А.Г. Эластичные магнитные материалы / А.Г. Алексеев // Москва. – Химия. – 1976
104. Дехант, И. Инфракрасная спектроскопия полимеров / И. Дехант, Р. Данц, В. Химер, Р. Шмольке Пер. с немец. В.В. Архангельского // Москва. – Химия. – 1976.
105. Вилков, А.М. Физические методы исследования / А.М. Вилков, Н.А. Пентин // Москва. – 1987.
106. Пахомов, П.М. Спектроскопия полимеров / П.М. Пахомов // Тверь. – 1997.
107. Fleming, O.S. FT – IR imaging and Roman microscopic study of poly(ethylene terephthalate) film processed with supercritical CO₂ / O.S. Fleming, K.L.A. Chan, S.G. Kazarian // Vibrational spectroscopy. – 2004. – P. 3 – 7.
108. Kazarian, S.G. Micro and macro attenuated total reflection fourier transform infrared spectroscopic imaging / S.G. Kazarian, K.L.A. Chan // Appl. Spectroscopy. – 2010. – V. 64. – P. 135 – 152.
109. Патент № 2393458 Способ определения среднего размера агрегатов частиц наполнителя, их концентрации и распределения в объеме полимерной матрицы / М.Н. Маланин, П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк.
110. Ежов, А. Как рассмотреть нанообъект в оптический микроскоп / А. Ежов // Квант. – 2010. – №2. Сайт www.elementy.ru
111. Термогравиметрический метод анализа. [Электронный ресурс] URL: <http://thermo.spbu.ru> (дата обращения 24.10.2014).
112. Методы исследования структуры и свойств полимеров. [Электронный ресурс] <http://msd.com.ua/metody-issledovaniya-struktury-i-svoystv-polimerov/termogravimetriceskij-metod-analiza/>

113. Чеботаренко, О.Б. Исследование характеристик сегнето-пьезоматериалов по петлям диэлектрического гистерезиса на частоте 50 Гц / О.Б. Чеботаренко // Ростов-на-Дону. – учебно-методическое пособие 2008.
114. Yamada, T. Piezoelectricity of a high-content lead zirconate titanate/polymer composite / T. Yamada, T.Ueda, T.J. Kitayama // J. of Appl. Phys. – 1982. – Vol. 53. – № 4. – P. 4328- 4332.
115. Gallantree, H.R. Piezoelectric Ceramic / Polymer Composites / H.R. Gallantree // British Ceramic Proceedings.– 1989. – №41. – P. 161- 169.
116. Данилов, А.Ю. Композиционный материал на основе матрицы из поливинилиденфторида и полиамидбензимидазола с высокими диэлектрическими свойствами / А.Ю. Данилов, П.М. Пахомов, О.В. Малышкина // Ползуновский вестник. – 2009. – №3. – С. 137-141.
117. Данилов, А.Ю. Изучение морфологии полимерных композитов методом ИК спектроскопии / А.Ю. Данилов, С.Д. Хижняк, И.В. Платонова, С.Г. Казарян, П.М. Пахомов // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т.86. В.2. – С. 294-298.
118. Бедняков, П.С. Приборы и техника эксперимента / П.С. Бедняков, И.В. Шнайдштейн, Б.А. Струев // – 2010. – № 5. – С. 124.
119. Brophy, J.J. Critical fluctuations in triglycene sulfate / J.J. Brophy, S.L. Webb // Phys. Rev. – 1962. – V.128. – P. 584.
120. Miheron, F. Polarization fluctuation of TGS near the Curie point / F. Micheron, C. Baumberger, L. Godefroy // J. Pro . 1st Intern. Meeting on Ferroelectricity. – Prague. – 1966. – P. 185.
121. Grigorio Jr, R. Dielectric behavior of thin films of β - PVDF/PZT and β - PVDF/BaTiO₃ / R. Grigorio Jr, V. Cestari, F.E. Bernardino// J. of Materials Sci. – 1996. – V. 31. – P. 2925-2930.
122. Платонова, И.В. Исследование диэлектрических свойств пленок полимерных композитов с сегнетоэлектрическим наполнителем мостовым методом и методом тепловых шумов / И.В. Платонова, П.С.

Бедняков, С.А. Тараскин, А.Ю. Данилов, П.М. Пахомов // Вестник московского университета. – 2011. – Серия 3. №2. – С. 63-66.

123. Данилов, А.Ю. Полимерный композит с высокими термодиелектрическими свойствами / А.Ю. Данилов, О.В. Малышкина, И.В. Платонова, П.М. Пахомов // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т.83.В.9. – С. 1577-1579.