

Новые полимерсодержащие пьезоэлектрические материалы

© Г.А. Луццейкин

Московская государственная академия приборостроения и информатики,
107846 Москва, Россия

Приведен обзор данных по разработке полимерсодержащих пьезоэлектрических материалов: электретов, обладающих пьезоэффектом, полимерных сегнетоэлектриков, композиционных пьезоэлектриков (пьезо-керамика + полимер) и новейших полимерных пьезоэлектрических материалов — пьезоэлектриков на основе пористых полимеров и „эластичных активных диэлектриков“, пьезоэлектрические свойства которых значительно превосходят характеристики обычных пьезоэлектрических материалов и электромеханических, и механоэлектрических преобразователей при работе как „на прием“, так и „на излучение, на развитие деформаций“.

PACS: 77.84.Jd, 77.65.-j

Если сделать конденсатор из металлических пластин, между которыми поместить лист резины, то при падении на верхнюю пластину груза между пластинами появляется разность потенциалов в несколько вольт. То же наблюдается при растяжении резинового листа. Эффект „возникновения“ зарядов при деформации резин был назван электроэластическим эффектом. Под этим названием он фигурировал в справочной и учебной литературе в США, Европе и СССР (30–50-е годы XX века).

В 20-е годы XX века поляризацией полимеров во внешнем электрическом поле были получены электреты, которые обладали пьезоэффектом. Акад. А.Н. Шубников указывал, что пьезоэффект электретов обусловлен тем, что ориентированные диполи образуют пьезоэлектрическую текстуру.

В 1962 г. было показано [1], что электрические заряды внутри полимеров при деформации (почти) не образуются. Электрические заряды появляются на поверхности из-за трибоэффекта. Были получены и эластичные электреты, „хемозлектреты“, „механоэлектреты“. В 70-е годы XX века производились „пьезоэлектрические“ кабели с изоляцией из политетрафторэтилена (ПТФЭ), заряд на котором появлялся вследствие трения.

В 60-х годах XX века был открыт пьезоэффект в электретах из поливинилиденфторида (ПВДФ). Вначале пьезомодули в ПВДФ были относительно невелики, однако после ориентационной вытяжки пленок из ПВДФ оказалось, что эта процедура увеличивает пьезомодули ПВДФ в несколько раз. Исследование структуры ПВДФ показало, что этот полимер может кристаллизоваться в нескольких модификациях, причем одна из них (β) является сегнетоэлектрической (СЭ). Содержание β -фазы увеличивается при механической вытяжке и при поляризации. Доработка технологии позволила наладить промышленное производство ПВДФ-пьезопленки (сейчас с США), которая выпускается в поляризованном виде с электродами толщиной от 3 до 100 μm , величина пьезомодулей достигает 30 pC/N, $\epsilon = 12$. Трудность изготовления этой пьезопленки заключается в высоком коэрцитивном поле E_c порядка 10^8 V/m, что на

два порядка выше, чем у пьезокерамики, поэтому в дальнейшем были разработаны СЭ-материалы с более низкой величиной E_c на основе сополимеров винилиденфторида с трифторэтиленом С (ВДФ + ТрФЭ) и с тетрафторэтиленом С (ВДФ + ТеФЭ). Эти материалы поляризуются легче и удалось получить пьезоматериалы с пьезомодулями до 40 pC/N, однако они стабильны только до $\sim 70^\circ\text{C}$ (в отличие от ПВДФ, которые стабильны до $\sim 90^\circ\text{C}$ и выше). Широкое применение получило использование ПВДФ-пьезопленки как пьезоэлектрика.

На основе сополимера С (ВДФ + ТрФЭ) выпускают промышленно пьезокабель „Vibitec“. Поиск других полимерных сегнетоэлектриков (на основе сополимеров с винилицианидом, полиамидов) пока не дал существенных результатов.

Полимеры используют как связующие для изготовления композиционных пьезоэлектриков с типами связности 0–3, 1–3, 2–2. Промышленно выпускаются пленки, пластины из композитов 0–3 (Япония, США) для различных целей, преимущественно для изготовления сенсоров с объемным наполнением пьезокерамикой около $V_k = 60$ vol.%.

Пьезосвойства этих композитов можно улучшить, если использовать неизотропную керамику, например титанат свинца (ТС) или ТС, модифицированный добавками кальция. Материалы такого типа изготавливали и у нас, величина пьезомодуля d_{33} при наполнении до 80 vol.% достигала 50–80 pC/N, а при 33–50% наполнении — 25 pC/N при $\epsilon = 20–25$ [2].

Пьезокабели из композитов 0–3 обладают пьезомодулем на порядок выше, чем пьезокабель „Vibitec“.

Пьезокомпозиты с типом связности 1–3 изготавливаются преимущественно для медицинской ультразвуковой аппаратуры, поэтому их делают все меньшего размера (до 2 mm) и со все более высокой разрешающей способностью. Наиболее высокие пьезосвойства обнаруживают композиты 1–3 с наполнителем в виде монокристаллов из пьезоэлектриков-релаксоров. В Европе композиты 1–3 получают обычно инъекционным формированием шликерной смеси, а в США создана специальная фирма, выпускающая керамические волокна, используя которые

Полимерсодержащие пьезоэлектрические материалы

Полимер	Диэлектрическая проницаемость ϵ	Модуль упругости, GPa	σ_{eff} или P_0	d_{33} , pC/N
Неполярные полимеры (ПТФЭ, ПП, полиэтилен, каучуки)	2–2.5	1–3	$\sigma_{\text{eff}} \leq 6 \text{ mC/m}^2$	0.1–1
Полярные полимеры (поликарбонат, поливинилхлорид)	3–10	2.3–3.5	$P_0 \leq 63 \text{ mC/m}^2$	0.1–3
Полимеры-сегнетоэлектрики (ПВДФ, С (ВДФ + ТрФЭ))	≤ 12	1.5–2.2	$P_0 \leq 0.22 \text{ C/m}^2$	20–40
Композиты 0–3, 1–3	10–200	3–50		≤ 400
Пористый ПП, ПТФЭ	1–2	$6 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-3}$	$\sigma_{\text{eff}} \leq 2 \text{ C/m}^2$	≤ 300
Натуральный, акрилатный и другие каучуки (электроактивные диэлектрики)	50	$6 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-3}$	$\sigma_{\text{eff}} \approx 0.003 \text{ C/m}^2$ (при $V = 1000 \text{ V}$)	30 000

изготавливают композиты 1–3 как акустические панели, листы, используемые в гидроакустике, и как „интеллектуальные материалы“ для активного гашения вибраций, звука в самолетах, вертолетах и др. Композиты 1–3 используются в дополнительных гидрофонах для распознавания подводных объектов, что недостаточно хорошо осуществляют обычные сонары из массивной керамики. Композиционные и полимерные пьезоматериалы составляют около 5% от общего объема производимых пьезоэлементов в мире.

Ранее [1,2] было показано, что полимерные электреты обладают пьезоэлектрическим эффектом, связанным с изменением эффективной поверхностной плотности зарядов σ_{eff} при деформации. Величины пьезомодулей d_{33} и d_{31} определяются величиной поверхностных зарядов и модулем упругости E_y полимера

$$d_{33} = 2\eta\sigma_{\text{eff}}/E_y. \quad (1)$$

Поскольку значения поверхностной плотности зарядов ограничены электрической прочностью окружающей среды, а модули упругости пластмасс не очень сильно отличаются друг от друга и составляют 1–4 GPa, максимальные пьезомодули составляют порядка 3 pC/N.

В последнее время разработаны [3] пленочные (толщина 30–70, μm) композитные пьезоэлектрики (со связностью 0–3) со связующим из термостойких ароматических полиамидов (пьезомодуль d_{33} до 12 pC/N); это обеспечивает их работоспособность до 180°C, что значительно выше, чем у ПВДФ-пьезопленок.

Разработаны полимерные пьезоэлектрики на основе электретов из пористых полимеров [3]: полипропилена (ПП) и ПТФЭ. У этих материалов низкий модуль упругости (около 0.006 MPa), что обеспечивает их высокий пьезомодуль — до 300 pC/N. Фактически это пористые электреты (см. (1)).

Другие недавние разработки касаются получения и использования „электроактивных диэлектриков“ (ЭАД) с эластичными, растягивающимися электродами. К этим

материалам при их использовании прикладывают постоянное довольно высокое напряжение (порядка 1–2 kV), ограниченное пробивной прочностью диэлектрика. В этом случае приповерхностная плотность зарядов $\sigma_{\text{eff}} = V\epsilon\epsilon_0/h$ может достигать 0.003 C/m². В сочетании с низким модулем упругости высокое значение σ_{eff} обеспечивает высокий пьезомодуль, что позволяет использовать ЭАД не только в качестве пьезоэлементов, работающих „на прием“, но и в качестве генераторов, актюаторов. При приложении напряжения ЭАД меняет форму (например, площадь конденсатора из ЭАД может увеличиваться вдвое). На основе ЭАД разработаны искусственные мускулы и конструкции на их основе для роботов без вращающихся или трущихся узлов, электродрели, генераторы [4–7]. Сравнение характеристик различных полимерсодержащих пьезоэлектриков приведено в таблице.

Список литературы

- [1] Г.А. Лушцейкин. Полимерные пьезоэлектрики. Химия, М. (1990). 190 с.
- [2] Г.А. Лушцейкин, Л.Э. Шенфиль. Патент РФ 2036182 (1995).
- [3] В.М. Абдурахманов, И.Н. Гуляев, А.И. Крашенинников, Г.А. Лушцейкин. Патент РФ 2207356 (2003).
- [4] Z. Xia. Acta Phys. Sinica **52**, 8, 2075 (2003).
- [5] С. Эшли. В мире науки *1*, 31 (2004).
- [6] Y. Bar-Cohen. Industrial Robot: Int. J. **30**, 4, 331 (2003).
- [7] Y. Bar-Cohen. J. Spacecraft and Rockets **6**, 822 (2002).