

ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ПОЛИВИНИЛХЛОРИДЕ

Н. М. КОЧАРЯН, Х. Б. ПАЧАДЖЯН, Ш. А. МХИТАРЯН

В работе приводятся результаты исследования пьезоэлектрического эффекта в поливинилхлориде—ПВХ. Показано, что при временах поляризации 3—5 часов получается лучший результат. Полученный максимальный пьезомодуль для ПВХ $4 \cdot 10^{-8}$ CGSE. Пьезомодуль измерялся статическим методом. Приводятся данные „времени жизни“ пьезоэлектрического свойства в ПВХ.

В работе [1] показано существование пьезоэлектрического свойства у полиметилметакрилата в электретьном состоянии.

Дальнейшие исследования привели к обнаружению пьезоэлектрических свойств у других полимеров. Как показали наши эксперименты, хорошими пьезоэлектрическими свойствами обладает непластифицированный поливинилхлорид (винипласт).

Макромолекула поливинилхлорида (ПВХ) имеет структуру 1,3 по принципу „голова к хвосту“. Полярные группы хлора в молекуле расположены вдоль цепи близко друг к другу. Дипольный момент звена равен 1,66 Д.

При приложении электрического поля, когда ПВХ нагрет до температуры заметно выше T_c , полярные группы уже не заторможены и сравнительно легко ориентируются по направлению поля. Их ориентация приводит к ориентации сегментов (или других крупных образований). Такое ориентированное (поляризованное) состояние полимера создает необходимую асимметрию в структуре, благодаря которой полимер приобретает пьезоэлектрическое свойство.

Нами исследован непластифицированный экструзионный ПВХ (промышленный винипласт), имеющий следующий состав.

Поливинилхлорид ПФ—4	100	в. ч.
Глет свинцовый	2,5	„ „
Стеарат кальция	2	„ „
Стеарин	1	„ „
Масло трансформаторное	3	„ „

К сожалению, нам не удалось получить хорошие пьезоэлектреты из чистого ПВХ. Их электрическая прочность оказалась значительно ниже, чем у винипласта, и поэтому мы не могли изготовить из них пьезоэлектреты по режиму, который обычно применяется нами при изготовлении пьезоэлектретов из винипласта.

В литературе имеются данные [2] об изготовлении электретов из ПВХ. По этим данным поверхностная плотность заряда равна около $5 \cdot 10^{-9}$ кул/см² и довольно стабильна. Режим изготовления — $T = 120^\circ$, $E = 8$ кв/см, а время поляризации — до 4 часов.

Мы поставили задачу, найти такой режим поляризации, при котором пьезомодуль принимает максимальное значение. На рис. 1 приведена зависимость пьезомодуля от времени и напряженности электрического поля при температуре поляризации 126° . Максимальный пьезомодуль, полученный пока нами на ПВХ, $d = 4 \cdot 10^{-8}$ CGSE, т. е. в два раза меньше пьезомодуля кварца X-среза. Пьезомодуль измеряется статическим методом с помощью гальванометра и пресса при давлении 3 кг/см^2 . Для сравнения при таких же условиях измеряется пьезомодуль кварца.

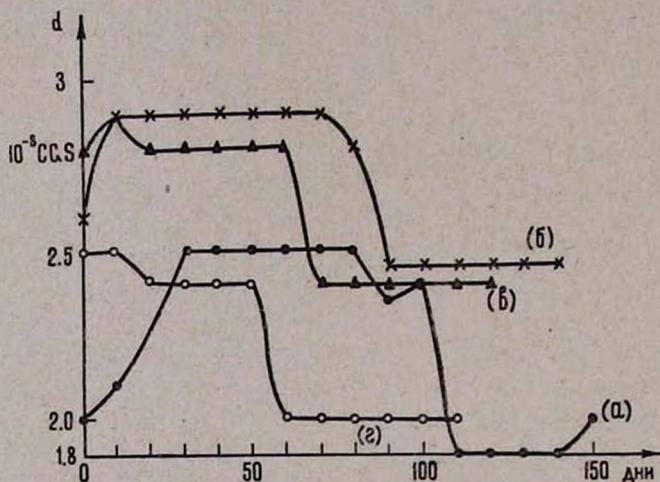


Рис. 1. Изменения пьезомодуля по времени. а) время поляризации 0,5 ч., б) время поляризации 3 ч., в) время поляризации 4,5 ч., г) время поляризации 7 ч., (режим поляризации 126°C , E от 200 до 400 кв/см).

Образцы поляризуются на высоковольтной установке напряжением до 50 кв , в специальной печи. В цепь высокого напряжения введен узел, который позволяет автоматически увеличивать напряжение на образце при его охлаждении. Основная поляризация (длительностью в несколько часов) проводится при $E = 200 \text{ кв/см}$, $T = 126^\circ\text{C}$. Более высокие напряженности ПВХ при этой температуре не выдерживает. При охлаждении образца его электрическая прочность увеличивается. Это нам позволяет с понижением температуры приложить на образцы более высокие напряжения. Повышение напряжения производится автоматически, посредством высоковольтного кенотрона, включенного последовательно с образцом и работающего с неполным накальным напряжением. Здесь кенотрон работает как высокоомное сопротивление, порядка 10^{11} — 10^{13} ом . В нагретом состоянии образец имеет некоторую проводимость, из-за которой напряжение на нем и на кенотроне распределяется, допустим, поровну.

При охлаждении проводимость образца резко понижается (на 3—4 порядка), и почти все напряжение постепенно падает на обра-

зед по тому же закону, по которому уменьшается проводимость образца в данном интервале температур. Этим способом мы смогли повысить напряженность образца с 200 кв/см при 126°С до 800 кв/см при 80°. Конечно, не все образцы выдерживают такую напряженность.

Из приведенной кривой видно, что величина пьезомодуля зависит от времени поляризации. Максимальное значение пьезомодуля получается при поляризации в течение 3—5 часов, когда происходит максимальная ориентация в электрическом поле. Следовательно, время релаксации ориентируемой части молекулы (дипольные группы и сегменты) при взятой нами температуре равно 3—5 часам.

Некоторое уменьшение пьезомодуля при более длительных выдержках, вероятно, связано с образованием объемного заряда, который уменьшает эффективное электрическое поле. Видно также, что величина пьезомодуля образцов, изготовленных при коротких выдержках, уменьшается быстрее, чем образцов, изготовленных при средних временах выдержки. Это подтверждает то, что при коротких временах поляризации молекулы не полностью ориентируются. У нас имеются образцы, которые через два года после поляризации сохранили величину пьезомодуля на уровне, который они имели после третьего месяца. Такую неожиданную стабильность пьезомодуля можно объяснить тем, что цепочка макромолекулы ПВХ жестка. Полярные группы хлора взаимодействуют между собой. Из-за этого взаимодействия переход цепочки в другое положение, т. е. изменение конформации цепи, требует преодоления больших потенциальных барьеров, что при комнатных температурах является маловероятным. Это один из важных признаков при поиске возможных пьезоэлектрических полимеров.

Для исследования пьезоэлектрических полимеров как ультразвуковых преобразователей нами была создана ультразвуковая установка. В этой установке в качестве излучателя и приемника ультразвуковых колебаний используются пьезоэлектрические пластинки из ПВХ одинаковой толщины (0,4 ÷ 0,7 мм) и диаметром 3 см. Излучатель соединен с генератором типа ГЗ-12, а приемник — с милливольтметром типа ВЗ-3. Оба преобразователя находятся в трансформаторном масле.

Изменяя частоту генератора при постоянном выходном напряжении, находим максимальное показание на милливольтметре. Полученная частота принимается как резонансная для этих образцов. По найденной резонансной частоте вычисляется коэффициент колебаний. Зная скорость звука C в пластинке, можно вычислить частоту ее колебания по толщине. Если λ — длина волны стоячих волн в пластинке при резонансе (для основной или первой гармоники), то толщина пластинки h в этом случае равна

$$h = \frac{\lambda}{2} = \frac{a}{f}, \quad a \approx \frac{C}{2}$$

$$f = \frac{C}{2h} = \frac{2880}{h} \quad (\text{для кварца}).$$

Для ПВХ мы получаем $\alpha = 1100 \pm 100$.

Из-за разброса толщины пластинок и их низкой добротности резонансные кривые получаются широкими, поэтому вычисленная по этим кривым постоянная частоты имеет большой разброс (около 9%).

Измерения скорости звука в поляризованном и неполяризованном ПВХ в пределах ошибок измерения (7%) оказались одинаковыми.

Известные радиотехнические методы нахождения резонансных частот пьезокристаллов, описанные в литературе [3, 4, 5], не дают результатов. Некоторые из описанных схем мы сделали более чувствительными, однако резонансных пиков не наблюдается. Это можно объяснить тем, что наши образцы обладают низкой добротностью и сравнительно слабой электромеханической связью.

Измерения и вычисления показали, что коэффициент электромеханической связи низок. На самом деле пьезомодуль наших образцов всего в два раза меньше пьезомодуля кварца, но модуль упругости ПВХ почти в 30 раз меньше кварца. Мы знаем (3), что

$$K = d \sqrt{\frac{4\pi E}{\varepsilon}},$$

где K — коэффициент электромеханической связи, E — модуль упругости — 10^{10} дин/см², d — пьезомодуль — $4,10^{-8}$, ε — диэлектрическая проницаемость — 3,5, K — 0,7% (для кварца 10%), т. е. коэффициент электромеханической связи ПВХ в 15 раз ниже, чем у кварца.

Наши исследования показали, что пьезоэлектрик из ПВХ как ультразвуковой преобразователь работает хорошо. Длительное пребывание в высокочастотном электрическом поле (около 100 часов) при напряженности поля 1000 в/см не повлияло на величину пьезомодуля. Из исследованных до сих пор нами пьезоэлектриков ПВХ оказался наиболее долговечным. Изготовленные нами образцы за два года не претерпели заметных изменений.

Исследование пьезоэлектрических свойств ряда полимеров привело к следующим выводам: пьезоэлектрические свойства можно получить у таких полимеров, мономерное звено которых имеет асимметричную структуру. В этом случае мономер обладает определенным дипольным моментом. При приложении постоянного электрического поля, при температуре выше T_c , имеет место ориентация диполей и сегментов. При охлаждении это состояние „замораживается“ и полимер приобретает электрические свойства. В таком состоянии полимер уподобляется пьезоэлектрической текстуре. Такие полимеры мы в дальнейшем будем называть пьезополимерами.

Авторы выражают благодарность И. С. Резу за обсуждение результатов, а также Ф. Шакарян за ценную помощь в проведении настоящей работы.

ЦНИ физико-техническая лаборатория
АН АрмССР

Поступила 5 ноября 1965

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Кочарян, Х. Б. Пачаджян, ДАН АрмССР, 36, 277 (1963).
2. L. K. Veek, F. R. H. van Schwarzl, J. Appl. Pol. Sci., 6, № 24, 561 (1965).
3. У. Кэди, Пьезоэлектричество и его практическое применение, ИЛ (1949).
4. У. Мэзон, Пьезоэлектрические кристаллы и их практическое применение в ультразвуке, ИЛ (1952).
5. А. В. Шубников, И. С. Желудев, В. П. Константинова и И. М. Сильвестрова, Исследование пьезоэлектрических текстур, изд. АН СССР (1955).

ՊՅԵԶՈՒԷԼԵԿՏՐՈՒԿԱՆ ԷՖԵԿՏԸ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՔԼՈՐԻԴՈՒՄ

Ն. Մ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ, Խ. Բ. ՓԱՉԱԺՅԱՆ, Շ. Ա. ՄԵԽԻՏՐՅԱՆ

Հոդվածում բերված են արդյունաբերական պոլիվինիլքլորիդի (վինիլպլաստի) ՊՎՔ-ի պլեզոէլեկտրական հետազոտության արդյունքները: Ցույց է տրված, որ 3—5 ժամ տևող բեռնացման դեպքում լավագույն արդյունքն է ստացվում: Պլեզոմոդուլի համար ստացված մաքսիմալ արժեքը հավասար է $4 \cdot 10^{-8}$ CGSE: Պլեզոմոդուլը չափվել է ստատիկ եղանակով: Տվյալներ են բերված ՊՎՔ-ի պլեզոէլեկտրական հատկության «կյանքի տևողության» վերաբերյալ:

ON PIEZOELECTRIC EFFECT IN POLYVINYLCHLORIDE

by N. M. KOCHARIAN, KH. B. PACHAJIAN, SH. A. MEKHITARIAN

The results of the investigation of piezoelectric effect in polyvinylchloride (PVC) are set forth. The best results are shown to have been derived in case of polarization that lasts 3—5 hours. The maximum piezomodule obtained equals $4 \cdot 10^{-8}$ CGSE. The piezomodule is measured by the static method. The data for the „life time“ of piezoelectric property in PVC are discussed.