

УДК 541(64+49):537.5:546.74

**ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОТЕРМОРАЗРЯДОВОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА
ЭЛЕКТРЕТНЫЕ, ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ**

Алиев Х.С.

*Азербайджанский технический университет,
г. Баку, пр. Г. Джавида, 23, AZ1073.
hikmet_2005@mail.ru*

**ВПЛИВ ЕЛЕКТРОТЕРМОРАЗРЯДОВОЇ КРИСТАЛІЗАЦІЇ НА ЕЛЕКТРЕТНІ,
П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНІ ТА ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТНИХ
ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ**

Алиев Х.С.

*Азербайджанський технічний університет,
м. Баку, пр. Джавіда, 23, AZ 1073 .
hikmet_2005@mail.ru*

**INFLUENCE OF ELECTROTHERMAL DISCHARGE CRYSTALLIZATION ON THE
ELECTRET, PIEZOELECTRIC AND THERMOPHYSICAL PROPERTIES
OF COMPOSITE CONVERTERS**

Aliyev H.S.

*Azerbaijan Technical University,
Baku city, pr. G. Javid, 23, AZ 1073.
hikmet_2005@mail.ru*

Аннотация. В статье показано, что при одинаковых условиях поляризации величина деполяризованного тока по всему спектру ТСД (термостимулированная деполяризация) для композита, кристаллизованного под действием электрического разряда и температуры (электротерморазрядовая кристаллизация), заметно больше, чем для термокристаллизованных композитов. Способность к обильному накоплению зарядов у электротерморазрядовых кристаллизованных композитов приводит к формированию в них высокого электретного и пьезоэлектрического состояний. Расширяется и температурный интервал стабильности пьезомодуля и электретная разность потенциалов у этих композитов. Проанализирована теплопроводность гетерогенных полимерных композиционных систем исходя из феноменологических теорий структурных подсистем. Предполагается, что теплопроводность обусловлена комплексом энергетических процессов, наблюдающихся при переносе энергии от одной фазы к другой со скоростью звука. Учитывая специфику поставленной задачи – создание физических основ получения теплопроводящих композитов с сохранением высоких электрофизических параметров - нами были по возможности широко изучены концентрационные зависимости теплопроводности композитов на основе различных по химической и физической структуре полимеров - нитридов и карбидов. Принимая во внимание механизмы теплопроводности и электропроводности, проанализированы их концентрационные зависимости с целью выявления возможной взаимосвязи между ними. Как и в случае теплопроводности полагаем, что электропроводность обусловлена комплексом энергетических процессов, наблюдающихся при переносе заряда от одной частицы наполнителя к другой через диэлектрическую прослойку между ними по прыжковому механизму.

Ключевые слова: кристаллизация, электрет, композит, полимер, спектр.

Анотація. У статті показано, що за однакових умов поляризації величина деполяризованого струму по всьому спектру ТСД (термостимульована деполяризація) для композиту, кристалізованого

Алиев Х.С.

117

**Влияние электротерморазрядовой кристаллизации на электретные,
пьезоэлектрические и теплофизические свойства композитных преобразователей**

струму електричного розряду і температури (електротерморозрядова кристалізація) помітно більше ніж для термокристалізованих композитів. Здатність до великого накопичення зарядів у електротерморозрядових кристалізованих композитів призводить до формування в них високого електретного і п'єзоелектричного станів. Розширюється і температурний інтервал стабільності п'єзомодуля і електретна різниця потенціалів у цих композитів. Проаналізовано теплопровідність гетерогених полімерних композиційних систем виходячи з феноменологічних теорій структурних підсистем. Передбачається, що теплопровідність обумовлена комплексом енергетичних процесів, що спостерігаються при перенесенні енергії від однієї фази до іншої зі швидкістю звуку. З огляду на специфіку поставленого завдання – створення фізичних основ отримання теплопровідних композитів зі збереженням високих електрофізичних параметрів – нами були по можливості широко вивчені концентраційні залежності теплопровідності композитів на основі різних за хімічною і фізичною структурою полімерів – нітридів і карбідів. Беручи до уваги механізми теплопровідності й електропровідності, проаналізовано їх концентраційні залежності з метою виявлення можливого взаємозв'язку між ними. Як і у випадку теплопровідності вважаємо, що електропровідність обумовлена комплексом енергетичних процесів, що спостерігаються при перенесенні заряду від однієї частинки наповнювача до іншої через діелектричний прошарок між ними по стрибковому механізму.

Ключові слова: кристалізація, електрети, композит, полімер, спектр.

Abstract. The article shows that under the same polarization conditions, the value of the depolarized current over the entire TSD spectrum (thermally stimulated depolarization) for a composite crystallized by electric discharge and temperature (electrothermal discharge crystallization) is noticeably larger than for thermocrystallized composites. The thermal conductivity of heterogeneous polymer composite systems is analyzed based on the phenomenological theories of structural subsystems. It is assumed that thermal conductivity is due to a complex of energy processes observed during the transfer of energy from one phase to another with the speed of sound. Given the specifics of the heat-conducting composites while maintaining high electrical parameters – we have as far as possible studied the concentration dependences of the thermal conductivity of composites based on polymers of different chemical and physical structures – nitrides and carbides. Taking into account the mechanisms of thermal conductivity and electrical conductivity, their concentration dependences are analyzed in order to identify a possible relationship between them. As in the case thermal conductivity, we assume that the electrical conductivity is due to the complex of energy processes observed during charge transfer from one particle of the filler to another through the dielectric layer between them by the hopping mechanism.

Key words: crystallization, electrets, composite, polymer, spectrum.

При рассмотрении энергетического спектра полимерного диэлектрика необходимо учитывать беспорядок внутренней структуры полимера и вероятность возникновения случайного потенциала в его объеме. Беспорядок физико-химических структур и связанные с ним изменения в энергетическом спектре и их последствия, проявляющиеся в ухудшении электрофизических свойств и приобретении новых свойств полимеров, являются объектами исследования электрофизики полимерных диэлектриков и активных композитов на их основе. Именно степень беспорядка будет определять структуру распределения локальных уровней по энергии в квазизапрещенной зоне, энергию активации электропроводности, и следовательно, переноса носителей заряда в объеме полимера. Большое значение имеет сравнение величины энергии активации электропроводности W_a полимера с шириной его запрещенной зоны. Если W_a будет сравнимо с шириной запрещенной зоны, то необходимо учитывать перенос носителей из зоны валентности в зону проводимости. Тогда может возникнуть ситуация, при наличии которой возникла бы слабая зависимость электропроводности и электретного состояния от структуры и морфологического строения полимеров, происходящих при различного рода термообработках, отжигах и т.д.

Цель статьи – на основе целенаправленного изменения беспорядка и значений о структуре, морфологии строения полимеров и их влияния на электрофизические свойства, получит более точные и обоснованные оценки условий улучшения активных свойств и величины энергии активации электрофизических процессов, в частности, электропроводности полимеров, изучение физических процессов на границе раздела фаз,

возникновение переходного слоя между частицами и отличия структуры этого слоя от структуры полимерной матрицы, выявить главную причину расхождения теоретических и экспериментальных результатов, влияние поверхности частиц на формирование переходного слоя между частицами и ввод в расчетных формулах переходного слоя как третьей фазы, по возможности, хотя и косвенно, получить информацию об этой фазе.

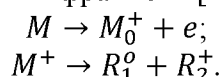
Для полимерных материалов имеет место заметная зависимость макрофизических свойств (ϵ , $\text{tg}\delta$, ρ_v и ρ_s) от параметров и форм их надмолекулярной (НМС) структуры. Так, например, обоснованно считается, что в отличие от кристаллических материалов, большинство электрофизических свойств полимеров определяется, в главных чертах, не молекулярным строением, а именно элементами НМС [1–4].

Так, в частности, механические и электрические прочностные свойства определяются характерными деталями упаковки макромолекул и силами межмолекулярного взаимодействия. Таким образом, особенности гетерогенного строения полимеров и композитов на их основе должны оказывать решающее влияние на электрические и активные свойства, в частности на их электропроводимости, электронный заряд и пьезомодуль, что должно найти отражение в величине энергии активации W_a указанных процессов.

Для указанных эффектов и процессов (электретный, пьезоэлектрический перенос и локализация зарядов) прежде всего необходимо регулировать нарушения структуры и связанную с ней периодичность потенциальных ям по пути движения электрона. Эти нарушения в случае осуществления кристаллизации композита при температуре плавления и действия электрического разряда и ионизирующего разрядного излучения могут быть как химические, так и физические.

Изучение данных электрическим разрядом и его излучением структурных изменений в полимерных материалах при различных температурах представляет интерес по крайней мере по следующим четырем причинам: во-первых, для целенаправленной обработки поверхности полимерных и пьезоэлектрических частиц при получении активных композитов на их основе; во-вторых, с точки зрения выяснения механизма начальной стадии электрического старения полимеров; в-третьих, в связи с перспективной электрической активацией твердых тел, обусловленной передачей энергии поля их электронно-ионной подсистеме; в-четвертых, для целей практического использования эффектов сильного электрического поля и разряда в управлении активными и электроизоляционными свойствами полимерных материалов.

При рассмотрении вопроса индицирования электрическим разрядом и его излучением структурных изменений в полимерах при их электротерморазрядовой кристаллизации необходимо сначала определить радикалообразования и развитие окислительных реакций. Относительно механизма образования свободных радикалов в полимерных диэлектриках, подвергнутых действию сильного электрического поля и разряда, на сегодняшний день нет полного понимания. Наиболее обоснованным механизмом, удовлетворительно согласующимся с условиями при частичных разрядах, является механизм, основанный на ионизации излучением разряда макромолекул с последующим распадом молекулярного катиона на свободный радикал и катионный фрагмент [5,6]:



В ионизированных макромолекулах химические связи возмущены и вследствие чего, относительно легко распадаются.

Необходимо ответить также роли электронной бомбардировки и инжектированных зарядов, находящихся в мелких и глубоких приповерхностных ловушках. В переменных синусоидальных электрических полях часть инжектированных зарядов при изменении полярности вновь поступают на электрод. А заряды, локализованные на более глубоких

ловушках, могут усиливать напряженность электрического поля на полимерный композит при каждом пробое воздушного зазора в процессе электротерморазрядовой кристаллизации. Электронная бомбардировка и наличие сильного локального поля также инициируют радикалообразование.

В совокупности действия указанных факторов (излучение, электронная бомбардировка) электрического разряда определяют интенсивность радикалообразования, далее окисление полимерных цепей, изменение подвижности и размеров макромолекул, растет гетерогенность (неупорядоченность) химической и физической структур и наконец условий кристаллизации полимерной фазы композита. Рост неупорядоченности одно из необходимых условий формирования высокого электрретного и пьезоэлектрического эффектов в композитах полимер-пьезоэлектрик.

На рис. 1 показаны изменения оптической плотности полос, появившихся в ИК-спектре полимерной матрицы композита ПЭВП+5% ЦТС в процессе ее кристаллизации при одновременном воздействии электрического разряда.

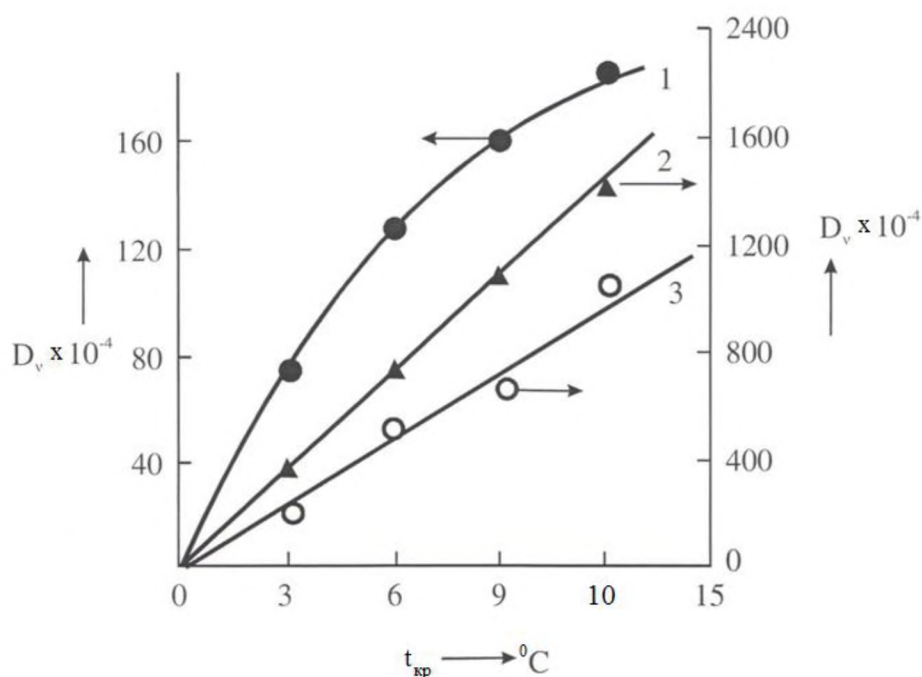


Рисунок 1 – Изменение оптической плотности полос, появившихся в ИК-спектре ПЭВП+5% ЦТС-19, при электротерморазрядовой кристаллизации: $U = 16$ кВ; $U_{II} = 11,8$ кВ; $d_b = 4$ мм; $v_{ок} = 2$ град/мин; $\Delta W = 1,4 \times 10^{-6}$ Дж. 1 – $\nu = 3380$ (ОН) $см^{-1}$; 2 – $\nu = 1735$ (C = O) $см^{-1}$; 3 – $\nu = 1280$ (C-O-C) $см^{-1}$

Полученные результаты показывают, что даже очень за короткое время электроразрядовой кристаллизации структура полимерной матрицы подвергается интенсивному изменению, т. е. растет неупорядоченность полимерной фазы.

На рис. 2. даны ТСД композита ПЭВП+ЦТС-19 для двух случаев:

а) для композитов, закристаллизованных при вариации только температурно-временного режима и поляризованных под действием постоянного поля ($E_n = 2,5 \cdot 10^6$ В/м) и температуры ($T_n = 393$ К);

б) для композитов, закристаллизованных при одновременном воздействии электрического разряда, температуры, разрядного излучения и поляризованных $E_n = 2,5 \cdot 10^6$ В/м и $T_n = 393$ К.

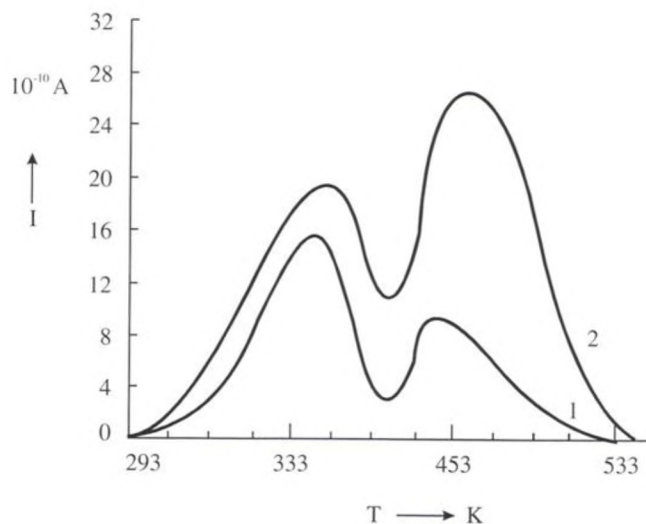


Рисунок 2 – ТСД композита ПЭВП+ЦТС-19: 1 – для композита, закристаллизованного вариацией температурно-временного режима; 2 – для электротерморазрядового кристаллизованного композита

Из рисунка видно, что при одинаковых условиях поляризации, величина деполяризованного тока по всему спектру ТСД для композита, кристаллизованного под действием электрического разряда и температуры (электроразрядовая кристаллизация), заметно больше, чем для термокристаллизованных композитов. Способность к обильному накоплению зарядов у электроразрядовых кристаллизованных композитов приводит к формированию в них высокого электретного (рис. 3) и пьезоэлектрического (рис. 4) состояний. Расширяется и температурный интервал стабильности пьезомодуля и электретная разность потенциалов у этих композитов.

Композитные электреты на основе галогеносодержащих полимерных матриц, например Ф-42, становятся очень стабильными и обладают высокими электретными потенциалами (рис. 5).

Полученные результаты показывают на перспективность применения технологии электротерморазрядовой кристаллизации для разработки высокоэффективных активных композитов. Однако предположить полный механизм этих интересных результатов на сегодняшний день не представляется возможным, так как эти исследования находятся на начальной стадии развития. Можно твердо сказать, что при электротерморазрядовой кристаллизации гетерогенность, и, следовательно, неупорядоченность структур полимерной фазы заметно растет, что способствует увеличению плотности локальных уровней по энергии в квазизапрещенной зоне полимера. Такое безусловно сопровождается ростом зарядового состояния полимерной фазы, и, следовательно, улучшением электретного и пьезоэлектрического состояний композитов полимер-пьезоэлектрик.

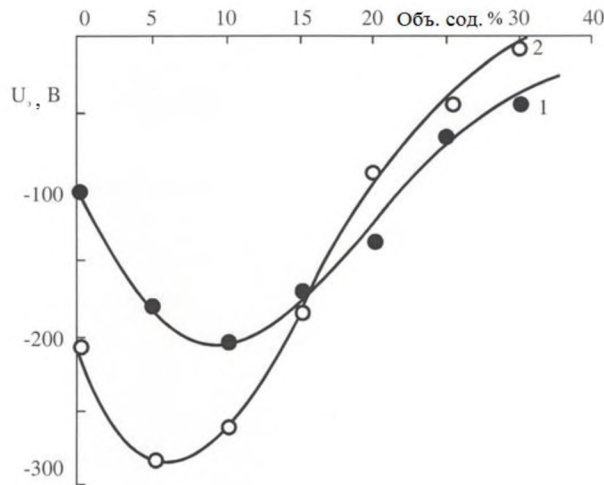


Рисунок 3 – Зависимость электрретной разности потенциала композита на основе галогеносодержащего полимера (Ф-42) и ЦТС-19 от объемного содержания пьезофазы ЦТС-19. 1 – термокристаллизация; 2 – электротерморазрядовая кристаллизация; $E_n = 8 \times 10^6$ В/м и $T_n = 420$ К; $t_n = 0,5$ час.

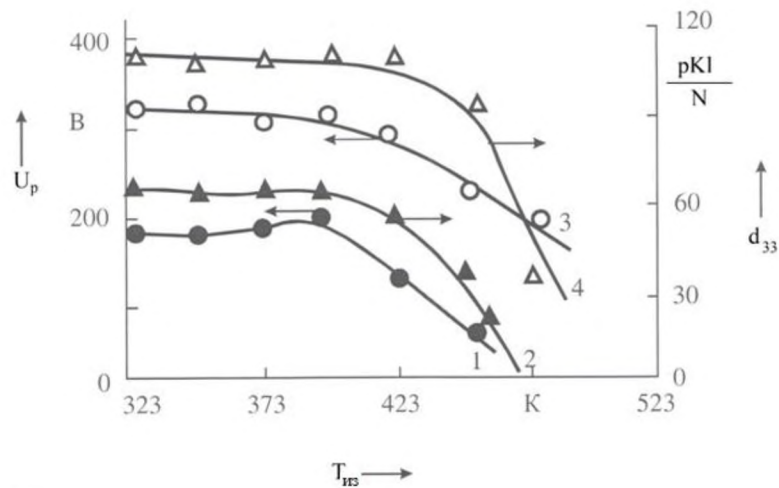


Рисунок 4 – Зависимость электрретной разности потенциалов U_p (кривые 1,3) и пьезомодуля d_{33} (кривые 2,4) композита ПЭВП+ЦТС от температуры измерения. 1 – ПЭВП+10% ЦТС-19 термокристаллизованная кристаллизация; 2 – ПЭВП+60% ЦТС-19 термокристаллизованная кристаллизация; 3 – ПЭВП+5% ЦТС-19 электротерморазрядовая кристаллизация; 4 - ПЭВП+60% ЦТС-19 электротерморазрядовая кристаллизация

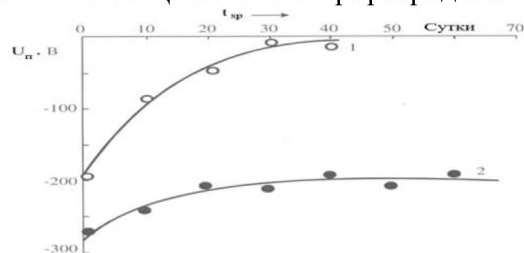


Рисунок 5 – Зависимость электрретной разности потенциалов от времени хранения композита Ф-42+ЦТС: 1 – Ф-42+10% ЦТС, термокристаллизация; 2 – Ф-42+5% ЦТС, электротерморазрядовая кристаллизация. $E_n = 8 \times 10^6$ В/м и $T_n = 420$ К; $t_n = 0,5$ час.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Tanaka T., Montanari G. C., Mulhaupt R. Polymer nanocomposites as dielectrics an electrical insulation – Perspectives for processing technologies, material characterization and future applications. IFFF Trans. Dielectr. Electr. Insul. – 2004. – № 11. – P.763–784.
2. Camargo P.H.C., Satyanarayana K.G., Wypych F. Nanocomposites: Synthesis, structure, properties and new application opportunities. Mater. Res. – 2009. – № 12. – P.1–39.
3. Nelson J.K. Overview of nanodielectrics: Insulating materials of the future. In Processing of the Electrical Insulation Conference and electrical Manufacturing Expo, Nashville, T.N. USA, 22-24 October. – 2007. – P. 220-235.
4. Plesa I., Notinger P.V., Schogl S., C.Sumereder and Muhr M. Properties of polymer composites used in high voltage Applications. Polymers. – 2016. – № 8. – 173 с.; doi:103390/polym 8050173, 63 p.
5. Новиков Г.К., Федчишин В.В. Электретный эффект и электрическая релаксация в полиолефинах, сшитых ультрафиолетовым излучением электрического газового барьерного разряда. Пласт.массы. – 2008. – № 3. – С.44–47.
6. Токарев А.В. Модификация поверхности изделий из полимерных материалов в плазме барьерного разряда. // А.В. Токарев // Вестник КРСУ. Физика. – 2012. – Т.12 . – № 10. – С. 100– 105.

REFERENCES:

1. Tanaka T., Montanari G. C., Mulhaupt R. Polymer nanocomposites as dielectrics an electrical insulation – Perspectives for processing technologies, material characterization and future applications. IFFF Trans. Dielectr. Electr. Insul. № 11 (2004): 763-784.
2. Camargo P.H.C., Satyanarayana K.G., Wypych F. Nanocomposites: Synthesis, structure, properties and new application opportunities. Mater. Res.№ 12 (2009): 1-39
3. Nelson J.K. Overview of nanodielectrics: Insulating materials of the future. In Processing of the Electrical Insulation Conference and electrical Manufacturing Expo, Nashville, T.N. USA, 22-24 October, 2007, 220-235
4. Plesa I., Notinger P.V., Schogl S., C.Sumereder and Muhr M. Properties of polymer composites used in high voltage Applications. Polymers. № 8 (2016): 173 p.; doi:103390/polym 8050173, 63p
5. Novikov G.K., Fedchishin V.V. The electret effect and electrical relaxation in polyefins crosslinked by ultraviolet radiation of an electric gas barrier discharge. Plastmassa. № 3 (2008): 44-47.
6. Tokarev A.V. Surface modification of products from polymeric materials in a plasma of a barrier discharge. Herald of the KRSU, Physics. V. 12. № 10. (2012): 100-105.

DOI: 10.33243/2518-7139-2019-1-2-117-123