

Межфазная релаксация в волокнистых текстурах на основе полидодеканамида

© А.П. Лучников, А.С. Сигов

Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (Технический университет), Москва, Россия

E-mail: fizika@mail.ru

Методами диэлектрической релаксации и термостимулированных токов исследована электрическая релаксация в композиционных текстурах на основе полидодеканамида, наполненного полиамидными волокнами, в широком диапазоне частот и температур. Установлены механизмы электрической релаксации в области структурного перехода и на межфазных границах в композите.

Работа выполнена при поддержке гранта аналитической ведомственной целевой программы „Развитие научного потенциала высшей школы (2006–2008 гг.)“, подраздел № 2.1.2, и гранта РФФИ № 07-02-12259-офи.

PACS: 77.22.Ch, 77.22.Gm, 61.43.-j, 68.55.am

1. Введение

Полиамидные полимеры в зависимости от молекулярного и кристаллического строения надмолекулярной структуры обладают сегнето-, пьезо- и пьезоэлектрическими свойствами [1–3]. Для повышения пьезо- и пьезоэлектрических характеристик в пленках полиамида создается однонаправленная ориентация молекулярной структуры путем ее вытяжки в нагретом состоянии с последующим охлаждением, т.е. анизотропия надмолекулярной структуры [3]. Аналогичную анизотропию структуры в полиамиде можно создавать путем его наполнения волокнами „родственной“ природы с одноосной „жидкокристаллической молекулярной ориентацией“. В этом случае высоконаполненные композиционные текстуры могут обладать улучшенными функциональными характеристиками.

2. Образы и методика исследования

Исследуемые образцы композиционных текстур выполнялись в виде пластин толщиной 3 мм на основе пластифицированного аморфно-кристаллического полидодеканамида (ПДА) и тонких ориентированных полиамидных волокон (ПВ) диаметром 20–40 мкм. Наполнение композита проводилось в соотношении компонента ПДА/ПВ: 0/100, 5/95, 10/90, 15/85, 20/80, 50/50, 85/15, 100/0 vol.% при однонаправленной ориентации ПВ вдоль плоскости образца.

Диэлектрические измерения тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ и диэлектрической проницаемости ϵ проводились на частотах 1, 5, 10, 50 кГц в диапазоне температур 20–200 °С при нагревании образцов в ячейке со скоростью $\sim 3^\circ\text{C}/\text{min}$. Спектры термостимулированного тока (ТСТ) измерялись для образцов, поляризованных в постоянном электрическом поле $E_p = 0.8\text{--}1.5\text{ MV}/\text{m}$ при температуре поляризации $T_p(100\text{--}180^\circ\text{C})$ в течение времени $t_p = 20\text{--}30\text{ min}$. Скорость нагревания образцов составляла $\sim 3^\circ\text{C}/\text{min}$.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 и 2 представлены основные экспериментальные результаты диэлектрических измерений полученных композитов на основе полидодеканамида в области температур от комнатной до 200 °С. Из рис. 1, 2 видно, что с увеличением концентрации C_{PDA} в композите его диэлектрические потери увеличиваются во всем температурном диапазоне (20–200 °С). На температурной зависимости проявляются характерные максимумы тангенса диэлектрических потерь $\text{tg } \delta_m$ в трех областях температур: 53–70, 105–117 и 130–137 °С. В первой области температур 53–70 °С проявляется $\text{tg } \delta_m$ в области дисперсии ϵ за счет дипольно-сегментальной подвижности молекул (α -процесс) основного звена аморфной фазы вблизи температуры стеклования $\sim 35\text{--}45^\circ\text{C}$ полиами-

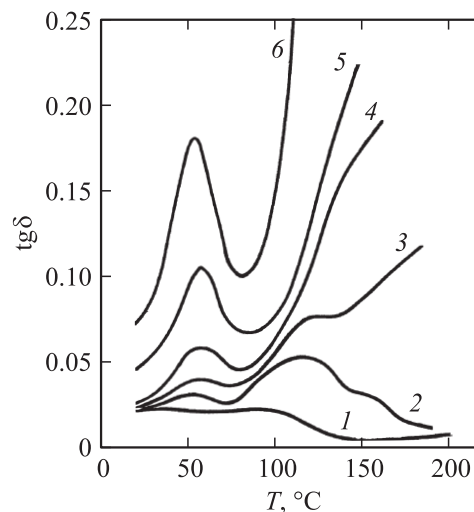


Рис. 1. Зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ композиционных текстур ПДА/ПВ от температуры на частоте 5 кГц при содержании аморфно-кристаллического полидодеканамида $C_{\text{PDA}} = 0$ (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4), 50 (5) и 100 vol.% (6).

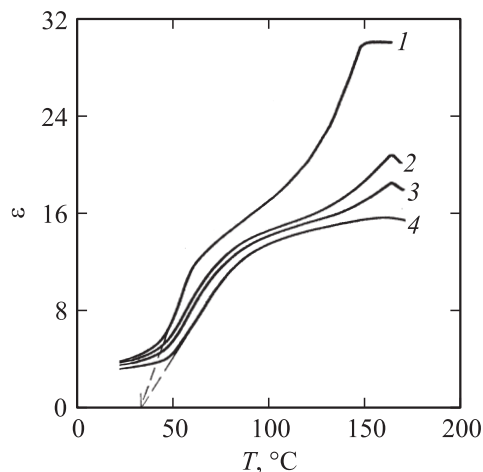


Рис. 2. Зависимости диэлектрической проницаемости ϵ композиционных текстур от температуры при концентрации аморфной фазы в образце $C_{\text{PDA}} = 85 \text{ vol.}\%$ на частотах 1 (1), 5 (2), 10 (3) и 5 kHz (4).

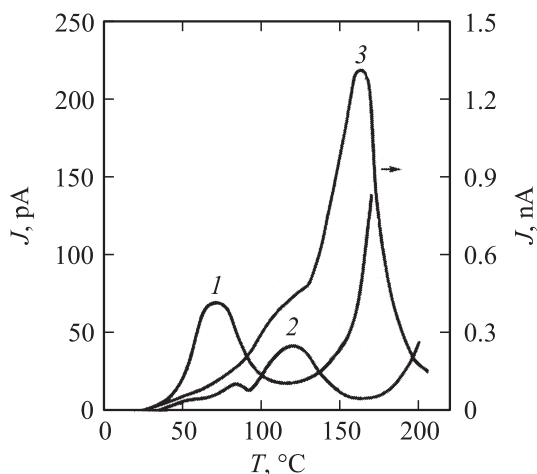


Рис. 3. Спектры ТСТ термодеполяризации образцов композиционных текстур ПДА/ПВ при содержании аморфно-кристаллического полидодеканамида $C_{\text{PDA}}, \text{vol.}\%$: 1 — 20, 2 — 5, 3 — 0. Режим поляризации образцов — T_p (°C), E_p (MV/m) и t_p (min): 1 — 100, 1.0 и 20; 2 — 120, 0.8 и 20; 3 — 180, 1.5 и 3.0.

да [1,3], причем значение $\text{tg } \delta_m$ растет пропорционально содержанию ПДА в композите. С увеличением частоты электрического поля релаксационный пик $\text{tg } \delta_m$ увеличивается и смещается в сторону высоких температур, а крутизна изменения ϵ в области дисперсии уменьшается. Наблюдаемый фазовый переход при 45–80°C типичен для полярных полимеров и соответствует диффузионному сегнетоэлектрическому фазовому переходу в области стеклования ПДА [1]. Энергия активации этого релаксационного процесса, определенная по смещению пика $\text{tg } \delta_m$ от частоты электрического поля в области 53–70°C, составляют $\sim 0.92 \text{ eV}$.

Как видно из рис. 1, повышение содержания C_{PDA} в композите приводит к сильному росту диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ в области температур, превышающих $\sim 90^\circ$ из-за увеличения электрической проводимости ионного характера в аморфной области ПДА. При высоком наполнении композита полиамидными волокнами $C_{\text{PF}} \sim 85\text{--}100 \text{ vol.}\%$ проявляются второй и третий типы релаксационных процессов (кривая 2 на рис. 1) с максимумом диэлектрических потерь $\text{tg } \delta_m$ в областях температур 105–107 и $\sim 130\text{--}137^\circ\text{C}$ соответственно. Второй максимум проявляется на более низкой частоте 5.0 kHz и определяется миграционной поляризацией в межфазных аморфных участках ПДА при переносе ионов к межфазной границе. Третий максимум проявляется явно на повышенных частотах 50 kHz и, вероятно, определяется релаксационными процессами сильного межмолекулярного взаимодействия на межфазной границе ПДА–ПВ.

Спектры $J = f(T)$ термостимулированного тока J содержат три характерных максимума (рис. 3), расположение которых по шкале температуры T существенно зависит как от содержания аморфной фазы ПДВ в композите, так и от режима его поляризации. Основные максимумы ТСТ образцов располагаются в областях температур 53–86 и 113–122°C, которые соответствуют механизмам релаксационных процессов, проявляющихся в композите при воздействии переменного электрического поля согласно расположению максимумов $\text{tg } \delta_m$ диэлектрических потерь (рис. 1) в областях температур 53–70 и 105–117°C. В этой связи можно считать, что первый максимум ТСТ проявляет α -процесс дипольной поляризации, но располагается несколько выше по шкале температур (при 72–85°C), чем максимум $\text{tg } \delta_m$ в диэлектрическом спектре потерь (рис. 1). Поляризация композиционных текстур в сильном электрическом поле (кривые 2 и 3 на рис. 3) проявляет второй релаксационный процесс при 115–122°C, обусловленный миграционной ионной поляризацией при создании новых областей упорядоченности в аморфной фазе ПДА. Особо следует отметить новый высокотемпературный релаксационный процесс с максимумом тока ТСТ в области температур $\sim 156\text{--}164^\circ\text{C}$, который можно связать с накоплением заряда в ловушках на межфазной границе ПДА–ПВ, т.е. высокостабильного электретного гетерозаряда.

Энергия активации релаксационных процессов термодеполяризации ПДА, определяемая по начальному подъему тока пика ТСТ первого максимума $T_{m1} = 72^\circ\text{C}$, имеет значение $\sim 0.94 \text{ eV}$ и соответствует энергии активации на переменном токе ($\sim 0.92 \text{ eV}$) для структурной дипольно-сегментальной поляризации в ПДА. Процесс миграционной поляризации ионного типа, протекающий в аморфной области ПДА при температурах $\sim 113\text{--}122^\circ\text{C}$, составляет $\sim 1.6 \text{ eV}$. Глубина ловушек захвата заряда на межфазной границе ПДА–ПВ имеет наибольшее значение $\sim 2.3 \text{ eV}$, что обеспечивает высокую стабильность электретного состояния в термополяризованном композите. Поляризация композиционных

текстур с малым содержанием ПДА (менее 1–3 vol.%) в сильном электрическом поле E_p и при предельных температурах $T_p = 175–180^\circ\text{C}$ формирует на межфазных границах ПДА–ПВ в композите стабильный электретный заряд высокой плотности.

4. Заключение

В композиционных текстурах на основе полидодеканамида, наполненного ориентированными полиамидными волокнами, установлены механизмы электрической релаксации в области стеклования полидодеканамида и электретного состояния, обусловленного дипольной и миграционной поляризацией в аморфно-кристаллических областях и зарядом, локализованным на межфазной границе с волокнами.

Список литературы

- [1] Г.А. Лушейкин. Полимерные пьезоэлектрики. Химия, М. (1990). 176 с.
- [2] J.W. Lee, Y. Takase, B.A. Newman, J.I. Scheinbein. J. Polymer Sci. B: Polymer Phys. **29**, 273 (1991).
- [3] P. Frubing, F. Kremmer, W. Neumann, R. Gerhald-Multhaupt. IEEE Trans. Dielectrics Electrical Insulation **11**, 2, 271 (2004).