

АБСОРБЦИОННЫЕ И НИЗКОЧАСТОТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИИМИДОВ С РАЗНОЙ ЖЕСТКОСТЬЮ МОЛЕКУЛ

¹Павлов А.А.*, ¹Борисова М.Э., ^{1,2}Камалов А.М., ¹Кызыюров С.А., ²Диденко А.Л.

¹Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

²Институт высокомолекулярных соединений РАН

*pavlov.aa.hv@mail.ru

В данной работе изучены абсорбционные характеристики полиимидов ДФ-Б, ДФ-пФ, ДФО-ДАДФЭ, Р-СОД, обладающих разной жесткостью молекул, в интервале температур 25–175 °С. Получены зависимости удельной проводимости от температуры, рассчитаны коэффициенты абсорбции и частотные характеристики $\varepsilon'(\omega)$, $\varepsilon''(\omega)$ в области 10^{-1} – 10^{-3} Гц. Экспериментальные данные дают основание полагать, что накопление заряда в пленках обусловлено поляризацией Максвелла–Вагнера. Взаимосвязь между жесткостью молекул полиимидов и их электрическими и диэлектрическими характеристиками не установлена.

Ключевые слова: диэлектрическая проницаемость, схема замещения, проводимость, полиимид, фактор диэлектрических потерь.

ABSORPTION AND LOW-FREQUENCY PROPERTIES OF POLYIMIDES WITH DIFFERENT MOLECULAR RIGIDITY

¹Pavlov A.A., ¹Borisova M.E., ^{1,2}Kamalov A.M., ¹Kyzyurov S.A., ²Didenko A.L.

¹Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

²Institute of macromolecular compounds RAS

This work focuses on the absorption characteristics of polyimides with different molecular rigidity in the temperature range of 25–175 °C. The temperature dependences of conductivity were obtained, the absorption coefficients, dielectric characteristics $\varepsilon'(\omega)$, $\varepsilon''(\omega)$ in the range of 10^{-1} – 10^{-3} Hz were calculated. Experimental data suggest that charge accumulation in the films is caused by Maxwell-Wagner polarization. The dependency between the polyimide rigidity and electrical and dielectric characteristics was not found.

Keywords: dielectric permittivity, equivalent circuit, conductivity, polyimide, dielectric loss factor.

Введение

Полиимид (ПИ) находит широкое применение в изоляционной технике, в авиационной и космической отраслях. В последние годы полиимид используется в области биологии при определении оптимальных условий выращивания клеток [1]. С учетом высокой стоимости и повышенной гигроскопичности этого материала, в настоящее время уделяется большое внимание термопластичным полиимидам, изучению электрофизических свойств этих материалов. Целью данной работы является установление взаимосвязи между жесткостью макромолекул и абсорбционными характеристиками полиимидов.

Материалы и методы

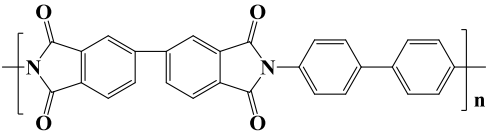
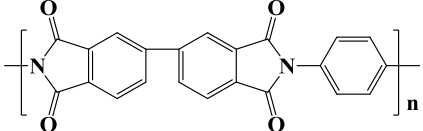
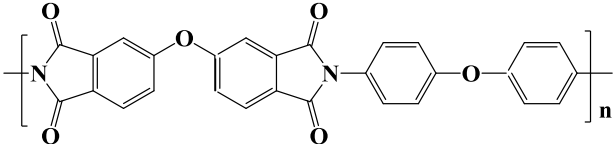
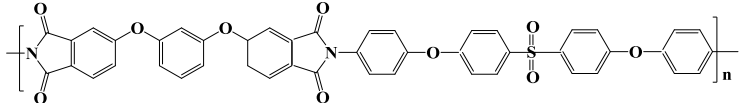
Исследуемые образцы пленок полиимида

Полиимидные пленки были получены лабораторией ИВС РАН «Синтез высокотермостойких полимеров». Растворы полиамидкислоты (ПАК) получались поликонденсацией смеси диангида и диамина в растворителе диметилацетамиде (ДМАА). Полиимидные пленки толщиной ~60 мкм получены поливом на стекле 10–20 %-ного раствора ПАК с последующей его сушкой при 60 °С в течение суток. Термическую циклизацию полученных таким образом пленок ПАК для перевода их в полиимид проводили на стекле в режиме ступенчатого прогрева при температурах 100 °С, 200 °С, 300 °С в течение 1 часа и 360 °С – 15 минут. Жесткоцепную пленку ДФ-пФ прогревали до 450 °С для достижения полной имидизации.

В табл. 1 приведены формулы и параметры исследуемых ПИ.

Таблица 1

Сведения об исследуемых материалах

ПИ	Формула	$T_g, ^\circ\text{C}$	Сегмент Куна [2], Å
ДФ-Б		>450	148
ДФ-пФ		340	120
ДФО-ДАДФЭ		250	38
Р-СОД		220	20

Измерение токов зарядки

Для измерения токов зарядки образцов применялась установка, состоящая из двухэлектродной ячейки, термошкафа и пикоамперметра А2-4 [3]. Пленки предварительно прогревались при 200 °С в течение 30 мин. Показания амперметра регистрировались в течение 10 минут после подачи постоянного напряжения 10 В на электроды. Измерения проводились в изотермическом режиме при температурах от 25 до 175 °С.

Расчет абсорбционных характеристик на основе эквивалентной схемы Фойгта

Используя зависимость $I_{зар}(t)$, можно рассчитать всю совокупность абсорбционных характеристик: коэффициент абсорбции k_a , напряжение саморазряда $U_c(t)$ и восстановленное напряжение $U_g(t)$ [3].

Анализ кривой тока зарядки производится на основе эквивалентной схемы Фойгта, приведенной на рис. 1. Схема описывает модель диэлектрика с набором поляризационных составляющих.

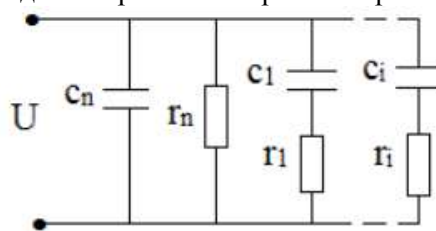


Рис. 1. Эквивалентная схема Фойгта

Полученные кривые токов зарядки описываются суммой двух экспонент. С учетом такого описания, были определены параметры эквивалентной схемы Фойгта. Выбранная схема содержит 6 элементов: безинерционные составляющие c_n , r_n и релаксационные – c_1 , c_2 и r_1 , r_2 . Ниже приведены формулы для расчета параметров схемы (1, 2).

$$I_{зар}^{\phi}(t) - I_{сквоз}^{\phi} = I_{сквоз}^{\phi} \sum_{i=1}^{n-1} \frac{r_n}{r_i} \exp\left(-\frac{t}{\theta_i}\right), \quad (1)$$

$$I_{сквоз}^{\phi} = \frac{U}{r_n}; c_n = \frac{\epsilon_0 \epsilon_m S}{h}; \theta_n = c_n r_n; c_i = \frac{\theta_i}{r_i}; r_i = \frac{\theta_i}{c_i}. \quad (2)$$

Коэффициент абсорбции k_a , который рассчитывается согласно выражениям 3, является технической характеристикой, позволяющей определять степень старения изоляции или скорректировать выбор материала в зависимости от условий эксплуатации.

$$Q_a(t) = \int_0^{\infty} I_{\text{раз}}(t) dt; c_a = \frac{Q}{U}; k_a = \frac{c_a}{c_a + c_n}. \quad (3)$$

Частотные характеристики ϵ' , ϵ'' рассчитываются по формулам 4 и 5.

$$\epsilon'(\omega) = \frac{c_n}{c_0} + \frac{c_1}{c_0(1 + \omega^2\theta_1^2)} + \frac{c_2}{c_0(1 + \omega^2\theta_2^2)}, \quad (4)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{1}{r_n\omega c_0} + \frac{\omega^2\theta_1^2}{r_1\omega c_0(1 + \omega^2\theta_1^2)} + \frac{\omega^2\theta_2^2}{r_2\omega c_0(1 + \omega^2\theta_2^2)}. \quad (5)$$

Результаты и обсуждение

Проводимость пленок полиимида

На рис. 2 приведены зависимости удельной проводимости от температуры исследуемых образцов, рассчитанные из $I_{\text{зар}}(t)$ [4].

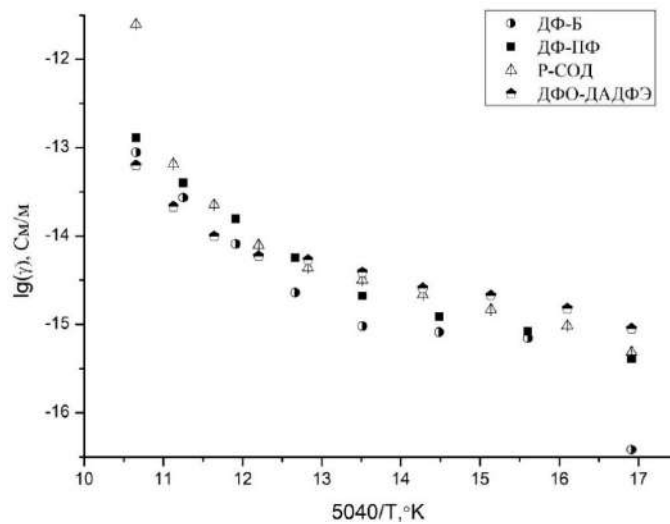


Рис. 2. Зависимости удельной проводимости ПИ от температуры

Установлено, что у всех исследуемых материалов температурные зависимости проводимости в области ниже температуры стеклования имеют криволинейный характер. С учетом характера полученных зависимостей, их можно аппроксимировать двумя прямолинейными отрезками, по наклону которых определяются значения энергии активации W (табл. 2). Из табл. видно, что в области относительно низких температур (<130 °С) значения W_1 близки и составляют 0,18–0,23 эВ. Выше ~ 130 °С возрастает интенсивность активационных процессов, значения W_2 в этой области температур составляют 0,66–0,82 эВ.

Таблица 2

Энергии активации ПИ

Материал; W	ДФ-Б	ДФ-пФ	ДФО-ДАДФЭ	Р-СОД
W_1 , эВ	0,18	0,21	0,19	0,23
W_2 , эВ	0,82	0,69	0,66	0,70

Криволинейный характер зависимости удельной проводимости от температуры отличается от данных, приведенных в литературе для значительного числа полимеров [5]. Из данных на рис. 2 и в табл. 2 можно сделать вывод, что взаимосвязь между жесткостью макромолекул и проводимостью данных материалов в области температур ниже температуры стеклования не установлена.

Абсорбционные характеристики пленок полиимида

В табл. 3 приведены рассчитанные параметры схем замещения Фойгта для ДФ-Б. Аналогичные данные получены для остальных образцов.

Параметры схемы замещения Фойгта для ДФ-Б

Температура Параметры схемы	25	50	75	100	125	150	175
c_1 , пФ	2,69	9,86	5,78	7,50	15,97	29,35	10,76
c_2 , пФ	1,77	3,08	2,91	2,53	6,79	6,51	13,39
r_1 , 10^{12} Ом	87	37	33	26	32	14	14
r_2 , 10^{12} Ом	14	12	9,9	7,4	7,4	2,9	1,4
r_n , 10^{17} Ом	7,1	5,3	9,2	4,7	2,5	0,8	0,2

Из зависимостей тока от времени рассчитывались коэффициенты абсорбции (рис. 3).

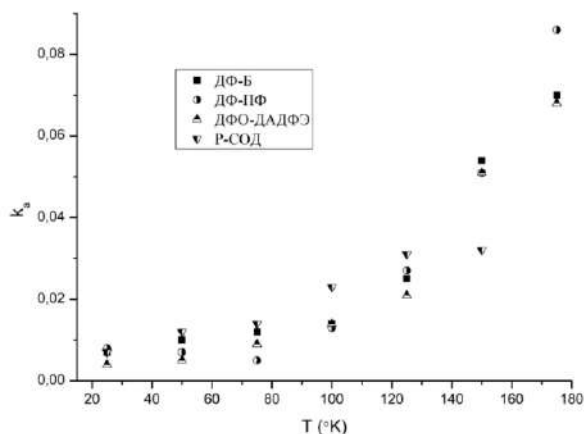


Рис. 3. Зависимости коэффициента абсорбции от температуры

Полученные значения коэффициентов абсорбции увеличиваются с ростом температуры, причем зависимость k_a от T носит нелинейный характер. Значения k_a , полученные для всех исследуемых образцов, отличаются незначительно.

Символическим методом были рассчитаны частотные характеристики $\epsilon'(\omega)$, $\epsilon''(\omega)$ в области 10^{-1} – 10^{-3} Гц. Зависимости приведены на рис. 4 и 5, соответственно.

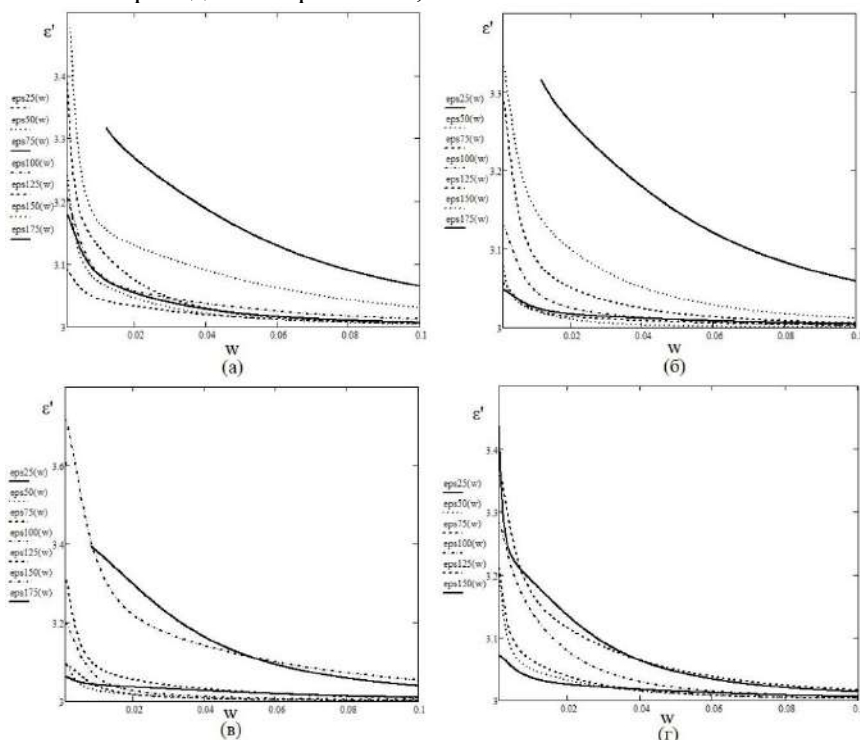


Рис. 4. Зависимости $\epsilon'(\omega)$ ДФ-Б (а), ДФ-пФ (б), ДФО-ДАДФЭ (в), Р-СОД (г) в температурном диапазоне 25–175 °С

Зависимость $\epsilon''(\omega)$ описывается спадающими кривыми. С увеличением температуры величина ϵ'' возрастает, причем область дисперсии ϵ'' смещается в сторону более высоких частот.

Величина $\epsilon''(\omega)$ в интервале частот 10^{-1} – 10^{-3} Гц описывается кривой с максимумом, что соответствует области дисперсии ϵ' . Такой характер зависимостей $\epsilon'(\omega)$, $\epsilon''(\omega)$ характерен для релаксационной поляризации, при которой максимум фактора потерь смещается в область более высоких частот с ростом температуры [4].

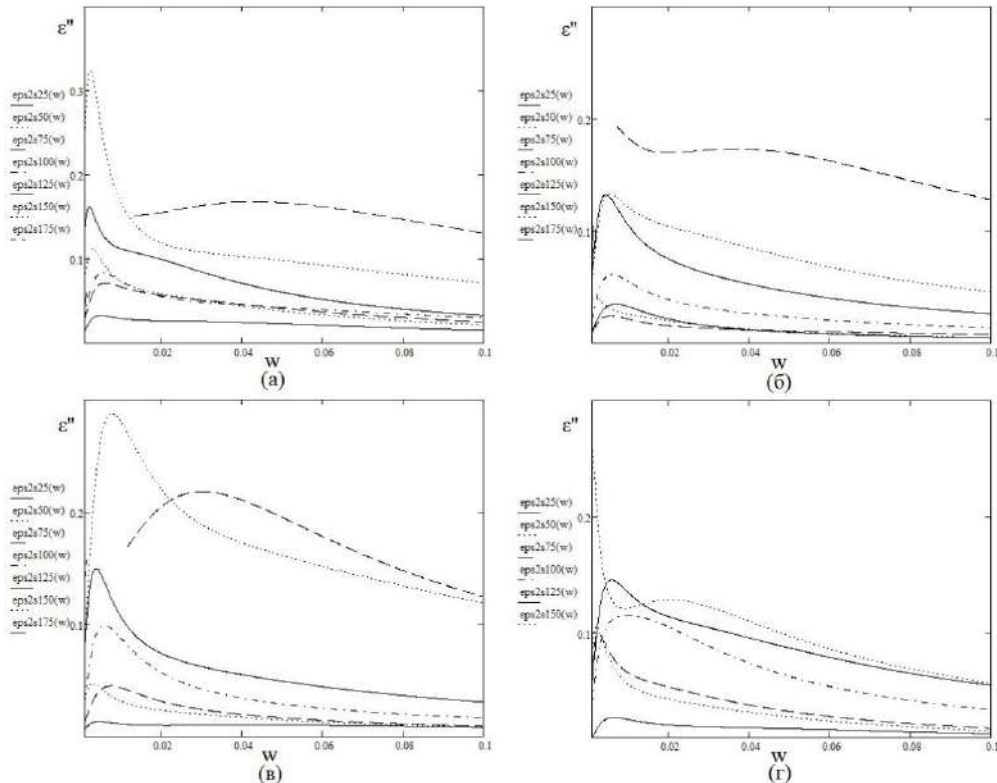


Рис. 5. Зависимости $\epsilon''(\omega)$ ДФ-Б (а), ДФ-пФ (б), ДФО-ДАДФЭ (в), Р-СОД (г) в температурном диапазоне 25–175 °С

Для определения природы процессов, происходящих в диэлектрике, необходимо установить механизм поляризации. Информацию об этом можно получить измеряя знак заряда, накопленного в диэлектрике. Природа и знак заряда определялись методом компенсации [6]. Для сохранения заряда в образце отрыв электрода проводился при наличии напряжения на электродах. Было установлено, что в образце при напряженности 10^5 В/м накапливался гомозаряд, что свидетельствует о том, что рассчитанные диэлектрические характеристики обусловлены поляризацией Максвелла-Вагнера при повышенной проводимости приповерхностного слоя, что характерно для полимерных пленок [7]. Повышенная проводимость обусловлена технологией производства материала, окислением поверхности диэлектрика и изменением его надмолекулярной структуры [8].

Выводы

В данной работе изучены абсорбционные характеристики полиимидов ДФ-Б, ДФ-пФ, ДФО-ДАДФЭ, Р-СОД, обладающих разной жесткостью молекул, в интервале температур 25–175 °С. Напряженность поля в образцах составляла 10^5 В/м. Получены зависимости γ от температуры и рассчитаны коэффициенты абсорбции, частотные характеристики $\epsilon'(\omega)$, $\epsilon''(\omega)$ в области 10^{-1} – 10^{-3} Гц.

Установлено, что в области температур меньше T_g величины удельной проводимости от температуры практически совпадают. Коэффициенты абсорбции для всех материалов отличаются незначительно. Полученные зависимости $\epsilon'(\omega)$, $\epsilon''(\omega)$ характерны для релаксационной поляризации в полимерных диэлектриках. Экспериментальные данные дают основание полагать, что накопление заряда в пленках обусловлено поляризацией Максвелла-Вагнера.

Взаимосвязь между жесткостью молекул полиимидов и их электрическими и диэлектрическими характеристиками не установлена.

Благодарность

Исследование профинансировано Министерством науки и высшего образования РФ в рамках Программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» (соглашение 075-15-2023-380 от 20 февраля 2023 г.).

Библиография

1. Kamalov A., Smirnova N., Kolbe K. et al. Activation of R-BAPB polyimide with cold plasma dielectric barrier discharge for improvement of cell-material interaction // *Journal of Applied Polymer Science*. 2022. V. 139, N 42. P. 1–9.
2. Назарычев В.М. Полноатомное компьютерное моделирование термопластичных полиимидов с варьируемой структурой диаминовых фрагментов: дисс. канд. физ.-мат. наук. СПб., 2015. 147 с.
3. Борисова М.Э., Галюков О.В., Цацынкин П.В. Физика диэлектрических материалов. Электроперенос и накопление заряда в диэлектриках. СПб.: СПбГПУ, 2004. 106 с.
4. Борисова М.Э., Койков С.Н. Физика диэлектриков. Л.: ЛГУ, 1979. 240 с.
5. Поплавко Ю.М., Переверзева Л.П., Раевский И.П. Физика активных диэлектриков. Ростов-на-Дону: ЮФУ, 2009. 480 с.
6. Pavlov A., Borisova M., Kamalov A. et al. The effect of hydroxyapatite on the electrical properties of a polylactide-based composite // *Proceedings of 2020 IEEE ECon Rus*. 2020. P. 1042–1044.
7. Борисова М.Э. Физика диэлектриков. Физические основы активных диэлектриков. СПб.: СПбПУ, 2014. 120 с.
8. Журков С.Н., Ветегрень В.И., Новак И.И., Кашинцева К.Н. Изучение механически напряженных связей в полимерах методом инфракрасной спектроскопии // *Докл. АН. СССР. ЖЗ*. 1976. Т. 176. С. 623–626.