

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЁНОК СОПОЛИАМИДА С УГЛЕРОДНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

© 2016 г. В.Т. АВАНЕСЯН, Ж.А. САЛЬНИКОВА, П.В. ПОПРЯДУХИН\*

Российский государственный педагогический университет  
им. А.И. Герцена, г. Санкт-Петербург,

\*Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого  
e-mail: avanesyan@mail.ru

Полиамиды с различными добавками широко используются в условиях повышенных температур в качестве диэлектрических материалов. Основные физико-механические и электрофизические свойства полиамидов определяются наличием в макромолекулах амидных групп (CONH), соединенных между собой прочными водородными связями. Дальнейшее улучшение эксплуатационных свойств полиамидов может быть обусловлено использованием сополиамидов и применением различного типа наполнителей в них. В частности, углеродные добавки позволяют снизить удельное сопротивление материала при сохранении свойств электростатической безопасности.

В настоящей работе приведены результаты исследования диэлектрических свойств сополиамида СПА-3, включающего полиамиды ПА-6 и ПА-66 (рис. 1) в равных долях и наполненного углеродом неупорядоченным образом. Полимерный материал СПА-3 является статистическим сополиамидом, в котором мономерные звенья ПА-6 и ПА-66 расположены в молекуле СПА-3 случайным образом.

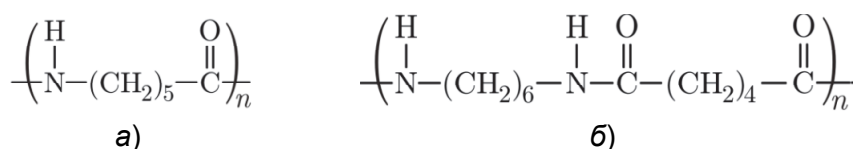


Рис. 1. Структурные формулы мономерных звеньев полиамидов: а) ПА-6; б) ПА-66.

Образцы были получены в Институте высокомолекулярных соединений РАН методом нанесения 20 мас.% раствора, включающего приведенные выше компоненты через щелевую фильеру на стеклянную подложку, с последующей сушкой при 293 К и представляли собой плёнку, толщиной 50 мкм. Измерительной ячейкой являлся плоский конденсатор с прижимными металлическими электродами. Для определения диэлектрических параметров на фиксированных частотах 0,4, 4 и 50 кГц использовался измеритель иммитанса LCR-819. Нагрев образцов в интервале температур 270 – 420 К осуществлялся в муфельной электропечи Naberthern с программным управлением.

На рис. 2 представлены температурные характеристики диэлектрической проницаемости  $\epsilon'(T)$  при различных частотах измерения. На графике можно выделить три области температур с различным характером частотной дисперсии  $\epsilon'$ , что соответствует различным состояниям полимера. В первой из них, при  $T = 270 - 350$  К, дисперсия  $\epsilon'$  незначительна, что соответствует стеклообразному состоянию образца. Во второй – при  $T = 350 - 390$  К, наблюдается усиление дисперсии  $\epsilon'$ , что соответствует высокоэластичному состоянию полимера и при  $T = 390 - 420$  К наблюдается еще более резко возрастающий характер функции  $\epsilon'(f)$ . В исследуемом интервале температур в результате плавления кристаллических образований образец переходит в аморфную фазу. С увеличением температуры время установления дипольной ориентационной поляриза-

ции уменьшается и, таким образом, усиливается дисперсия диэлектрической проницаемости. Одновременно с увеличением частоты приложенного к образцу электрического поля наблюдается уменьшение значений  $\epsilon'$ , характерное для полярных полимеров.

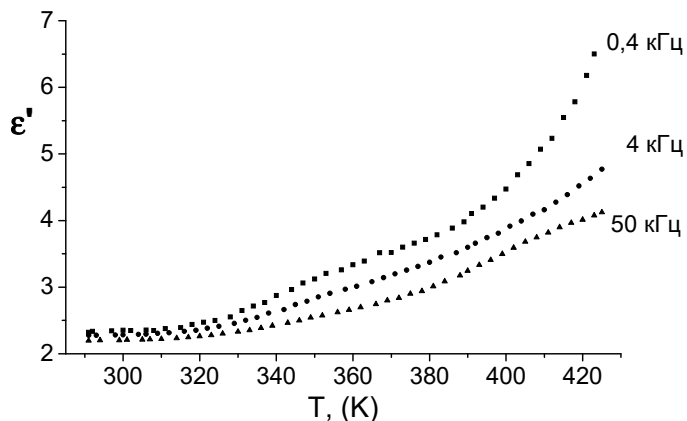


Рис.2. Зависимость  $\epsilon'$  (T) .

терь, отвечающих  $\beta$  – процессу. Основными типами релаксаторов в исследуемом образце, вероятно, следует считать амидные и метиленовые группы, обладающие собственными дипольными моментами  $\mu$ . Для амидной группы он равен суммарному дипольному моменту образующих её ковалентных связей C=O ( $\mu = 2,7$  Д) и N–H ( $\mu = 1,7$  Д).

До температур порядка 353 К амидная группа находится в плоской транс-конформации, ковалентные связи лежат в одной плоскости и противоположно направлены, соответственно её суммарный дипольный момент  $\mu = 1$  Д. Под действием электрического поля амидная группа поворачивается как единое целое, при этом внешнее поле стремится повернуть все амидные группы основной цепи макромолекулы, причём сила этого воздействия зависит от угла между вектором дипольного момента каждой амидной группы и направлением поля.

Межмолекулярные взаимодействия и водородные связи препятствуют таким поворотам, следовательно, диэлектрические свойства зависят от длины цепи и количества водородных связей на единицу длины, которых у полиамида ПА-66 больше, чем у ПА-6. При  $T \sim 353$  К образец переходит из стеклообразного в высокоэластичное состояние, при этом происходит разрушение водородных связей, и усиливается отклонение конфигурации амидной группы от плоской транс-конформации из-за теплового движения макромолекулы, что приводит к хаотическим деформациям валентных углов и связей амидных групп [1]. При более высоких температурах дипольный момент амидной группы, возможно, постепенно разделяется на дипольные моменты отдельных связей, которые начинают перемещаться независимо друг от друга: связь C=O осуществляет цис- и транс-конформационные перевороты, а в связи N–H усиливается вращение атома водорода из-за ослабления водородных связей. Таким образом, при высоких температурах дипольный момент амидной группы  $\mu > 1$  Д и её диэлектрические свойства будут определяться свойствами C=O и N–H по отдельности.

Дипольный момент метиленовой группы  $\text{CH}_2$  образован дипольными моментами ковалентных связей C–H ( $\mu = 0,4$  Д) с валентным углом между ними  $136^\circ$  и равен

На рис. 3 представлена температурная характеристика фактора диэлектрических потерь  $\epsilon''$  при различных частотах измерения. На зависимости  $\epsilon''(T)$  наблюдаются локальные максимумы, положение которых смещается в сторону высоких температур при увеличении частоты электрического поля, что соответствует теории релаксационного процесса дипольно-ориентационной поляризации. Так как наблюдаемые пики достаточно широкие, можно сделать вывод о присутствии дипольно-групповых потерь,

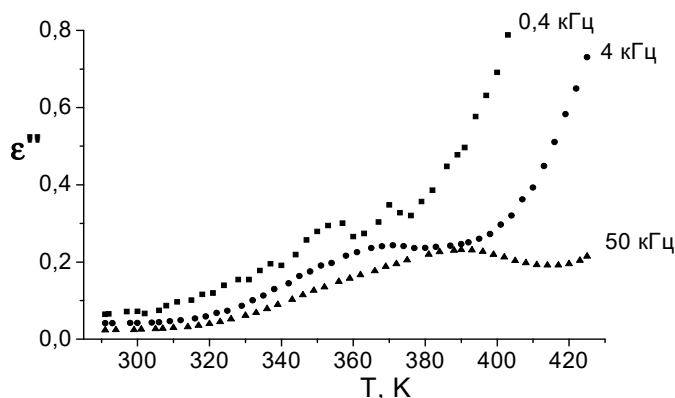


Рис.3. Зависимость  $\epsilon''$  (T) .

$\mu_{\text{CH}_2}=0,3$  Д. Суммарный дипольный момент группы  $(\text{CH}_2)_{4-6}$  равен векторной сумме дипольных моментов метиленовых групп и зависит от валентных углов между ними. Метиленовые группы  $(\text{CH}_2)_{4-6}$  при этом вращаются по типу вращения «коленчатого вала» [2]. Таким образом, метиленовые группы  $(\text{CH}_2)_{4-6}$  являются, аналогично амидным группам, основными типами релаксаторов. При увеличении температуры возрастают хаотические деформации валентных углов внутри групп  $(\text{CH}_2)_{4-6}$ , что приводит к изменению общего дипольного момента сегмента макромолекулы и определяет диэлектрические характеристики исследуемого образца. Так как это вращение происходит и при температурах ниже температуры стеклования, то оно представляет собой  $\beta$  – процесс. Поскольку СПА-3 является гибкоцепным кристаллизующимся термопластом, то в нём могут проявляться и потери, связанные с движением отдельных сегментов макромолекул в этих областях [3]. Таким образом, в отдельных областях образца возможно взаимное наложение  $\alpha$  и  $\beta$  – процессов.

Энергия активации процесса дипольной поляризации  $E_a$  может быть определена из соотношения, определяющего время релаксации  $\tau$ .

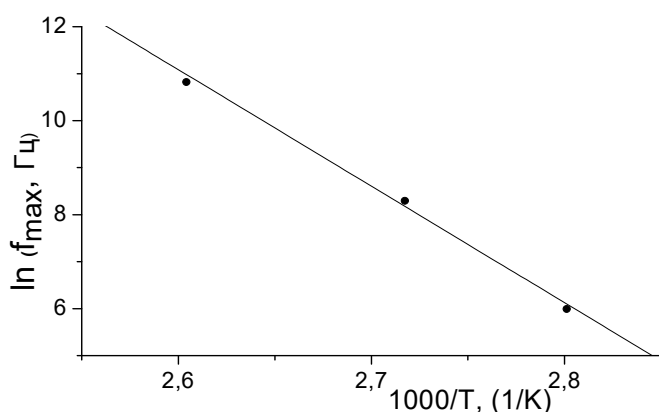


Рис.4. Зависимость  $\ln(f_{\max})$  ( $1000/T$ ) .

$$\tau = \tau_0 e^{(E_a/kT)}, \quad (1)$$

где  $\tau_0$  – период колебания диполей вблизи положения равновесия,  $T$  – температура диэлектрика,  $k$  – константа Больцмана. При этом справедливо выражение, связывающее  $\tau$  с частотой  $f_{\max}$ , соответствующей максимуму  $\epsilon''$  при данной температуре:

$$2\pi f_{\max} \tau = 1 \quad (2)$$

Угол наклона прямой  $\ln(f_{\max})$  от обратной температуры (рис. 4) позволяет определить энергию активации, значение которой составило  $E_a = 2,1$  (эВ). Приведенная зависимость доказывает факт протекания в данной области температур  $\beta$  – процесса, то есть участия в дипольно-групповой поляризации отдельных полярных групп: амидных и метиленовых.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-33-00003.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. – Л.: Наука, 1986, 380 с.
2. Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров. – М.: Физматлит, 2008, 368 с.
3. Аванесян В.Т., Сальникова Ж.А. Особенности структуры и поляризационные свойства полиамидных соединений // Наука сегодня: факты, тенденции, прогнозы / Материалы Международной НПК, 2016 г. Вологда, ч. 1., с. 6-7.