

ЛИТЕРАТУРА

1. Тормозные устройства / М. П. Александров, А. Г. Лысяков и др. – М.: Машиностроение, 1985. – 312 с.
2. Яуре А. Г., Певзнер Е. М. Крановый электропривод: Справ. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 344 с.
3. Молчанов Ю. М. Электродвигатели со встроенным электромагнитным тормозом. – М.: Информэлектро, 1969. – 61 с.
4. Гусельников Э. М., Цукерман Б. С. Самотормозящиеся электродвигатели. – М.: Энергия, 1971. – 96 с.
5. S E I M E C Catalogue 2. – Via Archimede, 115 (Italia) – <http://www.seimecmotori.it> – 2002.
6. Karl E. Brinkmann GmbH. Combistop KEB (Italia). – www.keb.de – 2000. – № 2.
7. Karl E. Brinkmann GmbH. Combinorm KEB (Italia). – www.keb.de – 2000. – № 8.
8. Выбор схемы форсировки электромагнита для тормозных электродвигателей / В. С. Гринберг, Э. М. Гусельников, В. В. Соленков и др. // Конструирование и надежность электрических машин. – Томск, 1978. – С. 17–21.
9. Клименко Б. В. Форсированные электромагнитные системы. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 160 с.

Представлена кафедрой ТОЭ

Поступила 18.12.2003

УДК 621.315:621.317

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИИМИДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНОМ

ЯН СУБОЧ, АРЛЕН ВОЛОЖИН

Щецинский политехнический институт (Польша)

Полиимиды (ПИ) применяют в качестве электроизоляционных материалов в электротехнической, электронной, авиационной и космической промышленности с весьма жесткими условиями эксплуатации, особенно температурными (до 400 °С) [1]. Их электрические свойства – высокое сопротивление $\rho_v \approx 10^{15}$ Ом, напряжение пробоя $E \approx 300$ МВ/м, диэлектрическая проницаемость $\epsilon_r \approx 3,5$ – открывают потенциальные возможности использования их в новых областях применения, например в качестве электретных материалов [2]. В этой связи весьма актуально тщательное исследование механизмов проводимости, поляризации и накопления пространственного заряда в этих материалах. В [3, 4] представлен анализ явлений диэлектрической релаксации и электропроводности полиимида типа ПМ-1.

В настоящее время в различных исследовательских центрах ведутся интенсивные работы по модификации ПИ с целью расширения диапазона их применения и упрощения технологии производства. В данном сообщении представлены результаты исследования влияния добавок мелкодисперсного фуллерена в ПИ на процессы диэлектрической релаксации полученных пленочных материалов.

Для исследования были использованы несколько типов полиимидов, отличающихся химическим строением и количеством введенного модификатора. Различия в химическом строении ПИ показаны на рис. 1. В качестве исходного материала были использованы пленки из полиимидов типа ПМ-1 (P1), Upilex (P2) и ПМ-1, модифицированных различным количеством фуллерена P3 (0,1 вес. %), P4 (1,0 вес. %), P5 (2,0 вес. %).

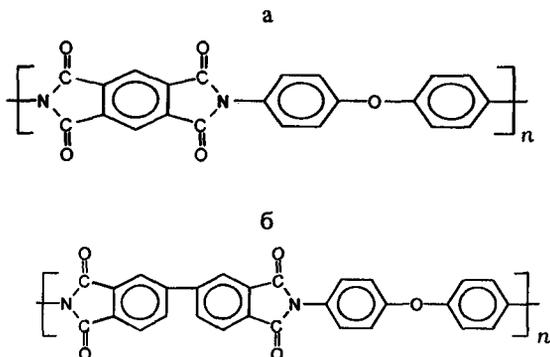


Рис. 1. Химическое строение: а – ПМ-1; б – полиимида типа Upilex

Измерения частотных зависимостей коэффициентов диэлектрических потерь $\tan\delta$ и относительной диэлектрической проницаемости ϵ_r , выполнены в диапазоне температур 160...380 К при частоте 100...1 МГц. Для измерения использовали мост RLC HP 4284A, для анализа полученных данных – программы ORIGIN v.6.1 и WinFit v.2.9 фирмы Novocontrol.

Частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(\omega)$ аппроксимированы по зависимости Гаврильяка – Негами в виде [4]

$$\epsilon^*(\omega) = \sum_{K=1}^2 \left(\frac{\Delta\epsilon_K}{(1 + (j\omega\tau_K)^{\alpha_K})^{\beta_K}} + \epsilon_{\infty K} \right), \quad (1)$$

где $\Delta\epsilon$ – поляризуемость; ϵ_{∞} – диэлектрическая проницаемость в области высоких частот; τ – время релаксации; ω – частота; α, β – постоянные $H-N$.

На рис. 2 показаны частотные зависимости действительной ϵ' и мнимой ϵ'' составляющих комплексной диэлектрической проницаемости ϵ^* . Они определялись для полиимидов типа Upilex в диапазоне температур 159...335 К. Аналогичные зависимости были определены также для образцов P1...P5. Разница в диэлектрической дисперсии между образцами полиимидов типа ПМ-1 и Upilex отчетливо видна из зависимости Cole-Cole (рис. 3). Введение фуллерена в ПИ приводит к изменению температурной зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' . Качественный анализ рассеивания в (1) показал, что в зависимости от температуры в исследованных образцах наблюдались три релаксационных перехода с различным характером и значениями времени релаксации. Характер отдельных релаксационных переходов можно оценить на базе температурных зависимостей времени релаксации в виде общего уравнения

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{-W}{kT}\right), \quad (2)$$

где W – энергия активации; k – постоянная Больцмана.

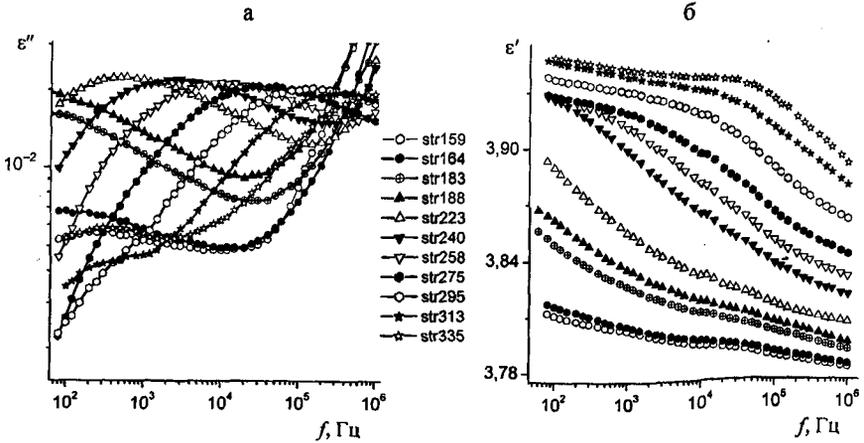


Рис. 2. Частотно-температурные зависимости диэлектрической проницаемости в полиимиде типа Urilex: а – мнимой ϵ'' ; б – действительной ϵ'

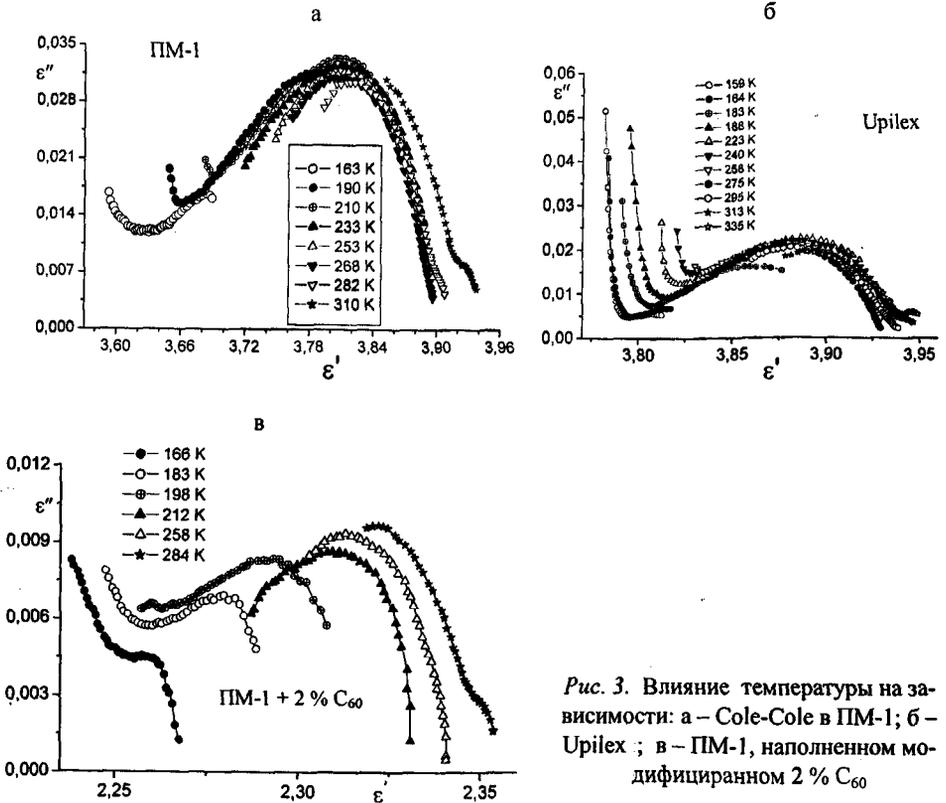


Рис. 3. Влияние температуры на зависимости: а – Cole-Cole в ПМ-1; б – Urilex ; в – ПМ-1, наполненном модифицированном 2% C_{60}

Полученные данные показывают, что во всех образцах наблюдается процесс β -релаксации с временем в диапазоне $10^{-1} \dots 10^{-6}$ с и с энергией активации порядка 0,36...0,45 эВ (рис. 3а). В ПМ-1 он носил характер дис-

персии по модели $H-N$ с широким и весьма несимметричным разложением времени релаксации ($\alpha_1 = 0,5 \dots 0,6$; $\beta_1 = 0,23$), а также постоянной поляризуемостью $\varepsilon = 0,26$. Введение фуллерена значительно изменяет характер β -релаксации в ПМ-1. Прежде всего отмечено отчетливое расширение разложения временных постоянных ($\alpha_1 = 0,3$) при существенном улучшении симметрии этого разложения ($\beta_1 = 0,5 \dots 0,8$), а также значительное понижение поляризации ($\Delta\varepsilon_1 = 0,06 \dots 0,1$). Кроме того, в ПМ-1 отмечена вероятная вторичная β -релаксация, временные постоянные которой меньше, начиная от 10^{-8} с (рис. 4а). Вычисленные энергии активации показывают, что природа β -релаксации практически не зависит от содержания фуллеренов (образец P2) – рис. 4а. Однако более сильное межмолекулярное взаимодействие в ПМ-1 свидетельствует о том, что время релаксации полярных групп $C=O$ меньше по сравнению с ПИ типа Upilex.

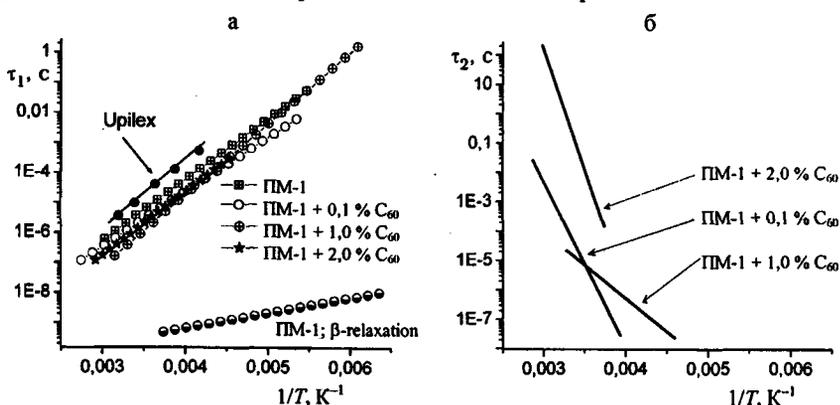


Рис. 4. Влияние температуры: а – на временные постоянные β -релаксации и вторичной релаксации; б – на релаксацию заряда в модифицированных ПИ

Существенные различия наблюдались в области более высоких температур. В ПМ-1 заметна относительно стабильная дипольная вторичная релаксация ($\alpha_2 = 0,5 \dots 1,0$; $\beta_2 = 1,0$) с низкой энергией активации изменения времени релаксации $W = 0,1$ эВ. Введение фуллерена вызывает генерацию зарядов, временные постоянные и энергия активации которых зависят от содержания фуллеренов. Следует обратить внимание на широкий диапазон изменения энергии активации – $0,45 \dots 1,6$ эВ (рис. 4б). Параметры релаксации ($\alpha_2 = 1,0$; $\beta_2 = 0,08 \dots 0,15$; $\Delta\varepsilon_2 = 0,08 \dots 0,1$) указывают на слабую релаксацию по механизму Cole-Cole с большой асимметрией. Механизм возникновения поляризации заряда не является достаточно ясным, и необходимы дальнейшие исследования, в частности по разложению заряда в объеме образца.

Наблюдаемая дисперсия показывает, что введение фуллерена в ПМ-1 приводит к отчетливому снижению диэлектрической проницаемости ε_r в диапазоне исследованных температур, а также коэффициента диэлектрических потерь $\tan\delta$ для температур ниже 300 К (рис. 4, 5).

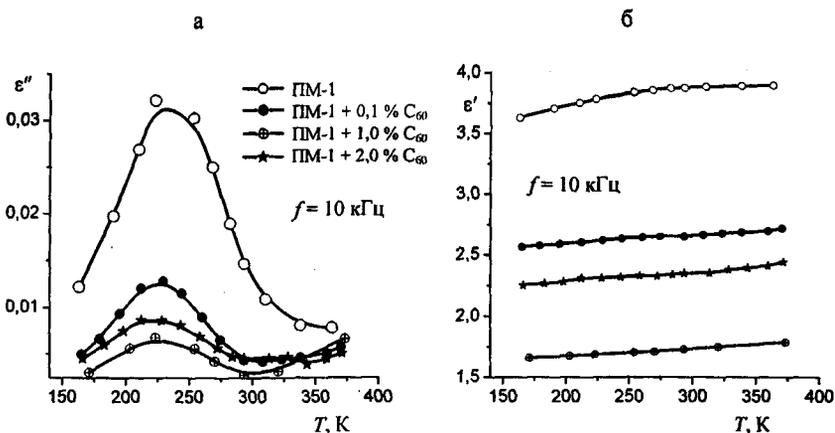


Рис. 5. Влияние температуры: а – на потери; б – на диэлектрическую проницаемость ПМ-1, содержащего фуллерен

Постоянная температура появления экстремума $\tan\delta$, а также снижение его значения с увеличением содержания фуллерена подтверждают результаты анализа частотного рассеивания и свидетельствуют о том, что введение фуллерена не вызывает качественных изменений в основной дипольной релаксации с временной постоянной τ_1 , но ограничивает ее количественное измерение. Это может означать, что в первую очередь фуллерен заполняет свободное пространство в ПМ-1, а объемный заряд, вероятнее всего, появляется на границе раздела фаз полимера и фуллерена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bessonov M. I., Koton M. M., Laius L. A. Polyimides: Thermally Stable Polymers. – New York, 1987.
2. Bauer-Gogonea S., Gerhard-Mulhaupt R. NLO Optical Polymer Electres. – IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulators. – 1996. – V. 3, № 5 (677).
3. Motyl E. Przewodnictwo elektryczne w poliimidzie: Materiały i układy elektroizolacyjne w przemyśle elektrotechnicznym. – Ustroń-Jaszowice, 1996.
4. Motyl E. O mechanizmie przewodnictwa elektrycznego w Kaptonie H-N.: – Szklarska Poręba, 1996.
5. Havriliak S. Jr. Dielectric and Mechanical Relaxation in Materials: Analysis, Interpretation and Application to Polymers. – Munich, Vienna, New York, 1997.

Поступила 18.12.2003