

На правах рукописи
УДК 538.951, 538.956

Дао Тхи Хонг

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ
АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ И НАНОКОМПОЗИТОВ НА ИХ
ОСНОВЕ С УГЛЕРОДНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ**

Специальность 01.04.07 - Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

Санкт - Петербург – 2020

Работа выполнена на кафедре физической электроники факультета физики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный педагогический университет имени А.И. Герцена»

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник НИИ физики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный педагогический университет имени А.И. Герцена»

Кастро Арата Рене Александро

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории фотоэлектрофизики федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт проблем химической физики Российской академии наук»

Новиков Геннадий Федорович

доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры физики федерально-го государственного казенного военного образовательного учреждения высшего образования «Военная академия связи имени Маршала Советского Союза С.М.

Буденного»

Соловьев Владимир Гаевич

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Защита состоится «03» декабря 2020 г. в «___» час. на заседании совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д 999.069.02, созданного на базе Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена, Национального исследовательского университета ИТМО, по адресу: 191186, Санкт-Петербург, наб. реки Мойки, 48, корпус 3, ауд. 52

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена (191186, Санкт-Петербург, наб. реки Мойки, 48, корпус 5) и на сайте университета по адресу: https://disser.herzen.spb.ru/Preview/Karta/karta_000000647.html

Автореферат разослан «___» ____ 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Анисимова Надежда Ивановна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В современном мире композиционные материалы на основе полимерных систем получают все более широкое распространение во многих сферах человеческой деятельности. В настоящее время, во многих научных и промышленных учреждениях, ускоренными темпами идет разработка и исследование сложных систем полимер-наполнитель. При этом, надо отметить тенденцию, как синтеза новых систем, так и усовершенствование уже имеющихся полимерных композиций. В отличие от классических органических соединений, эти системы имеют более широкие возможности для управления электрофизическими свойствами, за счет варьирования их химического состава и процентного содержания наполнителей в структуре.

На сегодняшний день полиимиды широко используются в качестве электроизоляционных материалов в авиационной и космической технике, где зачастую бывают экстремальные условия, в частности, высокие температуры и большие дозы облучения. Хорошие электрические характеристики полиимидов и относительно низкая диэлектрическая проницаемость позволяют использовать их в электронных приборах, в последнее время они активно используются в качестве разделительных мембран с высокой степенью газопроницаемости и селективности. Особый интерес представляют термопластичные ароматические полиимиды. Они могут быть переработаны из расплава и являются перспективными материалами для использования в качестве связующих при создании новых композиционных материалов. При использовании некоторых видов термопластичных полиимидов в качестве изоляции коаксиального кабеля можно получить оптимальные эксплуатационные характеристики в экстремальных условиях, при высоких температурах, повышенной радиации, а также нестандартных механических и электрических воздействий.

Учитывая возможности практического применения полиимидных систем, исследование поляризационных процессов в экстремальных условиях (при очень низких и очень высоких температурах, при высокой влажности и воздействии сильных электрических полей и др.) является актуальной задачей. В результате подобных исследований, может быть получена информация, полезная при создании новых материалов и продвинутых технологий. Определяя значение параметров молекулярной подвижности для исследованных полимерных композитов и модельных систем, можно идентифицировать молекулярные механизмы наблюдаемых релаксационных процессов, и сделать заключения о температуре стеклования, морфологических особенностях, фазовых переходах и температурных границах использования таких полимеров.

Целью работы явилось установление особенностей процессов диэлектрической релаксации и переноса заряда в полиимидах и нанокомпозитах на их основе методом диэлектрической спектроскопии.

Для достижения этой цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Написать аналитический обзор литературы по электрофизическим и структурным свойствам полимерных систем и композитов.
2. Исследовать состав и структурные особенности образцов полиимидов и композитов на их основе с использованием методов инфракрасной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.
3. Провести измерение диэлектрических спектров (температурно-частотных зависимостей диэлектрических параметров) образцов полиимидов и композитов на их основе в широком интервале частот и температур.
4. Рассчитать значение основных электрических и диэлектрических параметров, отражающие структурные особенности исследуемых систем.
5. Изучить влияние процентного содержания наполнителя на диэлектрические характеристики, а также на динамику релаксационных процессов в полиимидном композиционном материале.
6. Интерпретировать полученные экспериментальные результаты в рамках адекватных им модельных представлений.

Научная новизна результатов заключается в следующем:

В отличие от опубликованных работ, в которых приводятся результаты исследования только механических и тепловых свойств полимеров класса полиимидов и композиционных систем на их основе, в настоящей работе детально исследованы диэлектрические свойства, установлена их связь со структурными особенностями исследуемых полимерных систем. По итогам исследования, научную новизну работы обеспечивают следующие результаты:

- Впервые выявлены особенности протекания поляризационных процессов в системах на основе полиимидов различной структуры, проведен расчет микропараметров изученных систем.
- Впервые исследовано влияние структуры полимера и концентрации наполнителя (углеродных нановолокон) на величину температуры стеклования и диапазон релаксационных переходов, выявлено возможное образование собственных структур углеродных нановолокон в композите.
- Впервые проведен расчет значения основных электрических и диэлектрических параметров, отражающие структурные особенности исследуемых полимерных систем.

- Впервые исследована корреляция между свободным объемом полимера и температурой стеклования, что имеет практическое значение для прогнозирования мембранных свойств полимеров.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Поляризационные явления, наблюдающиеся в полимерных системах на основе полиимидов, обусловлены дипольно-релаксационным, сегментальным и межфазным механизмами поляризации.
- Особенности температурно-частотной зависимости удельной проводимости указывают на существование прыжкового механизма в исследуемых полимерных системах и нанокомпозитах на их основе согласно модели коррелированных барьерных прыжков (СВН модели). Перенос заряда является термически активированным процессом.
- Введение нанодобавок – углеродных нановолокон (УНВ) приводит к росту интенсивности наблюдаемых релаксационных γ , β и α процессов, не меняя значения времен релаксации. Резкое увеличение диэлектрической проницаемости при введении 5% УНВ обусловлено ростом поляризованности системы из-за образования кластеров в матрице полимера.
- Обнаруженная корреляция между свободным объемом и температурой стеклования изученных полиимидов открывает широкие возможности для надежного прогнозирования мембранных свойств полимеров и композиционных материалов на их основе.

Теоретическая значимость работы. Полученные экспериментальные результаты исследования диэлектрических и электропроводящих свойств полимерных систем на основе полиимидов объясняются в рамках общепринятых существующих теоретических моделей и вносят вклад в физику электронных явлений в неупорядоченных системах. Разработана феноменологическая модель поляризационных процессов в полиимидах и нанокомпозитах на их основе.

Практическая значимость работы. Полученные результаты исследования особенностей поляризационных процессов в слоях полиимидных системах различной структуры, вносят вклад в создании теоретических основ новых технологий получения материалов, с наиболее оптимальными техническими характеристиками. Обнаруженная, диэлектрическим методом, корреляция между свободным объемом и температурой стеклования может быть использована для прогнозирования мембранных свойств полимеров и композиционных материалов на их основе.

Связь темы с планом научных работ. Диссертационная работа, являлась частью научных исследований лаборатории физики неупорядоченных и наноструктурированных диэлектрических систем НИИ физики РГПУ им. А.И. Герцена. Результаты исследования получены в рамках выполнения следующих научных проектов:

- «Исследование электрофизических явлений в композитных полимерных материалах с наноразмерными включениями наполнителя» (Программа стратегического развития РГПУ им. А.И. Герцена на 2012-2016 гг. – проект 2.4.1).
- Базовая часть государственного задания – проект № 3.5005.2017/ВУ (01.01.2017 – 31.12.2019).
- «Закономерности изменения физических и химических свойств при переходе от массивных объектов к низкоразмерным и наноразмерным структурам» (государственное задание Минпросвещения России на 2020-2022 гг., проект № FSZN-2020-0026).

Достоверность и научная обоснованность полученных результатов обеспечивались интегральным характером проведенных исследований, правильностью использованных методик и повторяемостью результатов измерений, использованием надежных современных методов обработки данных, сравнением экспериментальных результатов с данными литературных источников, применением общепринятых теоретических модельных представлений для анализа полученных закономерностей.

Апробация работы. Основные результаты исследования докладывались на 7 всероссийских и международных конференциях:

- 13th International Saint-Petersburg conference of young scientists “Modern problems of polymer science”. Институт высокомолекулярных соединений РАН. 13 – 16 ноября 2016 г.
- 14-ая Международная конференция «Физика диэлектриков» (Диэлектрики – 2017). РГПУ им. А. И. Герцена. 29 мая – 2 июня 2017 г.
- 9st International Symposium “Molecular order and mobility in polymer systems”. Институт высокомолекулярных соединений РАН. 19-23 июня 2017.
- «Международная молодежная конференция по физике и астрономии» (Физика.СПб). Физико-технический институт им А.Ф.Иоффе. 23–25 октября 2018 г.
- «Международная конференция-конкурс молодых физиков». Физический института им. П.Н. Лебедева РАН. 5 марта 2018 г.
- «Международная молодежная конференция по физике и астрономии» (Физика.СПб). Физико-технический институт им А.Ф.Иоффе. 22-24 октября 2019 г.
- 15th International Saint-Petersburg conference of young scientists “Modern problems of polymer science”. Институт высокомолекулярных соединений РАН. 28-31 октября 2019 г.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 работ, в том числе 5 работ опубликованы в рецензируемых научных журналах, рекомендованных Высшей ат-

тестационной комиссией Российской Федерации, из них 3 работы опубликованы в журналах, входящих в международные базы Scopus и Web of Science.

Личный вклад автора заключается в обосновании цели и задач диссертационной работы, написании обзора литературных источников по исследуемым материалам. Автором получена основная часть экспериментальных результатов, проведена их интерпретация и подготовка к представлению в виде научных статей и/или докладов. В опубликованных работах принимала участие в постановке задач и обсуждении полученных результатов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы. В работе 125 страниц сквозной нумерации, 62 рисунка, 10 таблиц, список литературы включает 129 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, раскрывается её научная новизна и практическая значимость, формулируются основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе «Диэлектрические и электропроводящие свойства полимерных систем и композитов» представлен анализ литературных данных, посвященный основным диэлектрическим и электропроводящим свойствам, методам получения, практическому применению полимеров и нанокомпозитов на их основе. Приведен обзор основных свойств полиимида и полиимидных композитов, рассмотрено химическое строение молекул полиимида. Описаны существующие методы исследования релаксационных процессов в полимерах. Рассмотрены различные методы получения нанокомпозитов.

Во второй главе «Методика экспериментального исследования полимерных нанокомпозитов» представлено описание материалов, обоснование выбранных методов исследования, экспериментальных установок.

Объектом исследования являлись образцы пяти термопластичных ароматических полиимида (ПИ-1...ПИ-5), которые были изготовлены двухстадийным методом в ИВСе РАН. Для получения нанокомпозитов на их основе, в роли нанонаполнителя использовались углеродные нановолокна. Была исследована система Р-СОД (ПИ-2) с различной степенью концентрации нановолокон (0%, 1%, 3%, 4% и 5%).

Исследование элементного (химического) состава образцов производилось с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Carl Zeiss EVO 40. Данный микроскоп предназначен для получения изображений объектов в «прямых» электронах и электронах обратного рассеяния с максимально допустимым разрешением в 3нм. Установка позволяет определить элементный состав пленок при выборе

на сканах точки, для которых получены спектры атомарного содержания образцов (рис. 1).

Для исследования структуры полимерных систем использовался метод инфракрасной спектроскопии (ИК спектроскопии). Для всех пяти исследуемых систем обнаружены характеристические полосы поглощения, обусловленные наличием связей C-H, C-N, C-O-C и C-C (рис. 2). Кроме того, для систем Р-СОД и ДФСА-ОДФО обнаружены полосы поглощения при 1146 см^{-1} , 1158 см^{-1} и 1323 см^{-1} , которые соответствуют наличию связей S=O. Эти характеристики подтверждают, что структурные отличия в образцах коррелируют с особенностями изученных систем, выявленных другими методами.

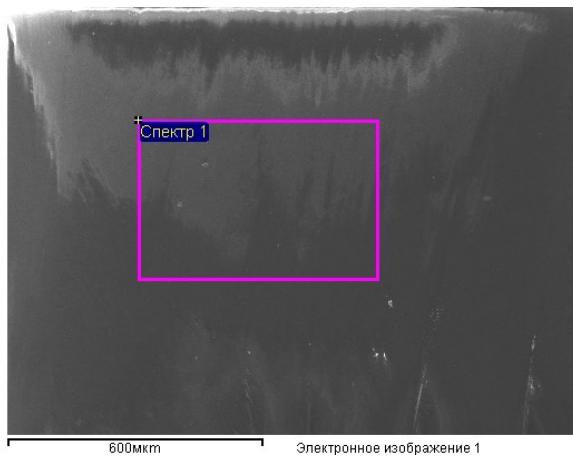


Рис. 1 – СЭМ изображение поверхности образцов системы ОДФА-ООД (ПИ-4)

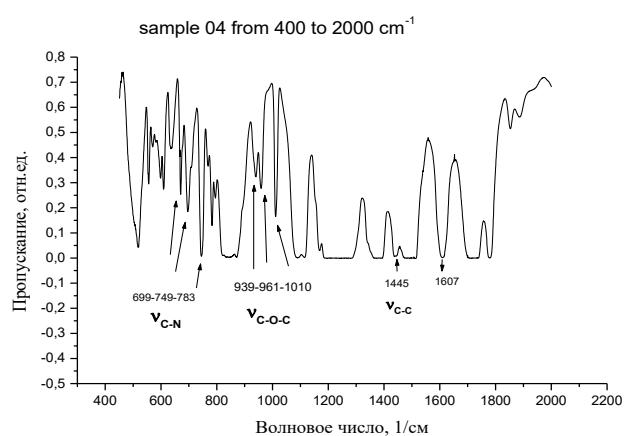


Рис. 2 – ИК-спектры пропускания ПИ-4 в диапазоне волновых чисел от 400 см^{-1} до 2000 см^{-1}

Изучение температурно-частотных зависимостей диэлектрических параметров проводились на спектрометрах «Concept-21» и «Concept 81» компании NOVOCONTROL Technologies GmbH & Co. Образцы изготавливались в виде тонких пленок толщиной от 25 мкм до 40 мкм. Полученные пленки прессовали между латунными электродами (диаметр верхнего электрода 20 мм) при температуре примерно на 30°C выше температуры стеклования. Измерения проводились в интервале температур $T=173\text{K}...523\text{K}$ (точность $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$) и частот $f = 10^{-1}...10^7 \text{ Гц}$. Измерительное напряжение, подаваемое на образец, составляло $1.0\text{В}...3.0\text{В}$. Погрешность при измерении диэлектрических параметров не превышала 1,0 %. Для управления измерительного процесса и обработки полученных экспериментальных результатов использовались компьютерные программы WinDETA и WinFit, которые включают в себя несколько модулей для расчета микропараметров изученных систем, аппроксимации экспериментальных кривых, анализа результатов в рамках общепринятых теоретических моделей (Гавриляк-Негами, Диссадо-Хилл и др.).

В третьей главе «Молекулярная подвижность и диэлектрическая релаксация в ароматических термопластичных полиимидах различной структуры» представлены результаты исследования диэлектрических и структурных свойств изученных систем и их обсуждение.

Диэлектрические спектры исследуемых полиимидов имеют одинаковый характер. На рис. 3 представлены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для составов ПИ-1...ПИ-5 в широком интервале температур. Обнаружено существование трех областей $\text{tg}\delta_{\max}$, обозначенные нами в порядке их появления при увеличении температуры, как γ , β (в стеклообразном состоянии) и α (в высокоэластическом состоянии). Смещение пиков потерь в область более высоких температур при увеличении частоты указывает на то, что эти три релаксационные области, обусловлены процессами релаксации дипольной поляризации. В области температур выше интервала, в котором развивается α процесс, обнаружен резкий рост диэлектрических потерь, который, скорее всего, обусловлен вкладом проводимостью.

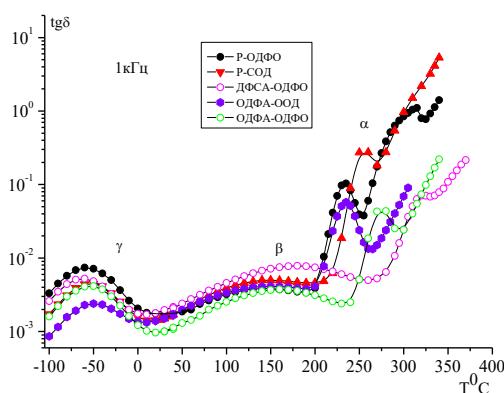


Рис. 3. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ для ПИ-1 - ПИ-5 при 1 кГц

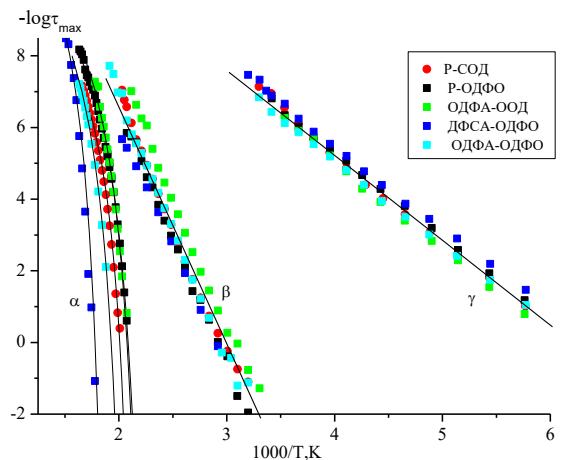


Рис. 4. Температурная зависимость времен релаксации в области γ , β и α процессов для изученных ПИ.

Температурная зависимость времен релаксации для γ и β процессов носят экспоненциальный характер и могут быть описаны уравнением Аррениуса:

$$\tau(T)_{\max} = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

где $\tau_0 = \tau_{\max}$ при $T \rightarrow \infty$, E_a – энергия активации процесса. Полученная зависимость является типичной для локальных форм молекулярной подвижности, описанных моделью Дебая.

В области α -процесса температурная зависимость времени релаксации τ_{\max} подчиняется уравнению Фогеля–Фульчера–Таммана:

$$\tau_{\max} = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (2)$$

Данная закономерность является типичной для кооперативных форм релаксационных процессов молекулярного движения. Такое поведение диэлектрических спектров говорить о том, что в системе существует широкий набор времен релаксации. С точки зрения структуры такой процесс можно представить, как групповое смещение большого количества сегментов, частей принадлежащих отдельным макромолекулам. Так как речь идет о соседних макромолекулах, то молекулярная подвижность этих кинетических единиц (сегментов) зависит от состояния ближайшего структурного окружения и определяется в большей степени межмолекулярными взаимодействиями.

Можно предположить, что в исследуемых системах ПИ-1...ПИ-5 γ -процесс связан с локальной подвижностью фениленовых колец в диаминной части макромолекулы, β -процесс, с подвижностью фенильных колец в диаминной и диангидридной частях макромолекулы и примыкающих к ним полярными группами, α -процесс с крупномасштабной сегментальной подвижностью хребта макромолекулы.

Исследование особенностей процессов переноса заряда в области высоких температур выявило существование дисперсии удельной проводимости σ' , в области высоких частот согласно степенному закону (рис. 5):

$$\sigma'(\omega) \sim A\omega^s \quad (3)$$

что характерно для многих стеклообразных и аморфных систем. Здесь ω – угловая частота, A – независимая от частоты постоянная, s – показатель степени, принимающий значения от 0.98 до 0.75 по мере увеличения температуры (рис. 6).

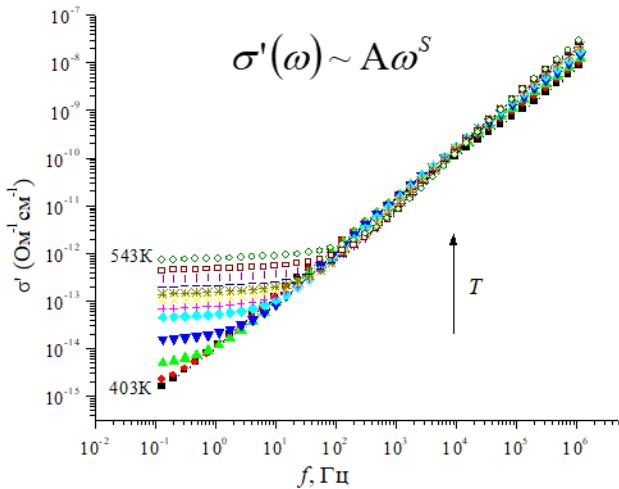


Рис. 5 – Частотная зависимость удельной проводимости σ' при разных температурах для образцов структуры ПИ-3

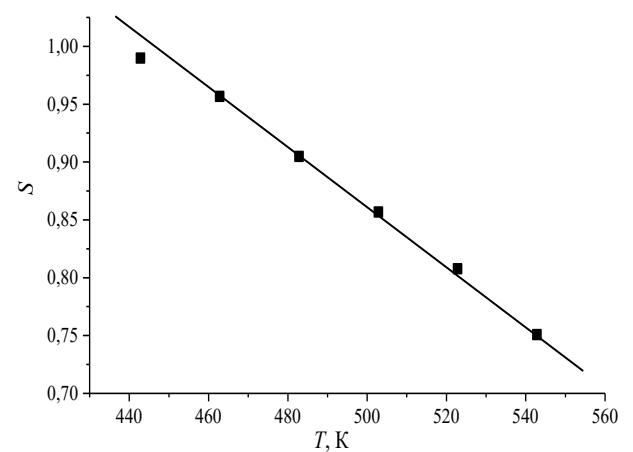


Рис. 6 – Температурная зависимость параметра s для образцов структуры ПИ-3

Частотная зависимость удельной проводимости от частоты согласно уравнению (3) и уменьшение значения параметра s с увеличением температуры (рис. 5 и 6), вероятно, обусловлены существованием прыжкового механизма проводимости. Согласно модели коррелированных барьерных прыжков – СВН модели (correlated barrier hopping model), электроны совершают прыжки между энергетическими состояниями, преодолевая потенциальный барьер W_M . На основе полученных экспериментальных данных, в рамках модели СВН проведен расчет значения микропараметров системы: плотности состояний N , длины прыжка R_ω и высоты потенциального барьера W_M при разных температурах (таблица № 1).

Таблица № 1 – Значение параметров переноса заряда в образцах полимерной структуры ПИ-3.

T (К)	s	N (м^{-3})	R_ω (Å)	W_M (eV)
463	0.95	$1,347 \cdot 10^{26}$	4,019	5,45
483	0.90	$6,719 \cdot 10^{24}$	10,726	2,60
503	0.86	$8,407 \cdot 10^{23}$	20,797	1,81
523	0.81	$9,505 \cdot 10^{22}$	41,399	1,40
Погрешность	$\leq 5.0\%$	$\leq 5.0\%$	$\leq 5.0\%$	$\leq 5.0\%$

Полученная температурная зависимость σ' указывает на то, что перенос заряда в исследуемых структурах является термически активированным процессом. При расчете энергии активации проводимости для системы ПИ-3 (ДФСА-ОДФО), с учетом пределов погрешности получено значение $E_1 = (0.81 \pm 0.04) \text{ эВ}$.

Термопластичные ароматические полиимиды являются прекрасными кандидатами для использования в качестве мембран различного назначения [4]. Одной из важнейших характеристик полимерных мембран является их газопроницаемость, которая связана с плотностью молекулярной упаковки и свободным объемом. Как было отмечено ранее, α процесс, напрямую связан с температурой стеклования T_c и отражает переориентацию объемных кинетических единиц (сегментов), которая может иметь место при достижении определенного значения свободного объема. Значит, диэлектрический метод может быть использован для расчета данного параметра. Согласно уравнению Doolittle времена релаксации в области α процесса τ_{\max} связаны со свободным объемом как [5]:

$$\tau_{\max} = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{\phi}\right) \quad (4)$$

где ϕ доля свободного объема, $B = \sim 1$ отвечает объему, который занимает сегмент, участвующий в α переходе. Обнаружено, что значение свободного объема ϕ/B практически линейно падает с ростом T_c (рис. 7). Можно полагать, что также линейно будет падать газопроницаемость с ростом T_c , что может быть использовано для прогнозирования мембранных свойств полиимидов и других полимерных систем.

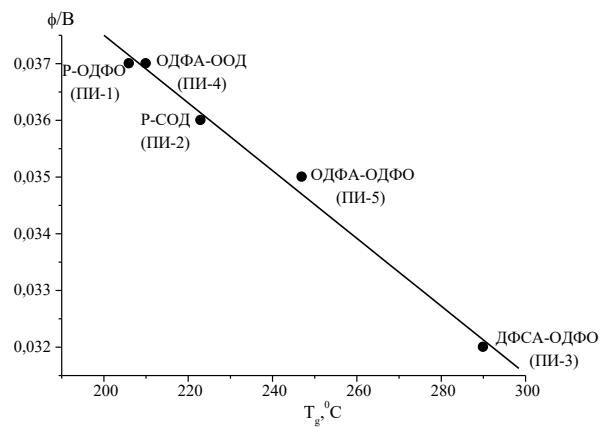


Рис. 7 – Зависимость свободного объема ПИ от температуры стеклования

В четвёртой главе «Диэлектрическая релаксация и распределение релаксаторов в нанокомпозитах на основе полиимида и углеродных нановолокон (УНВ)» представлены результаты исследования молекулярной подвижности и распределения релаксаторов в образцах термопластичного полиимида ПИ-2 (Р-СОД) и нанокомпозитов на его основе с 1, 3, 4, 5 об. % углеродных нановолокон (УНВ) ($D \times L = 100 \text{ nm} \times 20-200 \mu\text{m}$)

Для исследованных нанокомпозитов обнаружено, что температурная зависимость времен релаксации для γ и β процессов также носит экспоненциальный характер и может быть описана уравнением Аррениуса (1), для α -процесса температурная зависимость τ_{\max} подчиняется уравнению Фогеля–Фульчера–Таммана (2). Значения релаксационных параметров, рассчитанных по формулам (1), (2) представлены в таблицах № 2 и 3.

Таблица № 2 – Значение релаксационных параметров уравнения Аррениуса для образцов нанокомпозитов Р-СОД+ 3% УНВ (область γ - и β -процессов)

Образец	$-\log \tau_0$, с	E_a , ккал/моль	$-\log \tau_0$, с	E_a , ккал/моль
	β -процесс		γ -процесс	
Р-СОД	19.1	29.7	14.8	10.9
Р-СОД+3% УНВ	19.8	29	13.9	10.3

Таблица № 3 – Значение релаксационных параметров уравнения Фогеля–Таммана–Фульчера–Гессе для образцов Р-СОД+ 3% УНВ (область α -процесса)

ПИ	$-\log \tau_0[\text{с}]$	$B, \text{К}$	$T_0, \text{К}$	$T_g^*, \text{ }^\circ\text{C}$	$\Phi/B,$
Р-СОД	10.5	1216	448	227	0.043
Р-СОД+3% УНВ	11.7	1317	441	224	0.042

При введении УНВ в структуре полимера Р-СОД выявлено изменение поведения температурно-частотной зависимости диэлектрической проницаемости

(рис. 8,9), что вероятно, обусловлено теми структурными изменениями, которые претерпевает система, вплоть до образования кластеров. При введении нановолокон до 5% обнаружено резкое изменение диэлектрического поведения полимерной системы. Для образцов с 5% УНВ наблюдали аномально высокие значения диэлектрической проницаемости ϵ' в исследуемом интервале температур, которые невозможно объяснить с позиций релаксации дипольной поляризации. Данный факт может свидетельствовать об образовании переколяционных кластеров. Нагрев образцов до более высоких температур может привести к изменению структуры - разрушению кластеров. Для объяснения этого явления необходимо будет получить дополнительные данные по изменению структуры при достижении, например, температуры стеклования.

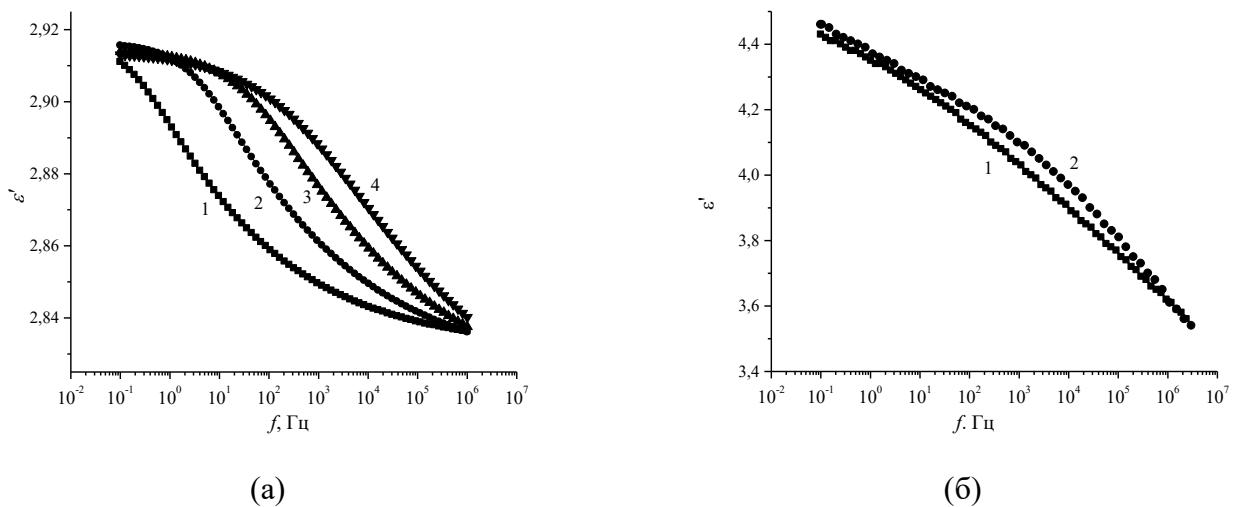


Рис. 8 – Частотная зависимость диэлектрической проницаемости для образцов (а) Р-СОД при $T = 173\text{K}$, 2- 193K , 3- 213K , 4- 233K ; (б) Р-СОД+1% УНВ при T . 1 - 183K , 2- 253K

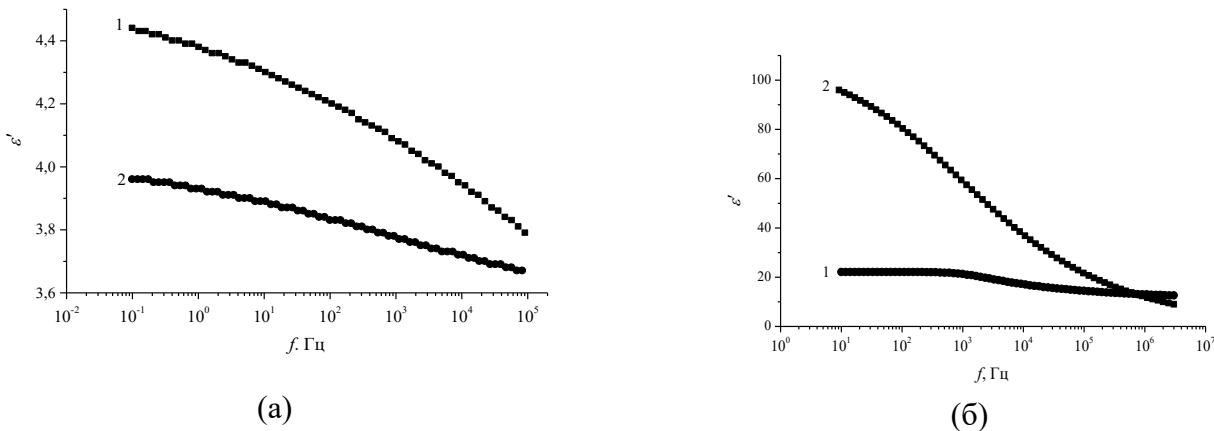


Рис. 9 – Частотная зависимость диэлектрической проницаемости для образцов Р-СОД с нанодобавками при температуре $T=223\text{K}$. (а) 1 - Р-СОД+1% УНВ, 2- Р-СОД+3% УНВ (б)- 1 - Р-СОД+4% УНВ, 2- Р-СОД+5% УНВ

Для исследования распределения релаксаторов частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(\omega, T)$, были аппроксимированы функцией Гавриляк-Негами (ГН) [6]. Значения релаксационных параметров исследуемых

систем, полученных путем аппроксимации экспериментальных кривых в рамках модели НН представлены в таблице № 4. Распределение времен релаксации $G(\tau)$ рассчитывается как обратная задача. Например, для случая суперпозиции трех релаксационных процессов функция распределения релаксаторов по временам релаксации рассчитывается как:

$$G(\tau) = \frac{\sum_{i=1}^3 \Delta \varepsilon_i g_i(\tau)}{\sum_{i=1}^3 \Delta \varepsilon_i} \quad (5)$$

Таблица № 4 – Значение релаксационных параметров образцов полимерных нанокомпозитов на основе полииамида ПИ-2 (Р-СОД)

Состав	τ_{\max} (с)	τ_{HN} (с)	$\Delta \varepsilon$	α_{HN}	β_{HN}
Р-СОД_0%	4.11e-07	4.11e-07	1.26e-01	2.55e-01	1.00e+00
Р-СОД_1%	4.41e-07	4.41e-07	1.65e+00	1.71e-01	1.00e+00
Р-СОД_3%	2.78e-08	7.75e-04	1.65e+00	1.43e-01	2.28e-01
Р-СОД_4%	3.84e-05	1.10e-04	1.03e+01	1.00e+00	2.72e-01
Р-СОД_5%	1.69e-04	4.14e-04	1.10e+02	3.75e-01	7.07e-01

Вид ФРВР для полимера Р-СОД и нанокомпозитов на их основе (рис. 10) подтверждает, что введение наполнителя УНВ меняет вид ФРВР и что это связано со структурными изменениями, которые претерпевает полимерная система. По полученным значениям релаксационных параметров α и β , можно констатировать переход от симметричного распределения к несимметричному распределению релаксаторов по временам релаксации.

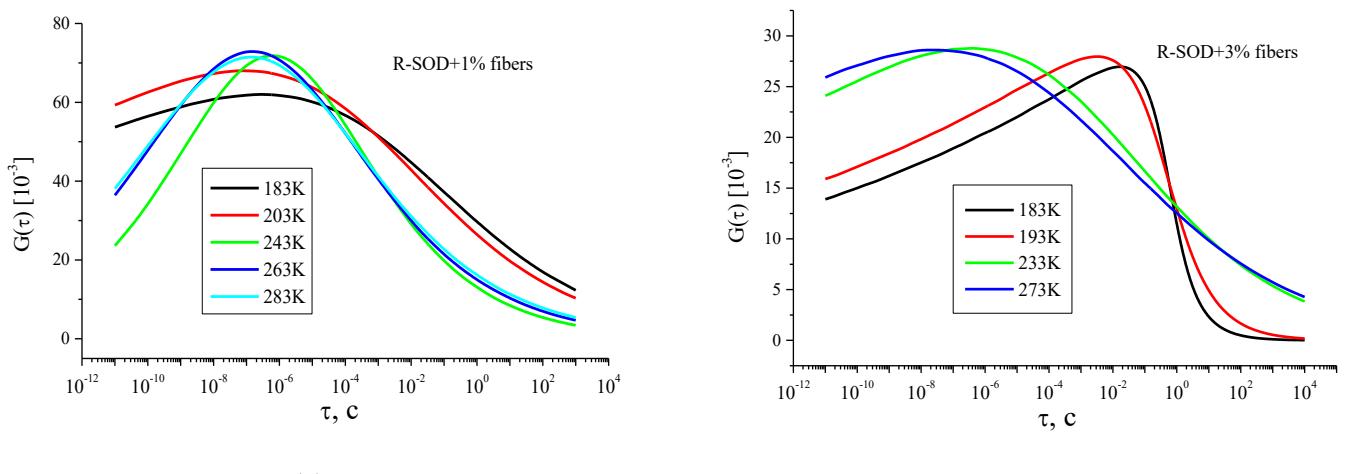


Рис. 10 – Вид ФРВР для образцов нанокомпозитов Р-СОД+1% УНВ (а) и Р-СОД+3% УНВ при разных температурах (б)

Для составов с 5% УНВ можно предположить образование углеродных кластеров в матрице полимера. Данный факт подтверждается и температурной зависимостью максимума $G(\tau)$ (рис. 11). В свою очередь, образование кластеров в структуре должно приводить к появлению дополнительного механизма поляризации, межфазной поляризации (поляризация МВС – релаксация свободных зарядов в межфазных областях в объеме образца), из-за релаксации заряда на границах кластеров и полимерной матрицы. Частотные зависимости мнимой части электрического модуля M'' для нанокомпозитов с 5% УНВ показывают одну область максимума и соответствующие ей «ступеньку» на дисперсионных зависимостях действительной части M' (рис. 12), которые сдвигаются к высоким частотам с ростом температуры. Обращает на себя внимание и глубина изменения M' , значения меняются на несколько порядков, что указывает на заметные изменения в структуре нанокомпозита. Увеличение поляризованности системы должно проявляться в резком увеличении диэлектрической проницаемости, что наблюдается для образцов Р-СОД 4% и 5% УНВ (рис. 9).

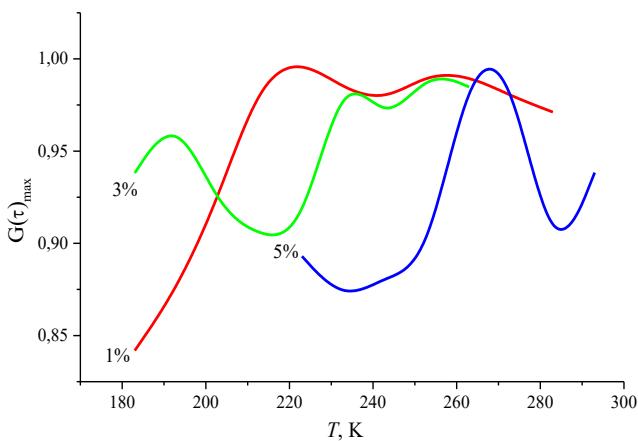


Рис. 11 – Температурная зависимость максимума функции $G(\tau)$ для образцов нанокомпозитов Р-СОД/УНВ

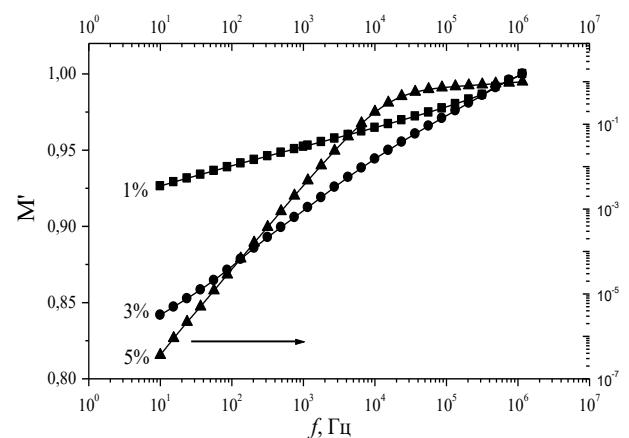


Рис. 12 – Частотная зависимость действительной части электрического модуля для образцов с различным процентным содержанием УНВ

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. ИК-спектры исследуемых полиимидов содержат характеристические полосы поглощения, обусловленные наличием связей C-H, C-N, C-O-C и C-C. Кроме того, для систем Р-СОД и ДФСА-ОДФО обнаружены полосы поглощения при 1146 см^{-1} , 1158 см^{-1} и 1323 см^{-1} которые соответствуют наличию связей S=O.
2. Диэлектрические спектры полиимидов показывают три области релаксации дипольной поляризации: γ , β и α -релаксации. Зависимости времени релаксации от температуры для γ и β процессов экспоненциальны и могут быть описаны уравнением Аррениуса, что является типичной для локальных форм молекулярной подвижности, описанных моделью Дебая. В области α -процесса зависимость $-\lg\tau_{\max}=\phi(1/T)$ имеет нелинейный характер, что типично для кооперативных форм релаксационных процессов молекулярного движения.
3. Для γ и β релаксационных процессов кинетические характеристики и, соответственно, молекулярная подвижность практически не зависят от химического строения полимера. Вариация структуры диангидридной и диаминной частей макромолекулы влияет на протекание процессов α -релаксации, значит и на T_c системы.
4. Для частично закристаллизованного полиимида Р-ОДФО при температурах, превышающих α процесс, можно выделить при ВТ/НЧ еще один релаксационный α_{MWS} процесс, отражающий поляризацию на границе аморфной и кристаллической фазы, то есть, поляризацию типа МВС.
5. Степенной характер частотной зависимости удельной проводимости и уменьшение показателя степени s с повышением температуры $\sigma'(\omega)$ в широком интервале частот и температур указывают на существования прыжкового механизма проводимости в полиимидах. Перенос заряда является термически активированным.
6. Для полиимидов исследуемых систем, диэлектрическим методом обнаружена линейная корреляция свободного объема и температуры стеклования, которая может быть использована для прогнозирования мембранных свойств полимеров.
7. Дисперсия диэлектрической проницаемости характеризуется ее усилением при уменьшении частоты, что вероятнее всего связано с проявлением дипольно-релаксационной поляризации. Резкое увеличение ϵ' при высоких температурах обусловлено началом процесса стеклования, то есть, началом α -перехода в полимерной системе.
8. Введение нанодобавок – углеродных нановолокон не меняет времена релаксации в области γ , β и α процесса, но приводит к увеличению их интенсивности. Резкое увеличение диэлектрической проницаемости при введении 5% УНВ,

вероятно, обусловлено ростом поляризованности системы из-за образования кластеров в матрице полимера.

9. Введение наполнителя УНВ меняет вид функции распределения релаксаторов по временам релаксации $G(\tau)$, что связано со структурными изменениями, которые претерпевает полимерная система. По полученным значениям релаксационных параметров α и β , можно констатировать переход от симметричного распределения к несимметричному распределению релаксаторов по временам релаксации.

Список цитируемой литературы:

- [1] Bryant, R.G. Polyimides / R.G. Bryant // John Wiley & Sons: New York. – 2002. –P. 529-554.
- [2] Kase, Y. Gas Separation by Polyimide Membranes / Y. Kase // In Advanced Membrane Technology Applications. John Wiley & Sons: New York. – 2008. – P. 581-598.
- [3] Yudin, V.E. New polyimide nanocomposites, based on silicate type nanotubes: Dispersion, processing and properties / V. E. Yudin, J. U. Otaigbe, S. Gladchenko, B.G. Olson, S. Nazarenko, E.N. Korytkova, V.V. Gusarov // Polymer. – 2007. – Vol. 48, № 5.
- [4] Matsumoto, K. Gas permeation of aromatic polyimides / K. Matsumoto, P. Xu // II. Influence of chemical structure. Journal of membrane science. – 1993. – Vol. 81(1-2). – P. 23-30.
- [5] Doolittle, A.K. Studies in Newtonian Flow. II. The dependence of the viscosity of liquids on free-space / A.K. Doolittle // J of Applied Physics. – 1951. – Vol. 27, № 12. – P. 1471- 1475.
- [6] Havriliak, S.A. Complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers / S. Havriliak, S. Negami // Polymer. – 1967. – Vol. 8. – P. 161-210.

Основное содержание и результаты диссертации отражены в следующих публикациях:

1. **Дао, Т.Х. Molecular mobility of thermoplastic aromatic polyimides studied by dielectric spectroscopy / N.A. Nikonorova, A.A. Kononov, H.T. Dao, R.A. Castro // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2019. – Vol. 511. – P. 109-114. (0.38/0.21)**
2. **Dao, T.H. Dielectric properties of thermoplastic polyimide R-SOD at low temperatures / T.H. Dao, R.A. Castro. // Journal of Physics: Conference Series 1135. – 2018. – 012030. – P. 1- 6 (0.38/0.30)**
3. **Dao, T.H. Dielectric spectroscopy of thermoplastic polyimide R-SOD in the region of medium and high temperatures / T.H. Dao, N.A. Nikonorova, R.A. Castro // Journal of Physics: Conference Series 1400. – 2019. – 055039. P. 1- 6**

(0.38/0.26)

4. Дао, Т.Х. Особенности процесса диэлектрической α -релаксации в ароматическом термопластичном полиимиде ОДФА-ООД / Т.Х. Дао, Н.А. Никонорова, А.А. Кононов, Р.А. Кастро // Физическое образование в вузах. – 2018. – Т. 24, № 1C. – С. 28-34. (0.44/0.24)
5. Dao, T.H. Dielectric relaxation and charge transport in aromatic thermoplastic polyimide R-SOD / Natalia A. Nikonorova, Aleksei A. Kononov, Hong T. Dao, Rene A. Castro. // Университетский научный журнал. – 2017. – № 32. С. – 33-42 (0.63/0.40)
6. Dao, T.H. Dielectric relaxation and molecular mobility in thermoplastic aromatic polyimides with different structures / Natalia A. Nikonorova, Rene A. Castro, Dao T. Hong, Alexei A. Kononov // Applied aspects of nanoscience and nano-engineering. Chapter 3. – 2019. – Р. 13-15. – ISBN: 978-1-53614-708-7. (0.20/0.12)
7. Dao, T.H. Dielectric relaxation in thin layers of the aromatic thermoplastic polyimide / Nikonorova Natalia A., Kononov Aleksei A., Dao T. Hong, Castro Rene A. // Smart nanocomposite's letters. – 2018. – С. 52-64. (0.81/0.65)
8. Dao, T.H. Research on the distribution of relaxers in thin layers of polymer nanocomposites / T.H. Dao, N.A. Nikonorova, R.A. Castro // Наука и Мир. – 2020. - № 5(81) Том 1. – С. 15-19. (0.31/0.20)