ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1994, том 36, № 9, с. 1568 - 1569

УДК 541.64:537.3

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОМ

© 1994 г. Н. А. Абрамова, Е. У. Дийкова, Ю. З. Ляховский

Санкт-Петербургский государственный технический университет
195251 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

Поступила в редакцию 21.12.93 г.

Установлено, что при введении в пленки ПВДФ цеолита наблюдалось существенное увеличение их электрической прочности при испытании на постоянном токе. Исследование ИК-спектров показало, что эти изменения связаны с увеличением содержания в модифицированных пленках кристаллической β-фазы.

Одним из способов целенаправленного изменения характеристик полимерных диэлектриков является модификация их путем введения различных добавок. Модифицирующий эффект определяется природой добавки, размерами ее частиц и концентрацией. Использование добавок, с одной стороны, увеличивает неоднородность материала, что должно приводить к уменьшению электрической прочности. Однако, с другой стороны, добавки могут приводить к модификации структуры полимера: изменению степени кристалличности, типа и размера кристаллитов, надмолекулярной структуры [1], что может проявляться в увеличении электрической прочности полимера.

Таблица 1. Значения пробивного напряжения и удельной энергии* для исходной и модифицированных пленок ПВДФ

Образец	ε	$E_{пр}$, кВ/мм	w, Дж/см^3
ПВДФ	9.7	250/360	2.7/4.9
ПВДФ + 0.1% цеолита	7.7	250/480	2.1/7.8
ПВДФ + 1.0% цеолита	7.9	240/480	2.0/8.0

* В числителе – для переменного тока, в знаменателе для постоянного.

Таблица 2. Значения нормированной оптической плотности полос поглощения в ИК-спектрах исходной и модифицированных пленок ПВДФ

ν, см$^{-1}$	D/d		
	ПВДФ	ПВДФ + 0.1% цеолита	ПВДФ + 1.0% цеолита
840	1472	2444	2519
600	328	285	310
510	685	963	976
490	630	900	937
470	724	990	1017

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали пленки ПВДФ толщиной 5.5 мкм, изготовленные лаковым способом из порошка Ф2М марки Г (ПТР – 8.72 г/10 мин) на подложке из пленки ПЭТФ толщиной 20 мкм. В качестве наполнителя использовали порошок цеолита (клиноптилолит) с диаметром частиц 1 мкм. Концентрация добавок составляла 0.1 и 1.0 мас. %.

Для исходных и модифицированных пленок измеряли электрическую прочность на переменном и постоянном токе, а также температурно-частотные зависимости ε и tgδ. Контроль структурных изменений проводили сравнением ИК-спектров исходных и модифицированных пленок (прибор ИКС-29). Величину пробивного напряжения определяли на автоматизированной пробивной установке на базе УПУ-10, которая позволяла проводить измерения на постоянном и переменном (50 Гц) токе. Измерения осуществляли на партиях из 20 образцов. Значения емкости и tgδ находили с использованием моста переменного тока Р5016 на образцах с напыленными алюминиевыми электродами при частоте измерительного сигнала 1, 5, 10 и 50 кГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что при введении цеолита пробивное напряжение при испытании на постоянном токе возрастало на ~30% по сравнению с исходным материалом (табл. 1). При испытании на переменном токе введение добавок практически не влияло на величину пробивного напряжения.

Анализ ИК-спектров показал, что исследуемая пленка ПВДФ в исходном состоянии содержит преимущественно полярную кристалличес-

кую β-модификацию. Об этом свидетельствует высокая интенсивность полос поглощения при 440, 510 и 840 $см^{-1}$. Полосы поглощения, соответствующие α-модификации, в спектре исследуемых пленок практически отсутствуют. Введение добавок цеолита не вызывает существенного изменения ИК-спектров, однако приводит к некоторому изменению оптической плотности полос, соответствующих β-форме (табл. 2). Более высокие значения отношения D/d (D – оптическая плотность, d – толщина образца) для полос 510 и 470 $см^{-1}$ в пленках с добавкой цеолита указывает на повышение содержания участков цепи в конформации плоского зигзага. При этом более низкие значения D/d для полосы 600 $см^{-1}$ в этих пленках по сравнению с исходной чистой пленкой свидетельствуют о том, что это достигается за счет увеличения содержания кристаллической β-фазы, а не за счет возрастания *транс*-последовательностей в областях аморфной фазы.

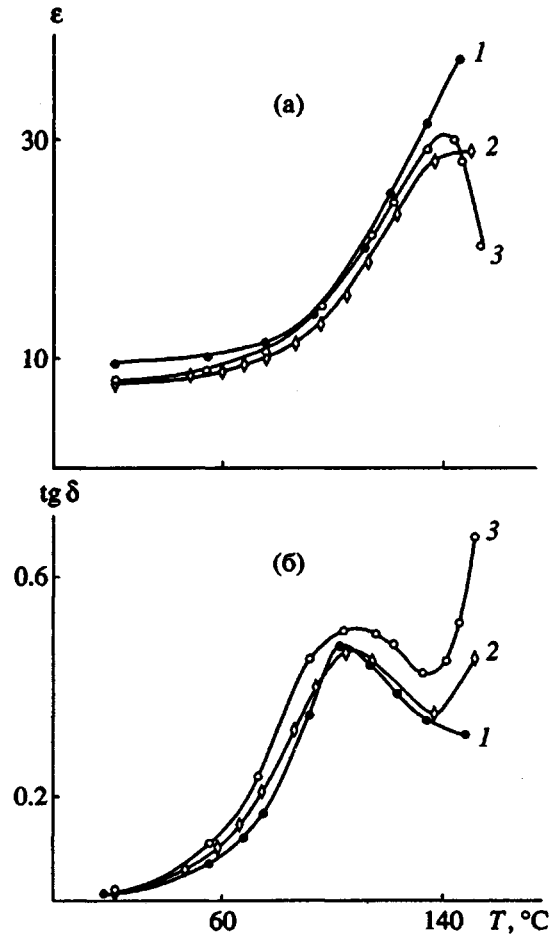
Данное предположение согласуется с температурными зависимостями ε и tgδ для исходных и модифицированных пленок (рисунок). Видно, что при введении цеолита наблюдалось существенное (~20%) уменьшение диэлектрической проницаемости и изменение характера зависимости $\varepsilon = f(T)$. При этом характер зависимостей tgδ от температуры изменялся незначительно, а величина tgδ в максимуме несколько возрастала.

В настоящее время пленки ПВДФ начинают использовать при изготовлении конденсаторов постоянного тока. Качество конденсаторов оценивается величиной удельной энергии w, которая определяется энергией, запасенной в единице объема конденсатора.

Для плоского конденсатора

$$w = E^2\varepsilon\varepsilon_0/2,$$

где E – напряженность электрического поля в диэлектрике, ε – диэлектрическая проницаемость, ε_0 – электрическая постоянная. Значения удельной энергии для исходных и модифицированных пленок приведены в табл. 1. Видно, что при испытании на постоянном токе величина удельной энергии при введении цеолита возрастала в 1.6 раза.



Температурные зависимости ε (а) и tgδ (б) для исходных (*1*) и модифицированных (*2*, *3*) пленок ПВДФ. Частота измерительного сигнала 1 кГц, концентрация цеолита 0.1 (*2*) и 1.0% (*3*).

Авторы выражают благодарность Ю.А. Ильину и Г.И. Щупак за помощь в изготовлении пленок, а также Т.Ф. Ивановой за помощь в записи ИК-спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Электрические свойства полимеров / Под ред. Сажина Б. И. Л.: Химия, 1986.

Electric Strength of Zeolite-Modified Poly(Vinylidene Fluoride) Films

N. A. Abramova, E. U. Diikova, and Yu. Z. Lyakhovskii

St. Petersburg State Technical University, ul. Politekhnicheskaya 29, St. Petersburg, 195251 Russia

Abstract – In trials at the direct current the electric strength of PVDF films is found to rise upon addition of zeolite. The investigation of IR-spectra shows, that these changes are connected with the increase in the content of crystalline β-phase in modified films.