

P29

**Abdel Hadi KASSIBA^c, Łukasz LASKOWSKI^a,
Joanna ŚWIĄTEK-PROKOP^b, Józef ŚWIĄTEK^a,
Mohamed TABELLOUT^c i Stanisław TKACZYK^a**

^a Instytut Fizyki, Akademia im. J. Długosza, al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa

^b Instytut Edukacji Technicznej, Akademia im. J. Długosza, al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa

^c Laboratoire de Chimie et Physique des Matériaux Polymères, Département de Physique UFR Sciences-UMR CNRS 6515, Université du Maine, BP535, 72085 Le Mans Cedex 9, France

Właściwości dielektryczne spolaryzowanego polietylenu modyfikowanego maleinianem dodecylovym

Wstęp

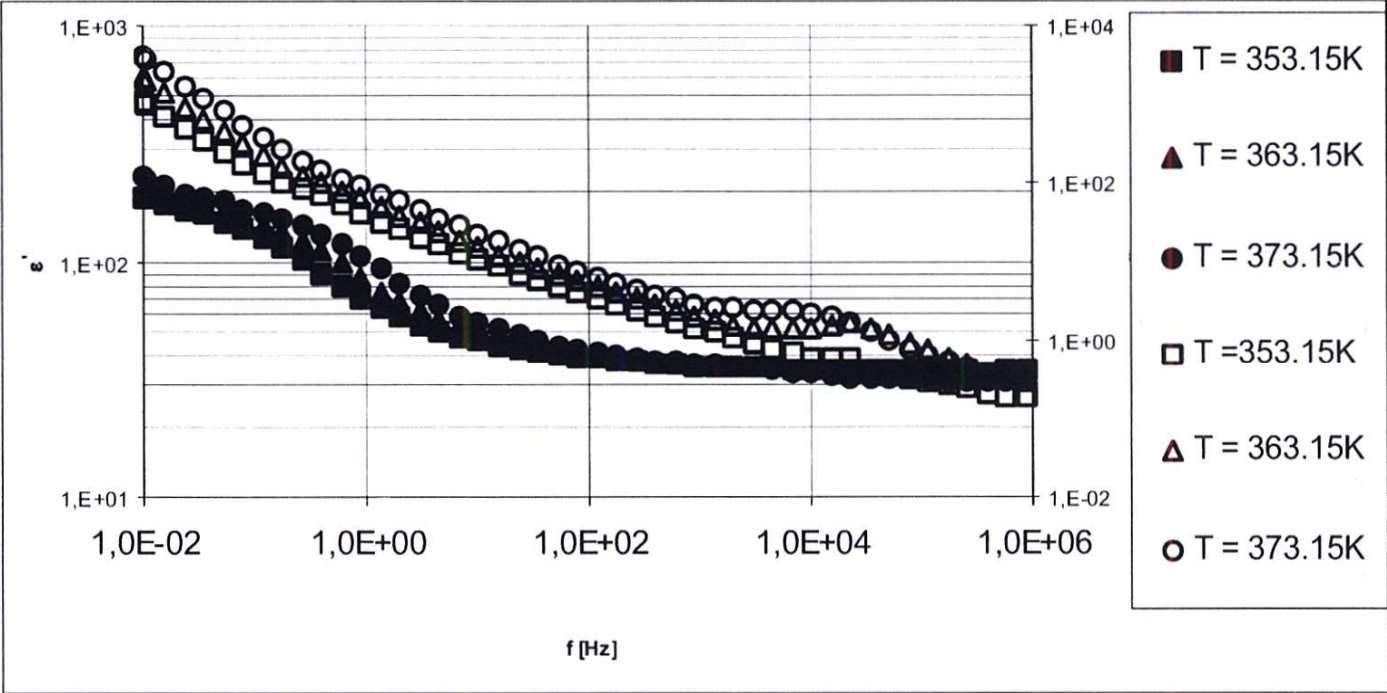
Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu modyfikacji polietylenu niskiej gęstości maleinianem dodecylovym na jego własności dielektryczne. Materiał ten przygotowany był w polu elektrycznym rzędu 10^5 V/m. Porównano wyniki otrzymane dla tego materiału z wynikami uzyskanymi z próbki przygotowanej bez pola elektrycznego (niespolaryzowanej). Zaobserwowano znaczne różnice w dielektrycznych własnościach obu rodzajów próbek. Podjęto próbę wyjaśnienia wpływu pola elektrycznego na własności modyfikowanego polietylenu oraz wyjaśnienia mechanizmów obserwowanych zjawisk.

Część doświadczalna

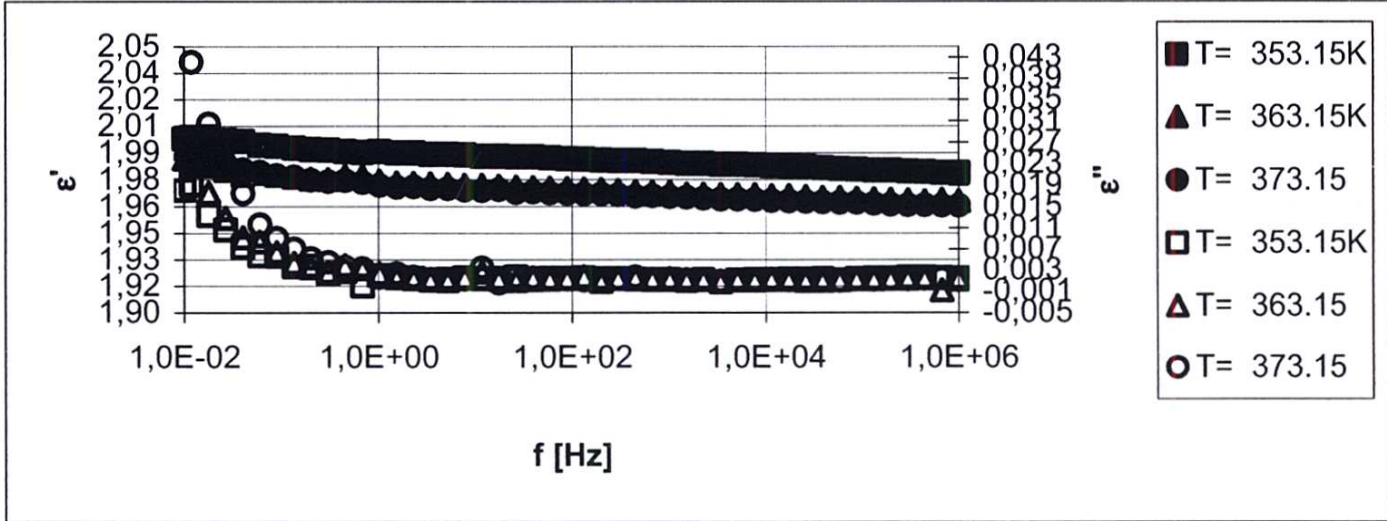
Materiałem użytym do eksperymentu był polietylen niskiej gęstości modyfikowany maleinianem dodecylovym (LDPE+MD). Modyfikator dodawano do polimerowej matrycy w ilości 2.83%. W czasie obróbki termicznej materiał poddany był działaniu pola elektrycznego wartości około $5 \cdot 10^5$ V/m. Badania wykonywano za pomocą szerokopasmowego spektrometru dielektrycznego firmy Solatron typ 1260 w zakresie częstości od 10^{-2} do 10^7 Hz. Wszystkie pomiary wykonano w Laboratorium Chemii i Fizyki Materiałów Polimerowych wydziału Fizyki na Uniwersytecie Le Mans (Francja).

Wyniki i interpretacja

Widmo dielektryczne omawianego materiału, otrzymane w wysokich temperaturach, prezentowane jest na rys. 1 (w niższych temperaturach prezentowane zjawiska są słabo widoczne). Dla porównania na rys. 2 zamieszczono widmo dielektryczne niepolarnego materiału.



Rys. 1. Zależność przenikalności dielektrycznej rzeczywistej i urojonej od częstości dla spolaryzowanego polietylenu modyfikowanego maleinianem dodecyłowym, dla temperatur 253.15 K, 263.15 K i 273.15 K. Znaczniki wypełnione odnoszą się do rzeczywistej części przenikalności dielektrycznej, natomiast znaczniki puste do części urojonej



Rys. 2. Zależność przenikalności dielektrycznej rzeczywistej i urojonej od częstości dla polietylenu modyfikowanego maleinianem dodecyłowym (substancja niepolarna), dla temperatur 253.15 K, 263.15 K i 273.15 K. Znaczniki wypełnione odnoszą się do rzeczywistej części przenikalności dielektrycznej, natomiast znaczniki puste do części urojonej

Na rys. 1 obserwujemy znaczny wzrost części rzeczywistej przenikalności dielektrycznej od około 2 dla niepolarnego LFPE+MD (rys. 2) do około 35 dla

polarnej substancji w przedziale częstości 10^6 do 10^1 Hz. Oprócz tego na wykresie widać duży wzrost części rzeczywistej przenikalności elektrycznej przy częstościach mniejszych od 10^2 Hz. Świadczy to prawdopodobnie o zachodzącym w tej substancji zjawisku relaksacji. Na wykresie uwidacznia się jeszcze jedno zjawisko, a mianowicie zachodząca przy częstości około 10^4 Hz relaksacja. Widać tu bowiem wyraźny pik stratności i towarzyszący temu powolny wzrost części rzeczywistej przenikalności.

W czasie pomiarów dielektrycznych w badanej próbce zaobserwowano:

- zjawisko polaryzacji elektrod zachodzące przy częstościach poniżej 1 Hz,
- relaksację przy częstości około 10^4 Hz,
- relaksację przy częstości 0.2 Hz.

Wykres można więc opisać przy pomocy dwóch funkcji Havriliaka-Negamiego [1]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon_1}{\left[1 + (i\omega\tau_{HN1})^{\alpha_1}\right]^{\beta_1}} + \frac{\Delta\varepsilon_2}{\left[1 + (i\omega\tau_{HN2})^{\alpha_2}\right]^{\beta_2}} + \frac{\sigma_{dc}}{i\varepsilon_0\omega^n} \quad (1)$$

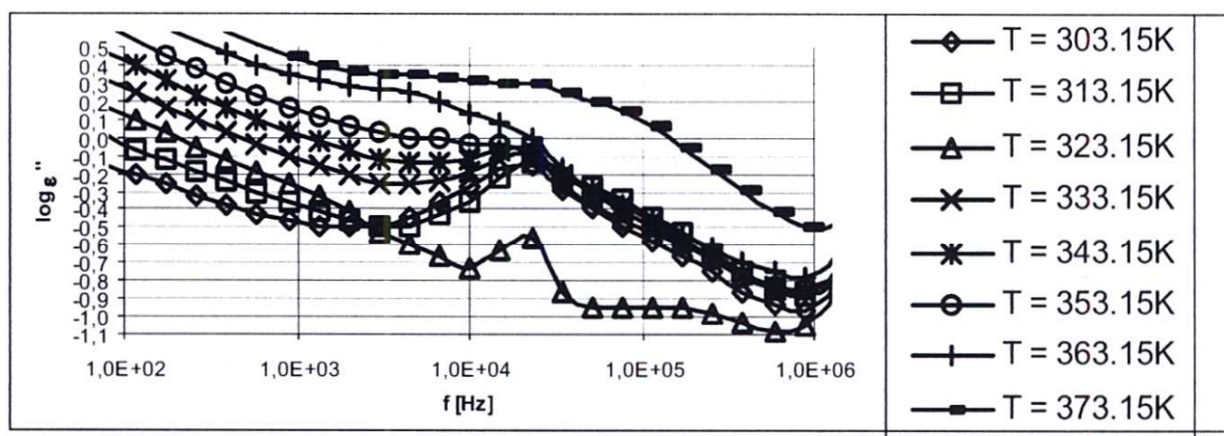
gdzie: ε_{∞} — przenikalność dielektryczna dla pola nieskończenie szybko zmiennego, $\Delta\varepsilon_1$ i $\Delta\varepsilon_2$ — amplitudy dielektryczne procesów relaksacyjnych, τ_{HN1} i τ_{HN2} — czasy relaksacji Havriliaka-Negamiego, σ_{dc} — przewodnictwo stałoprądowe, ω — częstość kołowa zewnętrznego pola, α_1 , α_2 , β_1 , β_2 — parametry dopasowania uwzględniające symetryczne i asymetryczne poszerzenie funkcji relaksacji, n — stała.

W tab.1 zamieszczono wartości parametrów w równaniu Havriliaka-Negamiego dla temperatur prezentowanych na rys.1. Wartości tych współczynników zostały otrzymane przez dopasowanie funkcji Havriliaka-Negamiego przy pomocy programu WinFit.

Tab. 1. Wartości parametrów w równaniu Havriliaka-Negamiego dla temperatur 353.15 K, 363.15 K i 373.15 K

Temp. [K]	σ_{dc} [S/cm]	n	$\Delta\varepsilon_2$	τ_{HN2} [s]	ε_{inf}	α_2	β_2	$\Delta\varepsilon_1$	τ_{HN1} [s]	α_1	β_1
373.0	$2.34 \cdot 10^{-11}$	1.00	3.760	$4.23 \cdot 10^{-05}$	30.800	1.000	0.555	129.000	$4.24 \cdot 10^{-01}$	0.976	0.469
363.0	$1.22 \cdot 10^{-11}$	1.00	2.540	$1.06 \cdot 10^{-05}$	30.800	1.000	0.646	134.000	$1.08 \cdot 10^{00}$	1.000	0.434
353.0	$6.08 \cdot 10^{-12}$	1.00	1.120	$5.73 \cdot 10^{-05}$	32.500	0.603	0.361	136.000	$1.93 \cdot 10^{00}$	1.000	0.451

Aby móc powiedzieć coś więcej o obserwowanych zjawiskach, należało przeprowadzić badania dielektryczne w szerszym zakresie temperatur i zbadać przemieszczanie się pików relaksacyjnych wraz ze zmianą temperatury. Zachowanie pierwszego pików relaksacyjnych w domenie temperaturowej jest typowe dla relaksacji – maksimum absorpcji przesuwają się z temperaturą w stronę wyższych częstości. Natomiast drugi pik zachowuje się dość nietypowo. Jego maksimum nie przemieszcza się ze zmianą temperatury. Jego dokładny kształt zaprezentowano na rys. 3.



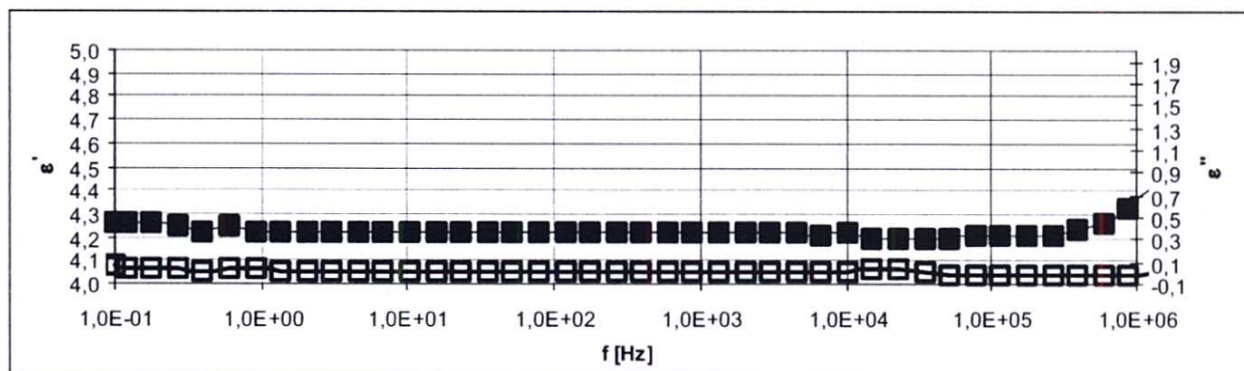
Rys. 3. Zależność urojonej części przenikalności dielektrycznej od częstotliwości dla LDPE+MD przygotowanego w polu elektrycznym dla zakresu temperatur od 303.15 K do 373.15 K (wybrany fragment widma)

Nie przesądza to jednak o braku relaksacji w tym rejonie. W pracy [5] badano relaksacje o podobnym kształcie.

Źródłem obserwowanych zjawisk mogą być:

- jony,
- dipole,
- dziury.

Pierwszą tezę można łatwo zweryfikować przez pomiar widma dielektrycznego części próbki, na którą nie działało pole elektryczne. Jony na skutek dyfuzji powinny się rozprzestrzenić w całej objętości próbki, więc dla różnych jej części spektrum powinno być podobne. Tymczasem niczego takiego nie obserwowano. Wyniki badań części, na którą nie działało pole elektryczne, zaprezentowano na rys. 4.

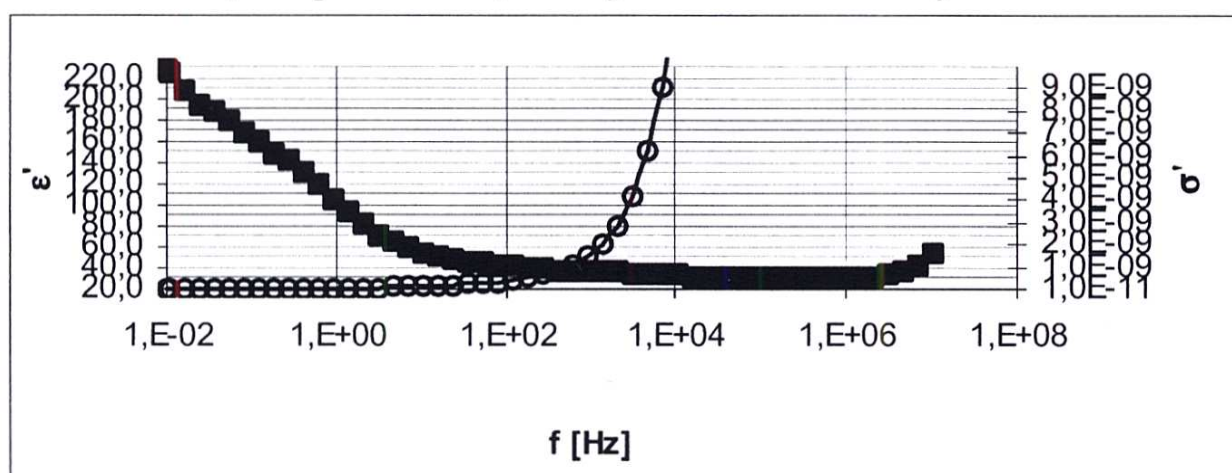


Rys. 4. Zależność przenikalności dielektrycznej od częstotliwości dla LDPE+MD z części próbki, na którą nie działało pole elektryczne, w temperaturze 373.15 K. Znaczniki wypełnione odnoszą się do rzeczywistej części przenikalności dielektrycznej, natomiast znaczniki puste do części urojonej

Widać, że widmo dielektryczne dla części próbki, na którą nie działało pole elektryczne, jest zupełnie różne od wykresu dla próbki z części, na którą działało pole elektryczne. Nie pokazuje on żadnych strat, które mogłyby świadczyć o relaksacji. Nawet przy niskich częstotliwościach nie można obserwować polaryzacji elektrod. Przy obecności jonów, na skutek zjawiska dyfuzji musiałyby się one znaleźć i w tej części próbki. To spowodowałoby straty przy niskich częstotliwościach, a także wyższą, niż tu obserwujemy, wartość rzeczywistej przenikalności

dielektrycznej. Można więc z całą pewnością stwierdzić, że za obserwowane zjawiska nie odpowiadają jony.

Innym faktem przemawiającym za tym, że relaksacja nie jest wywołana obecnością jonów, jest wykres zależności przewodnictwa elektrycznego od częstości. Zamieszczono go na rys. 5, dla porównania razem z częścią rzeczywistą przenikalności elektrycznej. Jak widać na tym wykresie, w kierunku wysokich częstości, poza obszarem relaksacji, przewodnictwo elektryczne prądu przemiennego bardzo gwałtownie wzrasta. Dobrze tę sytuację można opisać przyjmując hipotezę istnienia dziur w materiale. Przy obróbce termicznej próbki w polu elektrycznym elektrony były wyrywane z jej objętości. Ze względu na wysoki potencjał jonizacyjny miedzi elektrony nie były wyrywane z katody (materiał elektrod). W próbce więc otrzymano nadmiarowy ładunek dodatni.



Rys. 5. Zależność przewodnictwa i rzeczywistej części przenikalności elektrycznej od częstości dla LDPE+MD przygotowanego w polu elektrycznym, dla temperatury 373.15 K. Znaczniki wypełnione odnoszą się do rzeczywistej części przenikalności dielektrycznej, natomiast znaczniki puste do części rzeczywistej przewodnictwa elektrycznego

Dla badanego związku wykonano symulację przy pomocy programu Hyper Chem. Wynika z nich, że cząstka szczepionego polietylenu maleinianem dodecyłowym ma potencjał jonizacyjny w przybliżeniu równy potencjałowi czystego modyfikatora i jest on dużo niższy od potencjału jonizacyjnego czystego polietylenu. Jest to bardzo istotne w przypadku przyjęcia tezy o istnieniu dziur po elektronach w materiale. Z symulacji wynika, że lokalizowałyby się one w cząsteczce modyfikatora. Relaksacje dielektryczne mogą być więc spowodowane ruchami części łańcucha polietylenowego, zawierającego cząsteczkę maleinianu dodecyłowego. To tłumaczyłoby także, dlaczego nie obserwowano podobnych zjawisk w przypadku spolaryzowanego polietylenu modyfikowanego tetrahydroftalenem allilowym. Maleinian dodecyłowy jest znacznie silniejszym modyfikatorem i łatwiej nim niż tetrahydroftalenem allilowym zaszcześcić polietylen. W przypadku tego drugiego modyfikatora nie należy się więc spodziewać ruchów łańcucha polietylenu (cząstka tetrahydroftalenu nie będzie z nim połączona).

Ze względu na częściowo krystaliczną strukturę badanego materiału, prawdopodobnym wydaje się, że ruchy łańcuchów polietylenu, będące przyczyną re-

laksacji, odbywają się w amorficznych obszarach próbki. Częsteczka maleinianu jest zbyt duża, aby uczestniczyć w fazie krystalicznej polietylenu.

Podsumowanie

Jak widać, pole elektryczne wywarło na badany związek znaczny wpływ. Stała dielektryczna odpowiadająca nieskończenie wysokim częstościom wzrosła do wartości niespotykanych w materiałach polimerowych. Uwidoczniły się także dwie relaksacje dielektryczne, które nie były obserwowane w materiale przygotowanym bez pola elektrycznego. Autorzy badali także polietylen modyfikowany tetrahydroftalanem allilowym, przygotowanym w podobny sposób, ale w tym przypadku zaobserwowano jedynie wzrost wartości rzeczywistej przenikalności dielektrycznej. Kluczową kwestią może się tu więc okazać rodzaj reakcji zachodzącej pomiędzy modyfikatorem a polietylenową matrycą.

W pracy zaprezentowano pierwsze uzyskane rezultaty, materiał będący przedmiotem niniejszej pracy jest nadal badany.

Literatura

- [1] Kremer F., Schönhals A., *Broadband dielectric spectroscopy*, Springer, Berlin 2003.
- [2] Jonscher A.K., *Dielectric relaxation in solids*, Chelsea Dielectric Press, London 1978.
- [3] Jonscher A.K., *Universal relaxation law*, Chelsea Dielectric Press, London 1996.
- [4] McCrum N.G., Read B.E., Williams G., *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*, Dover Publications, New York 1991.
- [5] Alvarez C., Sics I., Nogales A., Denchev Z., Funari S.S., Ezquerra T.A., *Structure-dynamics relationship in crystallizing poly(ethylene terephthalate) as revealed by time-resolved X-ray and dielectric methods*, Polymer 45 (2004) 3953 – 3959.