

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ЯВЛЕНИЙ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСАДИАЗОЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*В. В. Коршак, В. М. Мамедов, Г. Е. Голубков, Д. Р. Тур*

Ранее было сообщено [1, 2], что оксадиазольные соединения по значениям  $\rho_v$ ,  $\epsilon'$  и  $\operatorname{tg} \delta$  относятся к низкокачественным диэлектрикам с высокой температурой размягчения ( $T_{\text{разм}} = 450^\circ$ ). В данной работе приведены результаты измерений диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в интервале частот  $0,5 \cdot 10^2 - 0,5 \cdot 10^4$  Гц и в области температур  $-100 - +400^\circ$ , а также проводимости в этом тем-

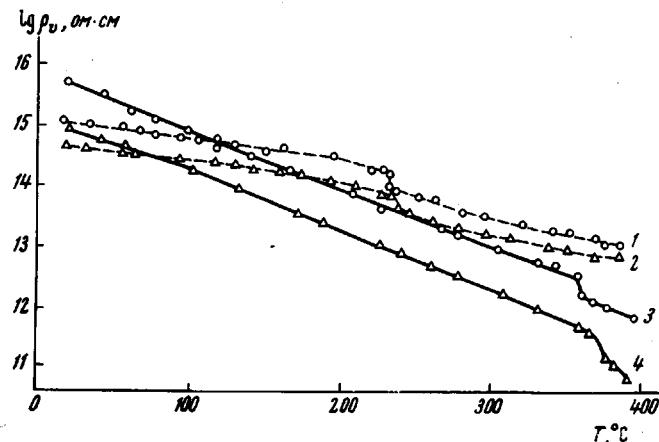
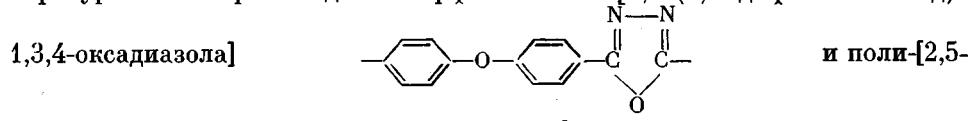


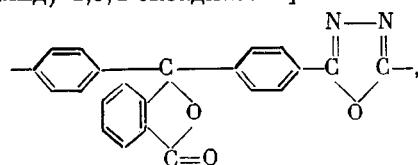
Рис. 1. Температурная зависимость удельного объемного сопротивления для пленок:

1 — поли-[2,5-(4,4'-дифениленоксид)-1,3,4-оксациазола], 3 — поли-[2,5-(4,4'-дифениленфталид)-1,3,4-оксациазола] без дополнительной термообработки; 2, 4 — то же после дополнительной термической обработки в вакууме при 250° в течение 1 часа

пературном интервале для аморфного поли-[2,5-(4,4'-диФениленоксид)-



(4',4''-дифениленфталид)-1,3,4-оксадиазола]



синтезированных одностадийной поликлицизацией в полифосфорной кислоте [3,5,6].

Указанные исследования проводили на пленочных образцах толщиной 50 мк, полученных поливом на стеклянную подложку из раствора в смеси тетрахлорэтана с фенолом (3 : 1 по весу). Для полного удаления растворителя перед исследованием пленки сушили в вакуме при ~100°.

Используя известный метод определения времени релаксации в зависимости  $\ln 2\pi f_{\max} = \varphi \left( \frac{1}{T} \right)$  по  $\operatorname{tg} \delta = \varphi(T)$  для разных частот, а также  $\lg \rho_v = \varphi(T)$  определены кажущиеся энергии активации поляризационных процессов, процесса проводимости и определены температуры стеклования  $T_c$  (рис. 1-3) найдена как

соответствующая времени релаксации, близкому к 1 сек. для высокотемпературной (дипольно-сегментальный)  $T_{\text{cc}}$  и для низкотемпературной (дипольно-групповой)  $T_{\text{cr}}$  области диэлектрических потерь.  $T_{\text{cc}}$  — температура, при которой заторможены колебания сегментов относительно оси макромолекулы, вызываемые электрическим полем, а  $T_{\text{cr}}$  — температура, при которой заторможено перемещение отдельных групп. Температуру стеклования по электропроводности находили по излому на кривой  $\lg \rho_e = \phi(T)$  (рис. 1).

Замена простой эфирной связи на боковую фталидную группировку приводит к заметному увеличению  $\tan \delta$  в максимуме, который связан с релаксацией полярных групп (рис. 2). У обоих полимеров обнаружива-

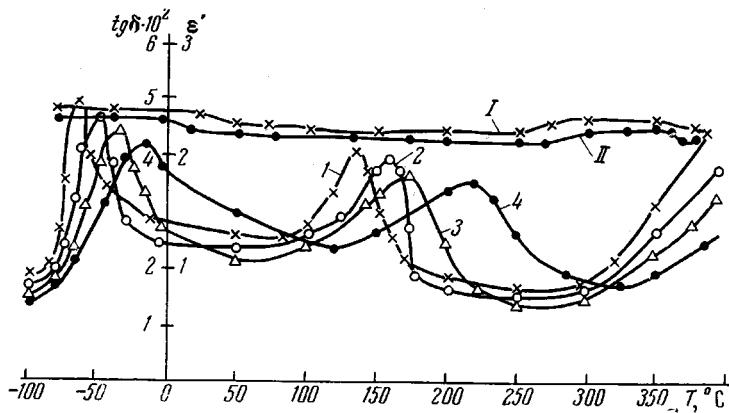


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  при частотах 50 (I) и  $0,5 \cdot 10^4$  (II) Гц и тангенса угла потерь  $\tan \delta$  при частотах: 1 — 50, 2 —  $4 \cdot 10^2$ , 3 —  $10^3$  и 4 —  $0,5 \cdot 10^4$  Гц для поли-[2,5-(4',4"-дифениленфталид)-1,3,4-оксадиазольной] пленки

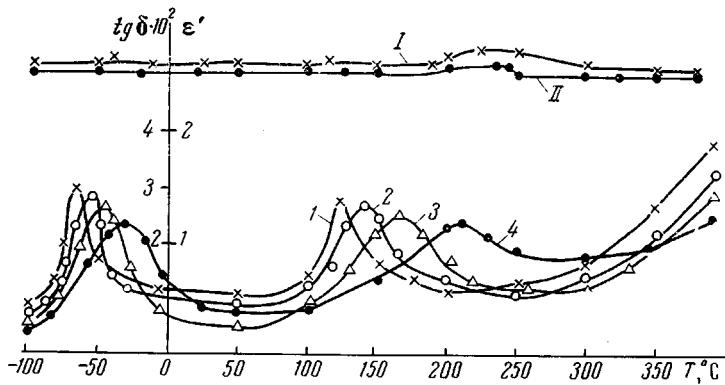


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  при частотах 50 (I) и  $0,5 \cdot 10^4$  (II) Гц и тангенса угла потерь  $\tan \delta$  при частотах: 1 — 50, 2 —  $4 \cdot 10^2$ , 3 —  $10^3$  и 4 —  $0,5 \cdot 10^4$  Гц для поли-[2,5-(4',4"-дифениленоксид)-1,3,4-оксадиазольной] пленки

ются две области потерь. Учитывая данные, полученные при изучении полиимидов одним из авторов [4], можно предполагать, что высокотемпературный максимум  $\tan \delta$  обусловлен наличием полярных примесей (влага и др.) в полимере. В случае поли-[2,5-(4',4"-дифениленфталид)-1,3,4-оксадиазола] эти примеси связаны с боковыми группами макромолекулы и перемещаются в электрическом поле вместе с этими группами, о чем свидетельствует близость величины кажущейся энергии активации для обоих процессов в полимере.

**Исследованные параметры для изученных полимеров**

Полимер	$T_c, ^\circ C$			Энергия активации $U$ , ккал/моль			$\eta, \text{dL/g}$ в смеси тетрахлорэтана с фенолом	$d, \text{g/cm}^3$			
	по термомеханическим свойствам	по электропроводности	экстраполяцией к $\ln 2\pi/\max = 0$								
					для высокотемп. потерь $T_{cc}$	для групповых потерь $T_{cr}$					
	240	235	45	-94	19	14	3,3	1,3075			
	380	360	40	-100	18	11	3,0	1,3195			

Появление боковой фталидной группы в полимерной цепи несколько снижает величину энергии активации (таблица).

Для температурной зависимости  $\rho_v$  (рис. 1) для поли-[1,3,4-оксадиазола] на основе дифенилоксидикарбоновой кислоты обнаружен перегиб, что может свидетельствовать о переходе полимера в иное состояние. Эта температура близка к  $T_c$ , найденной термомеханическим методом. Эта картина повторяется также и для полиоксадиазола на основе 4',4"-дифенилфталиддикарбоновой кислоты.

Дополнительная термообработка в вакууме при  $250^\circ$  в течение часа мало влияет на зависимость  $\rho_v$  от температуры: форма кривой сохраняется, но проводимость немного увеличивается.

### Выводы

1. Исследованы  $\rho_v$ ,  $\varepsilon'$  и  $\tg \delta$  в широком интервале температур для поли-[1,3,4-оксадиазолов] на основе дифенилоксидикарбоновой кислоты и 4',4"-дифенилфталиддикарбоновой кислоты.

2. Найдено, что при замене простой эфирной связи на боковую фталидную группировку диэлектрические свойства заметно не изменяются. Дополнительная термообработка мало понижает удельное электрическое сопротивление.

Институт элементоорганических  
соединений

Поступила в редакцию  
12 XII 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Г. Е. Голубков, В. М. Мамедов, Тезисы докладов на совещании по электрофизическим свойствам полимеров, НИИПМ, 1967, стр. 37.
2. В. В. Коршак, Г. Е. Голубков, В. М. Мамедов, Е. С. Кронгауз, А. Л. Рusanов, Тезисы доклада на Всесоюзном совещании по органическим полупроводникам, Рига, 1967.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Авт. свид., 221276, 1967; Бюлл. изобретений, 1968, № 21, 92.
4. В. А. Талыков, Г. Е. Голубков, Т. А. Угарова, А. И. Иконникова, Электронная техника, 1967, № 4, 64.
5. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Д. Р. Тур, Высокомолек. соед., Б10, 396, 1968.
6. С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 2827.