

диффузии фреонов в резинах с ростом давления происходит по экспоненциальному закону. Графические зависимости коэффициентов сорбции и проницаемости от давления фреонов в паровой фазе имеют перегиб, разделяющий кривую на два участка, каждый из которых описывается показательной функцией. Наличие двух участков обусловлено различием характера зависимости коэффициентов сорбции от давления паров фреонов на этих участках.

Ленинградский филиал  
научно-исследовательского института  
резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
9 VII 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

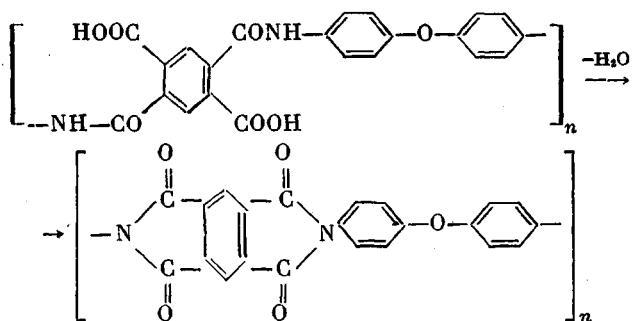
1. H. Fujita, Fortschr. Hochpol. Forsch. 3, 1, 1961.
2. Н. Г. Колядина, А. П. Езжев, Г. М. Бартенев, Э. Н. Голован, Сб. Резина — конструкционный материал современного машиностроения, изд-во «Химия», 1967, стр. 312.
3. Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, Изд-во иностр. лит., 1948.

УДК 541.64 : 539.221

### РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДНОЙ ПЛЕНКЕ

*Г. А. Лущейкин, Б. С. Грингут*

Промышленные полипиромеллитимидные пленки (ПМ) получают в настоящее время путем дегидроциклизации полиамидокислоты при термообработке [1]. При этом имеет место реакция



Исходная полиамидокислота обладает полярными группами, в том числе карбоксильными, которые могут быть причиной появления максимумов диэлектрических потерь на температурной или частотной зависимостях диэлектрических потерь. В результате реакции получается полимер, содержащий полярные карбонильные группы в симметричных циклических группировках, в этом случае дипольные моменты групп скомпенсированы и максимумов диэлектрических потерь обычно не наблюдается. Вследствие высокой термостойкости ПМ-пленки находят широкое применение в промышленности, и их свойства являются объектом интенсивного изучения.

Исследование диэлектрических свойств пленок ПМ производили неоднократно [2—4]. Было найдено, что в области низких температур ( $-60$  —  $10^\circ$ ) наблюдаются диэлектрические потери  $\epsilon''$ , энергия активации процесса релаксации составляет  $15,4$  [2]; по другим данным  $10,7$  ккал/моль

[4]. Первоначально предполагалось [2], что появление низкотемпературных диэлектрических потерь связано с релаксационной подвижностью концевых карбоксильных или аминогрупп, являющихся сильными диполями. Такое предположение оправдывалось тем, что положение максимума диэлектрических потерь на температурной шкале и величина энергии активации процесса были схожи с аналогичными параметрами, полученными для полиэтилентерефталатной пленки, для которой природа появления дипольно-групповых потерь была выяснена достаточно определено [5]. В последних работах было показано [4], что при измерениях в вакууме или в атмосфере инертного газа низкотемпературный максимум значительно понижается или полностью исчезает. Авторы объясняют

это явление возможной абсорбцией пленкой «различных полярных частиц (полярные частицы газа, влага) и ионов, способных влиять на величину и характер изменения тангенса угла диэлектрических потерь  $\tan \delta$  и диэлектрической проницаемости». Повышенную абсорбционную способность ПМ-пленок объясняют наличием большого количества бензольных колец с делокализованными электронами [4].

При температурах около  $150^\circ$  наблюдали [2] небольшой максимум диэлектрических потерь, положение которого не менялось с изменением частоты поля  $f$  и появление которого предположительно связывали с остатками полиамидокислоты в пленке [1, 2]. При температурах выше  $200^\circ$  наблюдали монотонное повышение величины  $\epsilon''$  вследствие роста проводимости с температурой.

Нами проводилось исследование диэлектрических свойств промышленной полиимидной пленки в диапазоне температур  $-60 - 200^\circ$  и частот  $50 \text{ Гц} - 3 \text{ МГц}$ . Удельное объемное сопротивление  $\rho_x$  определяли в диапазоне температур  $20 - 250^\circ$ . Во всех случаях применяли электроды из

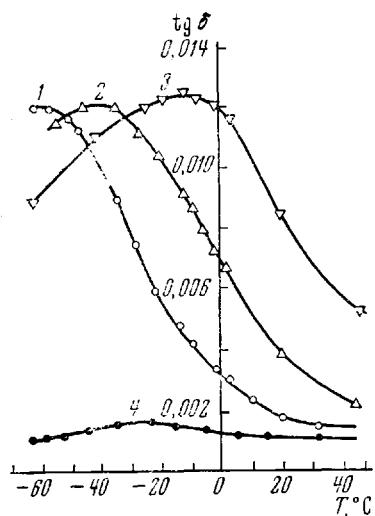


Рис. 1. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от температуры и частоты в области низких температур:

1 — 1, 2 — 10, 3 — 100 (образец выдержан при относительной влажности 65%), 4 — 1 кг/м<sup>2</sup> (тот же образец после осушки)

серебра, нанесенные напылением в вакууме. Толщина пленок составляла около 40 мк.

На рис. 1 представлены полученные зависимости  $\tan \delta$  от температуры в области низких температур. При предварительном кондиционировании в стандартных условиях (7 суток при  $20^\circ$  и относительной влажности 65%) полученные зависимости совпадают с литературными данными, наблюдается максимум  $\tan \delta$ , энергия активации процесса релаксации составляет 11 ккал/моль. После выдержки того же образца 12 час. в закрытой колбе с  $\text{P}_2\text{O}_5$  при комнатной температуре и при последующих измерениях образца в этой же колбе наблюдается зависимость, представленная на кривой 4 рис. 1. Можно видеть, что после сушки образца величина  $\tan \delta$  существенно понижается, максимум  $\tan \delta$  уменьшается почти до полного исчезновения, положение максимума  $\tan \delta$  на температурной шкале изменяется.

По-видимому, наблюдаемые низкотемпературные диэлектрические потери можно отнести почти целиком за счет абсорбированной влаги.

Результаты, представленные на рис. 2, показывают, что при этих температурах наблюдается максимум  $\epsilon''$ , который смещается в область более высоких частот с повышением температуры, что характерно для релаксационного процесса. Расчет кажущейся энергии активации процесса релак-

сации дает величину 19,3 ккал/моль. Зависимость частоты максимума диэлектрических потерь от обратной абсолютной температуры, по наклону которой производили вычисление энергии активации, представлена на рис. 3. Экспериментальные точки удовлетворительно укладываются на прямую.

Температурная зависимость удельного объемного сопротивления, представленная в координатах логарифм  $\rho_v$  как функция обратной або-

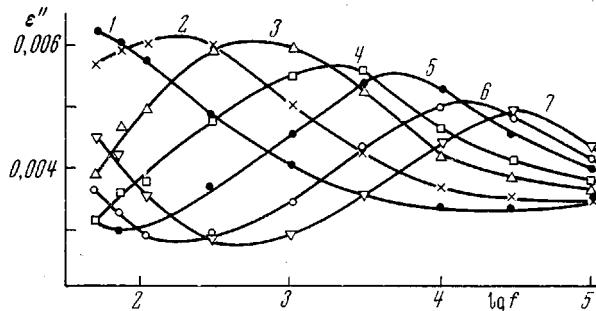


Рис. 2. Зависимость  $\epsilon''$  от логарифма частоты и температуры в области повышенных температур:

1 — 90, 2 — 110, 3 — 130, 4 — 150, 5 — 170, 6 — 190, 7 — 200°

лютной температуры, показана на рис. 3. Зависимость представляет собой ломаную, состоящую из двух отрезков прямых, точка излома приходится примерно на 140°. Наличие излома понижает диэлектрические свойства пленок при повышенных температурах. Температурный коэффициент электропроводности составляет в диапазоне температур 50—140° 10,3, выше 140° — 30 ккал/моль.

Данные, полученные по измерениям диэлектрических потерь ПМ-пленок при температурах вблизи 150, показывают, что, по-видимому, при этих температурах имеет место релаксационный переход, связанный с движением участков полимерных цепей, содержащих полярные группы, не вступившие в реакцию дегидроциклизации, т. е. остатки полиамидокислоты.

Температурная зависимость электросопротивления подтверждает этот вывод, поскольку излом на температурной зависимости, показанной на рис. 3, обычно наблюдается вблизи температуры перехода [6].

Изложенный выше вывод подтверждается данными, полученными в работе [7] по фотоупругости полиамидокислоты и пленки ПМ, где показано, что при 150° наблюдается изгиб на температурной зависимости фотоупругости пленки ПМ. При этой же температуре наблюдается размягчение полиамидокислоты.

Следует отметить, что динамические механические исследования полиимидной пленки показали наличие перехода при низких температурах [8], связанного как предполагают, с разрушением водородных связей, образовавшихся между молекулами воды и карбонильным кислородом и делающими структуру материала более жесткой. Энергия активации процесса

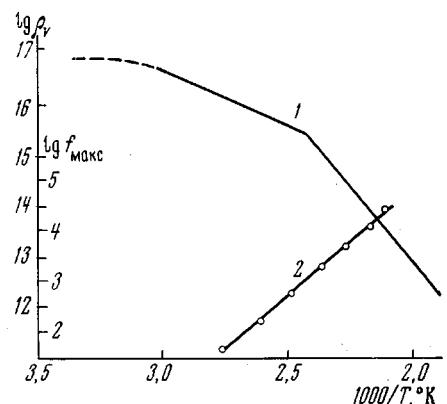


Рис. 3. Зависимость логарифма удельного объемного сопротивления (1) и логарифма частоты максимума диэлектрических потерь (2) (в области повышенных температур) от обратной абсолютной температуры

составляет 11,4 ккал/моль, т. е. совпадает с нашими данными, полученными из диэлектрических измерений.

Что касается повышенных температур, то динамическим механическим методом [8] найдено наличие максимума потерь, причем с уменьшением толщины образцов величина потерь возрастает, и максимум сдвигается в область более низких температур (до 80°). В отношении объяснения механизма явления мнения расходятся. В работе [9] предполагают, что причина наблюдаемого перехода лежит в межплоскостной подвижности типа наблюданной в графите, в более поздней работе [8] отвергают такое объяснение и связывают переход с вращением ди-(4-аминофенил)эфирных групп.

Объяснение низкотемпературного перехода в работе [8] в общем подтверждается нашими экспериментальными данными. Что касается высокотемпературного перехода, то объяснение его появления подвижностью участков макромолекул с карбоксильными и аминными группами, т. е. по существу, остатков полиамидокислоты, представляется более правильным.

### Выводы

1. Ранее наблюдаемый низкотемпературный релаксационный процесс определяется присутствием влаги, адсорбированной образцами полиимидных пленок.

2. Показано, что полиимидные пленки проявляют диэлектрическую релаксацию при температурах вблизи 150°, обусловленную, по-видимому, подвижностью участков макромолекул с карбоксильными и аминными группами. Энергия активации процесса релаксации составляет 19,3 ккал/моль. Полученный результат не подтверждает данных, приведенных в работе [2], об отсутствии сдвига максимума  $\text{tg } \delta$  при изменении частоты измерения вблизи 150°.

Научно-исследовательский  
институт пластических масс

Поступила в редакцию  
9 VII 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, изд-во «Наука», 1968.
2. L. E. Amborski, Industr. and Engng Chem. Product Res. and Development, 2, 189, 1963.
3. М. М. Котон, Б. И. Яковлев, А. П. Рудаков, Т. С. Князева, Ф. С. Флоринский, М. И. Бессонов, М. М. Кулева, Г. А. Толпарова, Л. А. Лайус, Ж. прикл. химии, 38, 2728, 1965.
4. Н. Н. Соколов, В. А. Талыков, Г. Е. Голубков, Вопросы электрической изоляции, труды ВЭИ, вып. 77, изд-во «Энергия», 1968, стр. 45.
5. L. N. Amborski, J. Polymer Sci., 62, 331, 1962.
6. Б. И. Сажин, Электропроводность полимеров, изд-во «Химия», 1965.
7. М. И. Бессонов, Высокомолек. соед., A9, 206, 1967.
8. G. A. Bergner, D. E. Kline, J. Appl. Polymer Sci., 12, 593, 1968.
9. K. Ikeda, J. Polymer Sci., B4, 353, 1966.