

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИДОВ

*В. С. Воищев, Б. И. Михантьев, Б. И. Сажин,
Н. Д. Малегина, Б. В. Котов, Т. А. Гордина*

Исследованию электрических свойств высокотермостойких полигетероариленов уделяется особое внимание в связи с развитием их промышленного получения. Однако специфика влияния химического строения и условий на электрические свойства этого класса гетероциклических полимеров изучена недостаточно.

Данная работа посвящена изучению электрофизических свойств, синтезированных полипиромеллитидов, содержащих в главной полимерной цепи звенья дифениламина и его N-замещенных [1], а также звенья дифенилсульфида и дифенилоксида. Установление корреляций между химическим строением, электрическими и оптическими свойствами полимеров дает возможность находить новые области их практического применения.

Экспериментальная часть

Исследованные образцы представляли собой пленки толщиной 12—18 мкм, полученные двухстадийной реакцией поликонденсации пиromеллитового диангидрида (ПДА) с 4,4'-диаминодифениламином (ДДА), 4,4'-диамино-N-метилдифениламином (МДДА), 4,4'-диаминотрифениламином (ФДДА), 4,4'-диаминодифенилсульфидом (ДДС) и 4,4'-диаминодифениловым эфирем (ДАФ). Полипиромеллитид ДАФ обладает весьма высокими электрическими характеристиками [2—6], однако данные разных авторов существенно отличаются, что может быть связано с неодинаковыми условиями циклизации и дополнительной термообработкой, степенью чистоты исходных продуктов, а также с толщиной исследуемых образцов. С ростом толщины полиимидных пленок (более 20 мкм) наблюдается переход от аморфного к кристаллическому состоянию [7], а увеличение степени кристалличности приводит к падению электро проводности [8].

Исходные диамины тщательно очищали многократной перекристаллизацией из смеси спирт — вода в атмосфере аргона и последующей сублимацией в вакууме. Имидизацию всех полиимидокислот (ПАК) проводили в одинаковых условиях при 100, 150, 200 и 250° по 2 часа и 350° 20 мин. в вакууме 10^{-2} мм.

Электроды из серебра наносили вакуумным распылением. Методика измерения удельной объемной электро проводности γ_o , диэлектрической проницаемости ϵ' , тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ и электрической прочности E_{cr} описана в работе [9]. Исследуемые образцы помещали в ячейку, позволяющую проводить измерения γ_o , ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ в вакууме (10^{-2} мм) и различных газах в интервале температур $-180 - 350^\circ$. Измерения проводили в атмосфере аргона, азота и кислорода. Перед напуском газа в камеру образцы выдерживали в вакууме в течение 30 мин. при 300°. Контроль структуры до и после испытаний проводили на универсальной рентгеновской установке типа УРС-70 на $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении с никелевым фильтром. Степень имидизации после каждой ступени термообработки определяли по характеристической полосе поглощения 1380 cm^{-1} (ИК-спектры), которые регистрировали при комнатной температуре [10], УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре VSU2-P, для этих целей брали пленки толщиной 4—5 мкм.

Результаты и их обсуждение

Из рис. 1 видно, что на кривых зависимости $\lg \gamma_o = f(1/T)$ наблюдаются характерные для всех полиимидов перегибы в области $190 - 200^\circ$. Выше температуры перегиба T_p термическая энергия активации процесса электро проводности E_2 увеличивается по сравнению со значениями энергии активации до перегиба E_1 (таблица). Термическую энергию активации процесса электро проводности рассчитывали по формуле $\gamma_o = \gamma_0 \exp(-E/RT)$. Особый интерес, на наш взгляд, представляет удовлетворительное совпадение $2E_2$ с энергией длинноволнового края оптического поглощения E_{opt} , определенной из УФ-спектров поглощения, что характерно для полимерных полупроводников [11]. Одним из опреде-

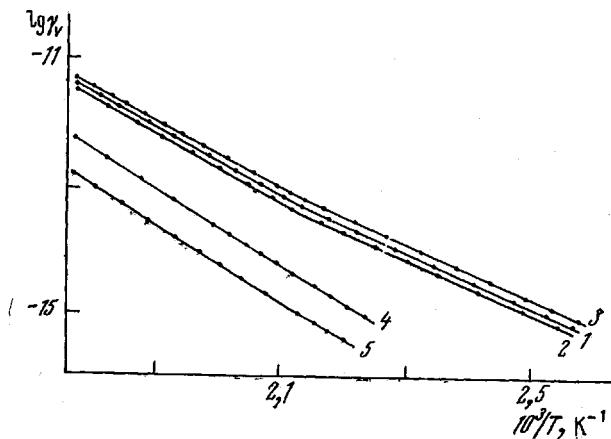
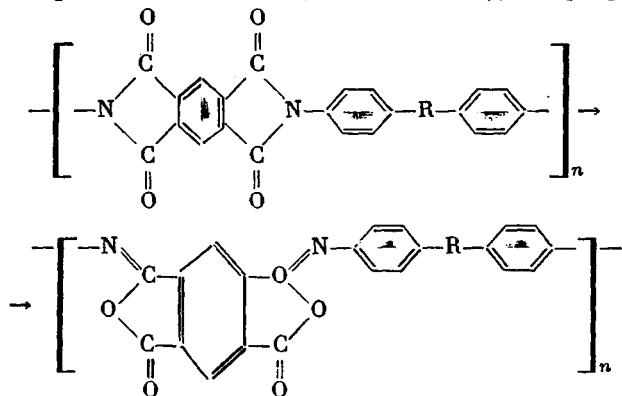


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности полиимидов на основе ДДА (1); МДДА (2), ФДДА (3), ДДС (4) и ДАФ (5)

ляющих факторов электрических свойств органических полупроводников является эффективность π-электронного сопряжения в молекуле [12]. В полипиромеллитимиде нормального строения отсутствует непрерывная цепь сопряжения. Однако под действием тепла при 300–400° происходит частичная изомеризация имидного цикла в изоимидный [13] по схеме



Образование в полимере участков с сопряженными связями может привести к возникновению полупроводниковых свойств. О росте цепи сопряжения при увеличении температуры обработки можно судить по УФ-спектрам. Так, при переходе от ПАК к полиимуиду ДАФ длинноволновый край оптического поглощения смещается от 3 до 2,63 эв.

Полиимиды ДДА, МДДА и ФДДА имеют узкий сигнал ЭПР с шириной линии 3 э и концентрацией парамагнитных центров (ПМЦ) N , более чем на порядок превышающей N для ДАФ. При наличии в основной цепи макромолекулы гетероатома серы по концентрации ПМЦ материал занимает промежуточное положение между ДАФ и ДДА (таблица). Из эксперимента следует, что замена мостикового гетероатома —O— на —S— или N—R (где R = H, CH₃, C₆H₅) способствует образованию парамагнитных центров, электропроводность в ряду ДАФ, ДДС, ДДА возрастает (рис. 1), а термическая энергия активации процесса электропроводности уменьшается (таблица). Наличие у центрального атома азота групп H, CH₃, или объемного заместителя с сопряженными связями C₆H₅ практически не влияет на абсолютные величины γ_0 и E . Измерения γ_0 в атмосфере кислорода указывают, что имеет место диффузия молекул кислорода в объем образца, сопровождающаяся увеличением электропроводности на 20–40%.

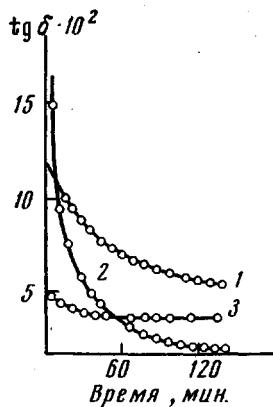


Рис. 2

Рис. 2. Изменение $\text{tg } \delta$ во времени в процессе ступенчатой циклизации при 100 (1), 150 (2) и 200° (3) в вакууме 10^{-2} мм

Рис. 3. Зависимость степени имидизации от температуры термообработки, рассчитанная по характеристической полосе поглощения 1380 см^{-1}

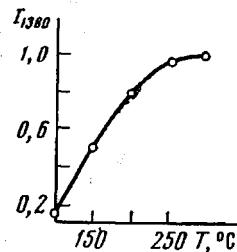
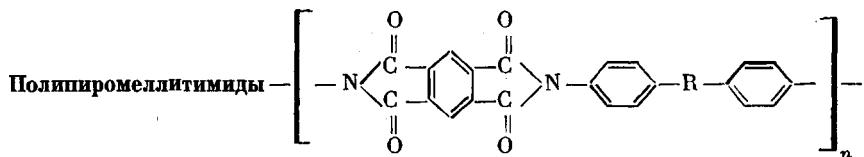


Рис. 3

Рентгеноструктурный анализ образцов до и после испытаний показал, что они аморфны. Наиболее вероятное расстояние между рассеивающими центрами — 4,45; 5,82 и 5,74 Å для ДДА, МДДА и ФДДА соответственно.

Были изучены изменения диэлектрических свойств при переходе от ПАК к полиимиду ДДА. Образец ПАК — ДДА последовательно прогревали в вакууме при различных температурах непосредственно в измерительной ячейке. Изменения $\text{tg } \delta$ со временем на первой ступени циклизации (при 100°) показаны на рис. 2. В течение всего времени термообработки $\text{tg } \delta$ уменьшается, не достигая области стабильных значений. Это



Полипиромеллитимиды	R	E_1	E_2	$T_H, ^{\circ}\text{C}$	$E_{\text{опт.}}, \text{ээ}$	$N \cdot 10^{17}, \text{спин/с}$	$E_{\text{пр.}}^*, \text{нэ/мм}$
		ээ	ээ				
ДДА	$-\text{N}-$	0,84	1,07	193	1,98	3,3	230
МДДА	$-\overset{\text{H}}{\text{N}}-$	0,84	1,06	192	1,96	4,0	220
ФДДА	$-\overset{\text{CH}_3}{\text{N}}-$	0,82	1,03	194	2,00	8,0	230
ДДС	$-\text{S}-$	1,13	1,21	196	2,42	0,8	250
ДАФ	$-\text{O}-$	1,12	1,28	199	2,63	0,28	250

* Значения $E_{\text{пр.}}$ даны для пленок толщиной 20 мкм.

связано как с процессом циклодегидратации, так и с удалением остатков растворителя. Самая большая скорость изменения $\text{tg } \delta$ происходит на второй ступени имидизации (при 150°), и процесс заканчивается через 1,5 часа, а величина $\text{tg } \delta$ падает на порядок. На третьей ступени (при 200°) скорость изменения $\text{tg } \delta$ самая низкая и через 45 мин. становится равной нулю. Одновременно определяли по ИК-спектрам степень имидизации после завершения каждого цикла (рис. 3). Выбор полосы поглоще-

ния 1380 см^{-1} , относящейся к колебаниям C—N, обусловлен отсутствием влияния на нее водородных связей [10]. На рис. 4 представлены температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ после каждой ступени имидизации. После прогрева при 100° на зависимости $\operatorname{tg} \delta = f(t)$ наблюдается максимум при -10° , который, вероятно, связан с наличием в образце остатков растворителя. После обработки при 200° этот максимум полностью исчезает, но ясно вырисовывается максимум $\operatorname{tg} \delta$ при -100° , который, очевидно, связан

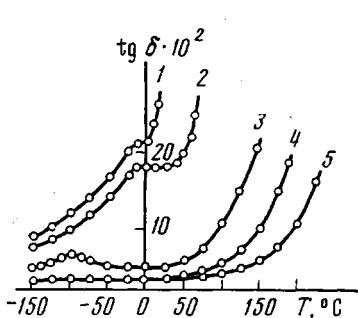


Рис. 4

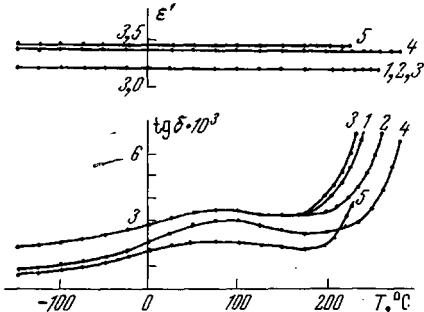


Рис. 5

Рис. 4. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ для ПАК (1) и после ее термообработки (2 часа в вакууме 10^{-2} мм) при 100 (2), 150 (3), 200 (4) и 250° (5)

Рис. 5. Температурные зависимости ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ для ДДА (1), МДДА (2), ФДДА (3), ДДС (4) и ДАФ (5)

с релаксацией концевых амино- или карбоксильных групп. Действительно, на этой стадии термообработки образца имидизация проходит на 50% (рис. 3) и, следовательно, концентрация оставшихся амино- и COOH-групп достаточно велика. Последующая термообработка, приводящая к завершению процесса имидизации, приводит к полному исчезновению этой области потерь. Резкий рост $\operatorname{tg} \delta$ обусловлен электропроводностью (рис. 4, кривые 3–5), причем с ростом жесткости макроцепи температура начала роста $\operatorname{tg} \delta$ смещается к более высоким значениям.

На рис. 5 приведены температурные зависимости ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ исследуемых полиимидов. Замена гетероатома кислорода на $-\text{S}-$ или $\text{N}-\text{R}$ не приводит к изменению характера зависимости $\operatorname{tg} \delta = f(t)$. Следует отметить, что резкий рост $\operatorname{tg} \delta$ ДДС начинается на 30° выше, чем для ДАФ; для ФДДА и ДДА — на 30° ниже, а для МДДА имеет то же значение, что и для ДАФ. Диэлектрические проницаемости этих полиимидов не изменяются в интервале от -150 до 200 – 250° . Абсолютная величина ϵ' уменьшается в ряду ДАФ, ДДС, ДДА. Для ДДА, ФДДА, МДДА величины ϵ' совпадают.

Введение в основную полимерную цепь групп $\text{N}-\text{R}$ снижает электрическую прочность материалов (таблица).

Выводы

Для полипиромеллитимидов введение в диаминную компоненту гетероатомов, способствующих π -сопряжению молекулы, приводит к росту концентрации парамагнитных центров, электропроводности и понижению термической энергии активации процесса электропроводности, а на характере температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь не отражается.

Воронежский государственный
университет им. Ленинского комсомола
Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
5 VIII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Малегина, Т. А. Гордина, Б. В. Котов, В. С. Войщев, А. П. Прядников, Высокомолек. соед., Б14, 476, 1972.
2. Н. Н. Соколов, В. В. Астахин, Т. С. Бебчук, А. П. Беляева, Н. П. Гашникова, Г. Е. Голубков, А. И. Иконникова, И. И. Кравцова, А. Д. Панина, В. А. Талыков, Т. А. Угарова, Вопросы электрической изоляции, труды ВЭИ, вып. 77, изд-во «Энергия», 1968.
3. L. E. Amborski, Industr. and Engng Chem., 55, 189, 1968.
4. L. E. Amborski, Industr. and Engng Chem. Product Res. and Development, 2, 179, 1963.
5. В. А. Талыков, Г. Е. Голубков, А. И. Иконникова, А. Я. Беляева, Высокомолек. соед., А11, 1303, 1969.
6. Т. И. Борисова, М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, Сб. Синтез, структура и свойства полимеров, изд-во «Наука», 1970, стр. 94.
7. Е. Г. Лурье, Л. Г. Казарян, Э. П. Участкина, В. В. Коврига, К. Н. Власова, М. Л. Доброхотова, Л. Н. Емельянова, Высокомолек. соед., А13, 603, 1971.
8. Б. И. Сажин, Н. Г. Подосенова, Высокомолек. соед., 6, 137, 1964.
9. В. С. Войщев, Б. И. Михантьев, Б. И. Сажин, В. П. Шувалов, В. С. Якубович, Пласт. массы, 1972, № 8, 39.
10. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимида — новый класс термостойких полимеров, изд-во «Наука», 1968.
11. Сб. Органические полупроводники, под ред. А. В. Топчиева, 1963.
12. А. А. Дулов, А. А. Слинкин, А. М. Рубинштейн, И. Л. Котляревский, М. С. Шварцберг, В. Н. Андриевский, А. С. Занина, С. И. Шергина, Докл. АН СССР, 169, 111, 1966.
13. Н. Г. Анненкова, Б. М. Коварская, В. В. Гурьянова, М. Л. Доброхотова, Л. Н. Емельянова, Высокомолек. соед., Б13, 201, 1971.

УДК 541.64:547(424+82)

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГОМОЛОГОВ 2-ВИНИЛПИРИДИНА С ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬДИМЕТАКРИЛАТОМ

*Л. Б. Зубакова, М. П. Осокина, В. В. Коршак,
А. Б. Даванков, Н. И. Лысова, Е. Н. Яровенко*

Цель данной работы — определение констант относительной активности гомологов 2-винилпиридина с триэтиленгликольдиметакрилатом (ТГМ-3). В качестве пиридинсодержащих мономеров в работе использованы 2-винилпиридин (ВП), 4-метил-2-винилпиридин (МВП), 4,6-диметил-2-винилпиридин (ДМВП).

Экспериментальная часть

Винилпиридины дважды перегоняли под вакуумом 10—12 мм; очищенные продукты имели n_D^{25} : ВП — 1,5490; МВП — 1,5420; ДМВП — 1,5450.

ТГМ-3 очищали от гидрохинона двукратным пропусканием его через колонку с безводной Al_2O_3 .

В качестве инициатора был использован динитрил азоизомасляной кислоты (т. пл. 105—106°) в количестве 1 вес. %.

Для определения констант сополимеризации использовали метод блочной сополимеризации. Исходные смеси ВП и ТГМ-3 были взяты в следующих весовых соотношениях: 20 : 80; 30 : 70; 70 : 30; 80 : 20; 90 : 10.

Инициатор растворяли в ВП, а затем добавляли ТГМ-3; готовую смесь разливали в пробирки и нагревали при 70° до момента образования геля, после чего пробирки быстро охлаждали; степень превращения мономеров в сополимер составляла не более 5—12%.

Экстракцию образцов сополимеров проводили бензольно-метанольной смесью (1 : 1) в течение 40 час. По окончании экстракции образцы высушивали до постоянного веса в вакууме. По количеству азота в сополимерах определяли содержание винилпиридинов.