

УДК 541.64:539.3

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ПРОСТЫХ
И СЛОЖНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ
НА ИХ РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА**

Г. А. Клименко, А. Н. Молотков, Л. И. Богданов

Исследовано влияние химического строения ароматических полиэфиров на дипольную поляризацию, температуру проявления максимумов $\tan \delta$, соответствующих определенным релаксационным процессам, и величину межмолекулярного взаимодействия. Исходя из химического строения полиэфиров, рассчитано температурное проявление релаксационных процессов, обусловленных подвижностью соответствующих участков полимерных цепей.

Изучение диэлектрических характеристик полимеров при высоких частотах и температурах позволяет судить о подвижности участков их макромолекул, имеющих малые объемы, и проследить как по мере изменения внешних параметров меняется подвижность кинетических единиц разного типа [1].

В связи с тем, что наилучшее разрешение типов релаксационных процессов с помощью температурных зависимостей различных характеристик достигается в инфракрасном диапазоне частот (ИНЧ), проведено экспериментальное исследование влияния химического строения полиэфиров на дипольную поляризацию, температурное проявление соответствующих максимумов и величину межмолекулярного взаимодействия при низких частотах.

В качестве объектов исследования были выбраны простые и сложные ароматические полиэфиры: 1) простые полиэфиры диана, фенолфталеина и 4,4'-дифтордифенилсульфона и 4,4'-дифтордифенилкетона; 2) сложные полиэфиры диана, фенолфталеина, фенолфлуорена, диокситетрафенилметана и хлорангидридов кислот дифенилсульфондикарбоновой, дифенилдикарбоновой и дифенилфталиддикарбоновой (табл. 1).

Методика синтеза полиэфиров и их основные физико-механические свойства описаны в работах [2–6]. Изучаемые полимеры представляли собой пленки толщиной 60–80 μm .

Исследование диэлектрических проницаемости ϵ' и потерь $\tan \delta$ проводили в интервале температур -160 – $+350^\circ$ при частотах 1–100 гц . Погрешность определения ϵ' не превышала 3, а $\tan \delta$ – 6 %.

Для измерения ϵ' и $\tan \delta$ в ИНЧ использовали установку на базе операционного электрометрического усилителя (ЭМУ) со 100%-ной отрицательной обратной связью [7].

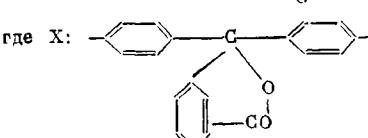
Значения удельного объемного электрического сопротивления ρ_o получены с помощью термоомметра Е6-3 в диапазоне температур от комнатной до 350° . Погрешность измерения ρ_o – 10–15 %.

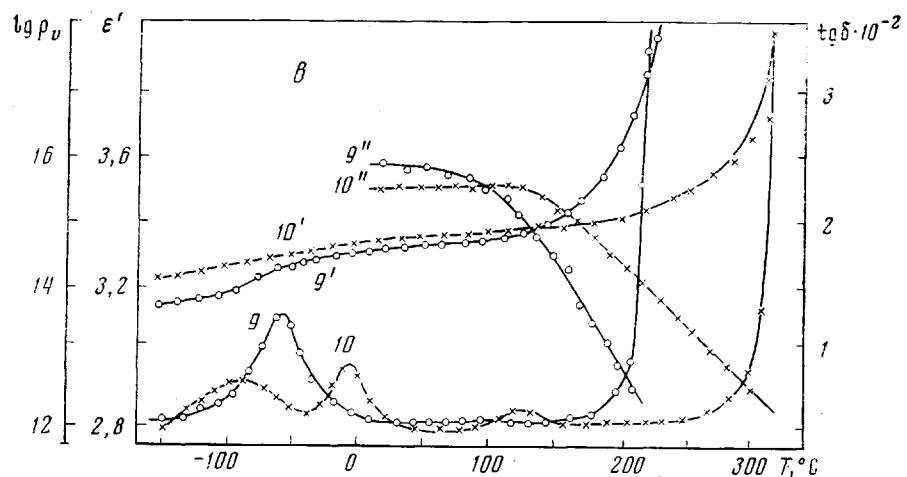
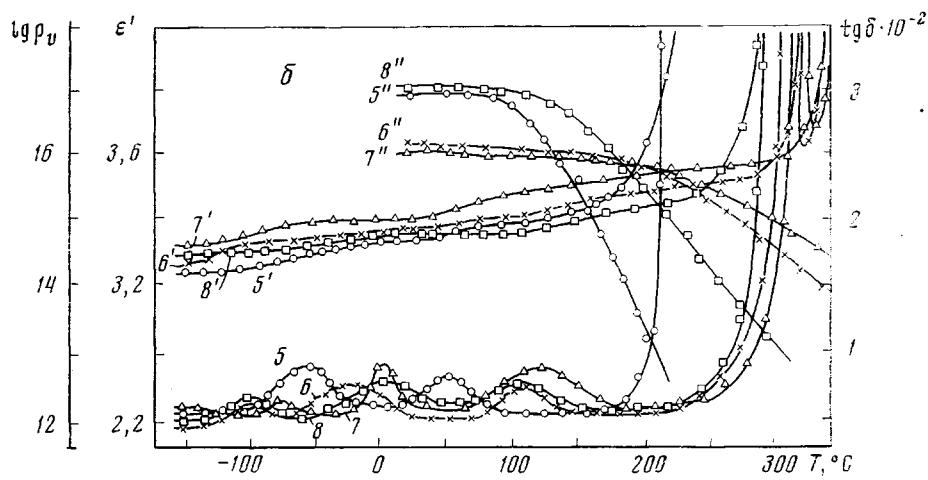
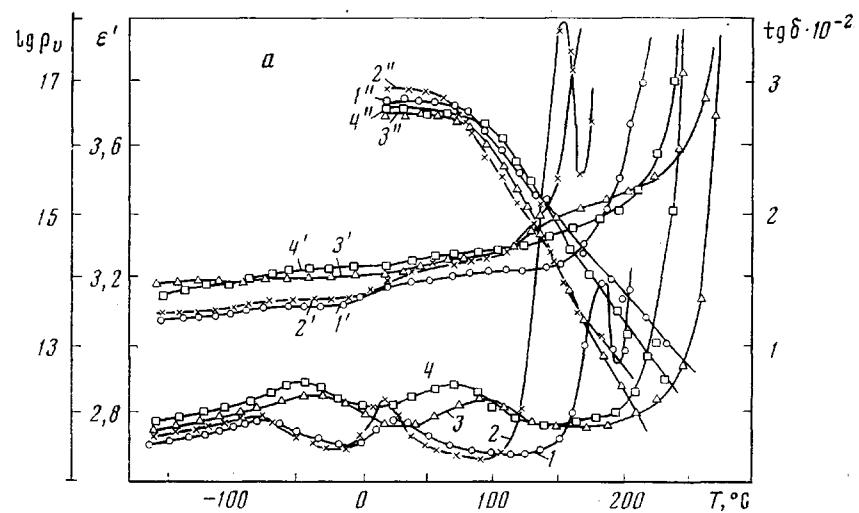
В дальнейшем, для установления закономерностей исследуемого поляризационного процесса, носящего релаксационный характер для простых и сложных ароматических полиэфиров, проведено сопоставление их температурных зависимостей ϵ' , $\tan \delta$ и ρ_o при промежуточной частоте 10 гц .

На температурных зависимостях ϵ' , $\tan \delta$ и ρ_o простых ароматических полиэфиров (рисунок, а) для полиэфиров диана (образцы 1 и 2) наблю-

Таблица 1

Простые и сложные ароматические полиэфиры

Образец, №	Формула повторяющегося звена
1	$-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-$
2	$-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-C_6H_4-CO-C_6H_4-$
3	$-O-X-O-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-$
4	$-O-X-O-C_6H_4-CO-C_6H_4-$
5	$-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-C(=O)-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-CO-$
6	$-O-X-O-C(=O)-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-CO-$
7	$-O-C_6H_4-C(C_6H_4)_3-C_6H_4-O-C(=O)-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-CO-$
8	$-O-C_6H_4-C(=C_6H_4)_2-C_6H_4-O-C(=O)-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-CO-$
9	$-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-C(=O)-C_6H_4-C_6H_4-CO-$
10	$-O-X-O-C(=O)-C_6H_4-C_6H_4-CO-$
11	$-O-C_6H_4-C_6H_4-O-C(=O)-X-CO-$
12	$-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-C(=O)-X-CO-$
13	$-O-X-O-C(=O)-X-CO-$
14	$-O-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-O-C(=O)-X-CO-$
15	$-O-C_6H_4-CO-C_6H_4-O-C(=O)-X-CO-$
16	$-O-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-O-C(=O)-X-CO-$
	где X: 



Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ (1–10), ϵ' (1'–10') и ρ_0 (1''–10'') простых полиэфиров (а), сложных полиэфиров дифенилсульфондикарбоновой (б) и дифенилдикарбоновой кислот (с); цифры у кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1

дались три области релаксации, причем, первая область, расположенная при -75 – -70° , и следующая за ней (при 20 – 30°), относятся к диэлектрическим потерям дипольно-группового типа, а область при более высокой температуре (155 – 175°) соответствует потерям дипольно-сегментального типа [8].

У простых полиэфиров фенолфталеина (образцы 3 и 4) $\operatorname{tg} \delta$ лишь дважды проходит через максимум, причем оба вида диэлектрических потерь относятся к потерям дипольно-группового типа; максимумы потерь дипольно-сегментального типа у них не проявляются.

Простые ароматические полиэфиры хорошо сохраняют свои диэлектрические свойства. Так, удельное объемное сопротивление до 150° изменяется всего лишь на $1,5$ – 2 порядка, при этом полиэфиры фенолфталеина сохраняют свои диэлектрические свойства в более широком интервале температур, чем полиэфиры диана. Следует отметить, что если введение группы SO_2 вместо CO увеличивает температуру стеклования T_c на 20° ; то при замене диана на фенолфталеин T_c увеличивается на 65 – 70° , а величина $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ дипольно-групповых потерь при этом в $1,5$ – 2 раза больше.

Изучение сложных ароматических полиэфиров дифенилсульфондикарбоновой кислоты (рисунок, б) позволило выяснить влияние замещения различных радикалов в фенольной части полиэфиров на их диэлектрические свойства. При этом установлено, что в стеклообразном состоянии для полиэфира $\operatorname{tg} \delta$ дважды проходит через максимум, а для образцов 6–8 – трижды [9, 10].

Проведен также анализ температурных зависимостей ϵ' , $\operatorname{tg} \delta$ и ρ_v полиэфиров дифенилдикарбоновой (рисунок, в) и дифенилфталиддикарбоновой кислот [10].

Для более полной характеристики дипольно-групповой и дипольно-сегментальной поляризации определяли соответствующие значения энергии активации U из наклонов экспериментальных кривых, отложенных в координатах $\lg f_{\max} = \varphi(1/T_{\max})$. Значения U различных областей релаксации и температуры проявления максимумов $\operatorname{tg} \delta$, соответствующих этим областям, приведены в табл. 2.

В работах [11, 12] было установлено, что дипольно-групповые потери обусловлены присутствием в простых полиэфирах группы $-\text{O}-$, а в сложных группы $-\text{O}-\text{C}\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}\text{O}$. Следует учесть, что изучавшиеся в [11, 12] поли-

эфиры имели более простое строение и обладали меньшим набором боковых групп и количеством ароматических ядер в цепи, чем исследованные нами (табл. 1), значение $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ дипольно-групповых потерь проявляется для этих полимеров лишь однажды.

На основе экспериментальных данных, учитывая химическое строение простых и сложных полиэфиров (табл. 1), были сделаны следующие предположения о природе процессов дипольно-групповой поляризации: у простых и сложных ароматических полиэфиров наблюдалась три вида дипольно-групповых потерь (β -, γ - и δ -процессы); δ -релаксация (-95 – -106°) обусловлена подвижностью групп атомов $\text{C}=\text{O}$ фталидного цикла у полиэфиров на основе фенолфталеина и подвижностью метильных групп у полиэфиров диана; γ -релаксация (10 – 75°) вызвана подвижностью группы $-\text{O}-$ – у простых полиэфиров и сложноэфирных групп $-\text{O}-\text{C}\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}\text{O}$ у сложных. β -Релаксация (40 – 120°) связана с молекулярной подвижностью различных по природе, массе и степени полярности радикалов относительно основной цепи макромолекулы полиэфиров.

Представляется возможным развить более общий подход к описанию обнаруженных релаксационных процессов, исходя из следующего.

В работе [13] предложено универсальное соотношение, связывающее T_c полимеров с их химическим строением. Эта зависимость хорошо выполняется для любых полимеров и имеет вид

$$\lg T_c = \frac{\sum_{i=1}^i K_i}{N_A \sum_{i=1}^i \Delta V_i} + A, \quad (1)$$

где $\sum_{i=1}^i \Delta V_i$ — собственный мольный объем повторяющегося звена, складывающийся из объемов всех атомов, входящих в это звено; $\sum_{i=1}^i K_i$ — некоторая аддитивная величина, имеющая размерность объема [14]; A — параметр линейных полимеров любого химического строения, равный 1,435; N_A — число Авогадро.

Тщательный анализ вывода соотношения (1) и раскрытие его физической сущности позволили использовать это соотношение для описания процессов диэлектрической релаксации. Правомерность такого применения соотношения (1) объясняется следующим.

Если полимер охладить до очень низких температур, когда молекулярная подвижность практически отсутствует, а затем проводить диэлектрические измерения, постепенно повышая температуру, то в полимере начнут последовательно «размораживаться» различные виды молекулярного движения. Появление каждого вида «размороженного» таким образом молекулярного движения сказывается на форме кривых $\operatorname{tg} \delta = f(T)$, $\epsilon' = f(T)$, $\epsilon'' = f(T)$ и т. д. Различные типы молекулярного движения обычно связаны с определенным релаксационным процессом, причиной возникновения которого и является данный вид молекулярной подвижности. Причем, по-видимому, из-за теплового расширения при некоторых температурах образуется свободный объем, достаточный, чтобы могли происходить локальные движения.

Таблица 2

Значения энергии активации и температур проявления максимумов $\operatorname{tg} \delta$, определенных экспериментально T_a и рассчитанных по соотношению (1) T_p

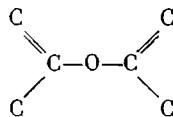
Образец, №	Релаксационные процессы											
	δ			γ			β			α		
	$U, \text{ ккал/моль}$	$T_a, ^\circ\text{C}$	$T_p, ^\circ\text{C}$	$U, \text{ ккал/моль}$	$T_a, ^\circ\text{C}$	$T_p, ^\circ\text{C}$	$U, \text{ ккал/моль}$	$T_a, ^\circ\text{C}$	$T_p, ^\circ\text{C}$	$U, \text{ ккал/моль}$	$T_a, ^\circ\text{C}$	$T_p, ^\circ\text{C}$
1	—	—	—	4,5	—73	—78	19,5	30	32	58,1	178	182
2	—	—	—	5,6	—75	—78	20,9	18	12	65,2	155	151
3	—	—	—	6,4	—39	—42	23,2	73	81	71,1	235	265
4	—	—	—	7,6	—53	—42	24,4	54	62	74,9	218	—
5	—	—	—	12,1	—58	—59	24,4	45	65	75,3	208	239
6	6,8	—106	—100	12,8	—25	—16	27,5	106	107	86,1	295	328
7	7,7	—95	—	13,0	—10	—	28,3	122	—	87,5	320	339
8	6,0	—106	—	12,5	—8	—	26,2	100	—	82,0	286	288
9	—	—	—	12,0	—60	—59	—	—	—	73,6	206	—
10	6,6	—97	—100	12,5	—10	—14	18,6	124	—	84,1	318	—
11	6,6	—100	—100	12,4	—8	—14	18,6	125	120	84,0	315	—
12	6,7	—100	—100	12,7	—1	—16	—	—	—	76,4	305	—
13	7,0	—95	—91	12,9	—6	—1	27,8	126	134	88,3	315	—
14	6,8	—106	—100	12,8	—26	—16	27,5	105	107	87,5	295	—
15	8,1	—109	—100	13,0	—23	—16	28,6	96	98	90,7	280	—
16	6,5	—111	—100	12,6	—35	—24	25,7	85	87	76,1	270	—

Таким образом, зная химическое строение полимера, можно рассчитать температуру, при которой та или иная группа в цепи макромолекулы приобретает подвижность с помощью соотношения, аналогичного (1).

При этом следует предположить, что появление релаксационных переходов, лежащих ниже температуры стеклования, можно количественно оценить и предсказать, исходя из предположения, что каждый из этих низкотемпературных переходов соответствует T_c полимера, как бы построенного сначала из групп, подвижность которых проявляется при наиболее низкой температуре; далее рассматривается полимер, составленный из этих групп и присоединенных к ним групп, подвижность которых проявляется при более высоких температурах и т. д.

Для областей дипольно-групповой и дипольно-сегментальной релаксации были вычислены значения температур проявления максимумов диэлектрических потерь $\sim T_{\max}$. В качестве примера приводится ход расчета для некоторых из них.

У простого ароматического полиэфира на основе диана и 4,4'-дифтордифенилсульфона (образец 1, табл. 1) с повышением температуры первая область релаксации (γ -релаксация) проявляется на температурной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ при -73° . Как было установлено ранее, этот релаксационный процесс обусловлен подвижностью группы $-\text{O}-$



Собственный объем группы $-\text{O}-$ будет складываться из инкрементов объемов атома кислорода простой эфирной связи и двух ароматических атомов углерода, связанных с кислородом простой эфирной связью: $\sum \Delta V_i = 0,6023(2,1 + 2 \cdot 11,65) = 15,4$.

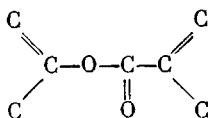
Значение $\sum K_i$ складывается из величин K_i атома кислорода и диполь-дипольного взаимодействия: $\sum K_i = K_{\text{o}} + K_d = 13,01$. Численные значения величин ΔV_i и K_i приводятся в работах [5, 13, 15].

Рассчитанное таким образом значение T_{\max} для группы $-\text{O}-$ будет

$$\lg T_{\max} = \frac{13,104}{15,4} + 1,435 = 2,29; \quad T_{\max} = -78^\circ$$

Вычисленное значение T_{\max} хорошо совпадает с экспериментальным, равным -73° .

Для сложного ароматического полиэфира 5 (рисунок, б) первая область релаксации обусловлена подвижностью группы $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$



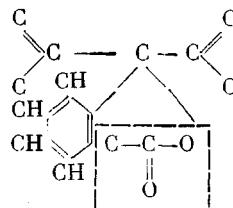
Собственный объем этой группы складывается из инкрементов объемов атома углерода карбонильной группы, атома кислорода, присоединенного к этой же группе, атома кислорода, связанного с углеродом двойной связью и атомов углерода и кислорода, связанных с ароматическими кольцами: $\sum \Delta V_i = 0,6023(15,9 + 2,7 + 5,85 + 8,4 + 11,65) = 27,0$.

Величина $\sum K_i$ будет складываться из величин K_i атома углерода K_c ; бокового атома кислорода K_{ob} , атома кислорода основной цепи K_{o} ;

диполь-дипольного взаимодействия карбонильной группы $K_{\text{дк}}$; диполь-дипольного взаимодействия сложноэфирной связи $K_{\text{дз}}$: $\sum_i K_i = K_c + K_{06} - K_{00} + K_{\text{дк}} + K_{\text{дз}} = 24,09$.

Расчетная $T_{\text{макс}}$ для группы $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ $\lg T_{\text{макс}} = 2,33$; $T_{\text{макс}} = -59^\circ$.

Расчетное значение $T_{\text{макс}}$ также хорошо согласуется с экспериментальным, равным -58° . Релаксационный процесс у полиэфира 6 при -106° обусловлен подвижностью карбонильной группы фталидного цикла



Собственный объем этой группы складывается из инкрементов объемов атома кислорода в составе фталидного цикла, ароматического атома углерода, атома углерода и атома кислорода в карбонильной группе фталидного цикла: $\Sigma \Delta V_i = 0,6023(3,4+8,4+15,7+5,85) = 20,4$.

Величина ΣK_i будет складываться из величин K_i атома углерода, одного бокового атома кислорода фталидного цикла и диполь-дипольного взаимодействия карбонильной группы: $\Sigma K_i = K_c + K_{06} - K_{00} + K_{\text{дк}} = 16,753$.

Тогда величина $T_{\text{макс}}$ составляет: $\lg T_{\text{макс}} = 2,4$; $T_{\text{макс}} = -100^\circ$, что также достаточно удовлетворительно совпадает с экспериментальным значением $T_{\text{макс}} = -106^\circ$.

Далее, зная величины ΣK_i и $\Sigma \Delta V_i$ для карбонильной группы фталидного цикла и группы $-\text{O}-$ и учитывая, что с повышением температуры происходит процесс постепенного размораживания групп, можно рассчитать $T_{\text{макс}}$ γ -релаксации для полиэфира 3 (-39°):

$$\lg T_{\text{макс}} = \frac{16,753 + 13,101 - 0,5K_{\text{д}}}{20,4 + 15,4} + 1,435 = 2,365, \quad T_{\text{макс}} = -42^\circ,$$

где величина $0,5K_{\text{д}} = 3,913$ учитывает процесс последовательного «размораживания» следующего вида молекулярного движения.

Таким образом, зная химическое строение полиэфира и учитывая постепенное «размораживание» с повышением температуры новых типов молекулярного движения, можно рассчитать температуру проявления релаксационного процесса, обусловленного этим движением.

При этом вычисленные значения температур хорошо согласуются с величинами температур максимумов диэлектрических потерь, полученными экспериментально (табл. 2) при низких частотах ($1-10 \text{ Гц}$).

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность сотрудникам ИНЭОС АН СССР С. В. Виноградовой, С. Н. Салазкину и В. В. Кулькову за предоставление материалов для исследования и помочь при обсуждении результатов.

Московский областной педагогический
институт им. Н. К. Крупской

Поступила в редакцию
30 XII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Михайлов, *Makromol. Chem.*, **35**, 26, 1960.
2. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», 1969.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. Г. Данилов, П. А. Беридзе, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., **B12**, 129, 1970.
4. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, С. Н. Салазкин, А. А. Кульков, Высокомолек. соед., **A14**, 2545, 1972.

5. А. А. Кульков, Диссертация, 1973.
 6. В. В. Коршак, Химическое строение и температурные характеристики полимеров, «Наука», 1970.
 7. Г. А. Клименко, Л. И. Богданов, Сб. рефератов депонированных рукописей, ВИМИ, 1974, № 19.
 8. Г. А. Клименко, А. П. Молотков, Л. И. Богданов, Уч. зап. МОПИ им. Н. К. Крупской, 1973, № 29.
 9. Г. А. Клименко, А. П. Молотков, Л. И. Богданов, Сб. рефератов депонированных рукописей, ВИМИ, 1973, вып. 8.
 10. А. П. Молотков, Г. А. Клименко, Л. И. Богданов, Сб. рефератов депонированных рукописей, ВИМИ, 1974, № 19.
 11. Г. П. Михайлов, М. П. Эйдельмант, Высокомолек. соед., 2, 287, 1960.
 12. Г. П. Михайлов, М. П. Эйдельмант, Высокомолек. соед., 2, 1552, 1960.
 13. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., А13, 1917, 1971.
 14. А. А. Аскадский, Высокомолек. соед., А9, 418, 1967.
 15. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., А12, 494, 1970.
-