

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1975

УДК 537.226 : 541.64

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ИМИДОЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ, ОТВЕРЖДЕННЫХ АНГИДРИДАМИ КИСЛОТ

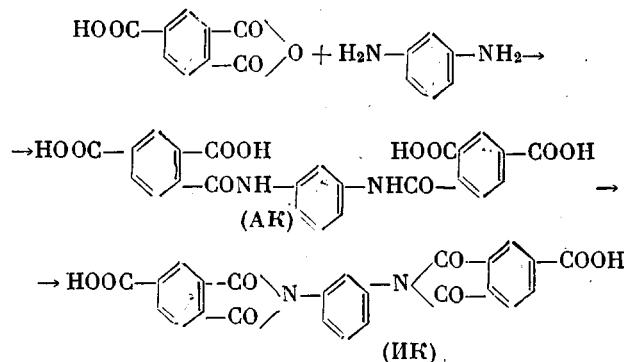
*E. A. Бабенкова, Т. И. Борисова, Н. А. Никонорова,
Г. А. Штрайхман*

Исследована диэлектрическая релаксация полимидаэпоксидных полимеров на основе олигомера ИЭС-1 и отвердителей ангидридного типа. Показано, что механизмы диэлектрической поляризации аналогичны таковым в эпоксидных полимерах. Введение имидных группировок повышает кинетическую жесткость молекуллярной сетки.

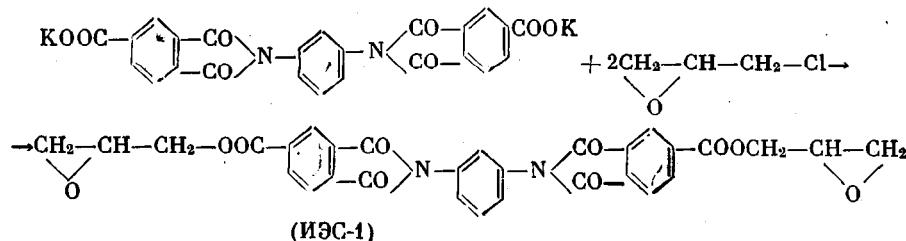
Модификация эпоксидных смол путем введения в олигомер гетероциклических элементов предполагает получение полимеров, обладающих повышенной термостойкостью в сочетании с хорошими электрическими и механическими свойствами.

Цель данной работы — изучение релаксационного поведения отверженных полиэпоксидов, содержащих аримидные группировки (ПИЭ), методом диэлектрических потерь.

Были изучены полимеры на основе стехиометрических смесей имидоэпоксидного олигомера ИЭС-1 [1] и отвердителей ангидрида тетрагидрофталевой кислоты (АТГФ) или диангидрида бис-(3,4-дикарбоксифенилового эфира)резорцина (РДА) без ускорителей. ИЭС-1 получен двухстадийным методом. Первая стадия реакции — получение амидокислоты путем взаимодействия ангидрида тримеллитовой кислоты и метафенилендиамина с последующей дегидратацией



Вторая стадия — перевод ИК в солевую форму и реакция с эпихлоргидрином, дающая конечный продукт ИЭС-1



Как первая, так и вторая стадии реакции проведены в среде диметилформамида (ДМФА), который обладает электронодонорными свойствами. Количество связанного ДМФА в АК, ИК и ИЭС-1 было определено нами методом, описанным в [2]. Оказалось, что после сушки при $50^\circ/10^{-2}$ тор в течение 1 суток образцы АК, ИК и ИЭС-1 достигают практически постоянного веса, при этом они содержат соответственно 3,8, 1,6 и $\sim 0,08$ моль ДМФА на моль каждого из названных веществ. Сопоставление количества связанного ДМФА и групп, способных к образованию комплексов, а также двукратное уменьшение количества связанного растворителя при переходе от АК к ИК позволяет предположить, что ДМФА образует комплексы только с карбоксильными группами. Остаточное (в пределах погрешности определения) количество ДМФА в ИЭС-1 может быть связано с группами COOH, образуемыми в результате гидролиза имидных циклов.

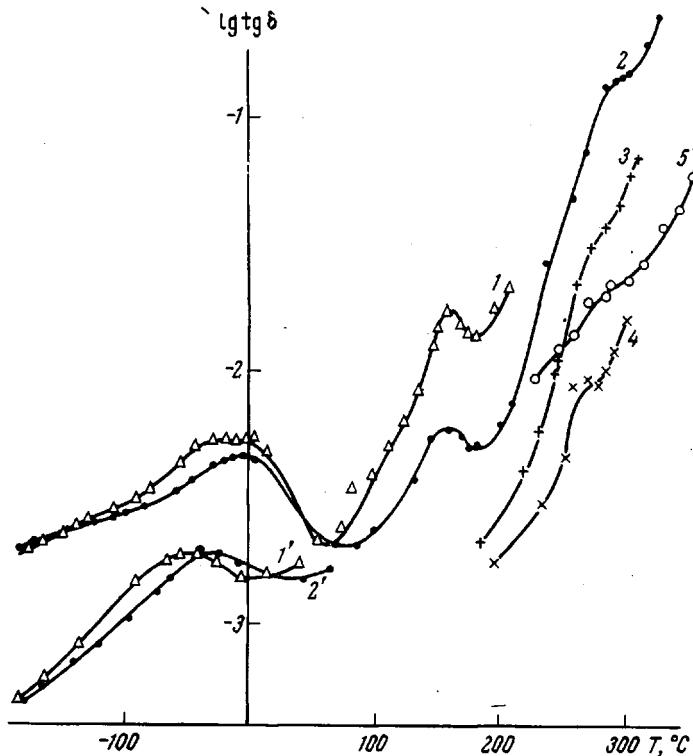


Рис. 1. Температурные зависимости $\lg \operatorname{tg} \delta$ полиимидоэпоксида при частотах 0,1 (1, 1') и 1 кгц (2, 2'-5)

Температура предварительного прогрева: 1, 2 — 330° , кратковременный прогрев; 3 — 330° , 4 часа; 1', 2', 4 — 330° , 8 час.; 5 — 350° , 2 часа

Образцы приготовлены отливкой пленок на металлической подложке, служившей в дальнейшем электродом, из растворов в ДМФА или в хлороформе с последующей сушкой при $50^\circ/10^{-2}$ тор до постоянного веса; толщина пленок — 20–50 мк.

Измерения тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ и емкости C проведены на установке типа ТР-9701 (0,1–300 кгц) при -180 – 350° .

На рис. 1 представлены температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ образца ПИЭ, кратковременно прогретого до 330° (скорость нагрева ~ 1 град/мин). Для данного образца выявлены четыре области диэлектрических потерь, где зависимость $\operatorname{tg} \delta = \varphi(T)$ проходит через максимум (или образует «плечо»). Три из них (при -120 , -20 и 280°) имеют релаксационный характер, т. е. соответствующая им температура максимума $\operatorname{tg} \delta T_{\max}$ повышается, если частота измерений увеличивается. Четвертая область $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ при 160° имеет специфические черты: при повышении частоты T_{\max} не меняется, а высота $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ уменьшается (вплоть до полного исчезновения под действием длительного высокотемпературного прогрева). Прохождение зависимости $\operatorname{tg} \delta = \varphi(T)$ через максимум сопровождается резким спадом емкости.

При отнесении наблюдаемых диэлектрических процессов к тому или иному механизму полезны сопоставления с результатами аналогичных исследований родственных структур — эпоксидных полимеров [3—7] и полиимидов [8]. Кроме того, следует иметь в виду возможные осложнения температурно-частотной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ под влиянием таких факторов, как незавершенность реакции отверждения и, как следствие этого,— наличие

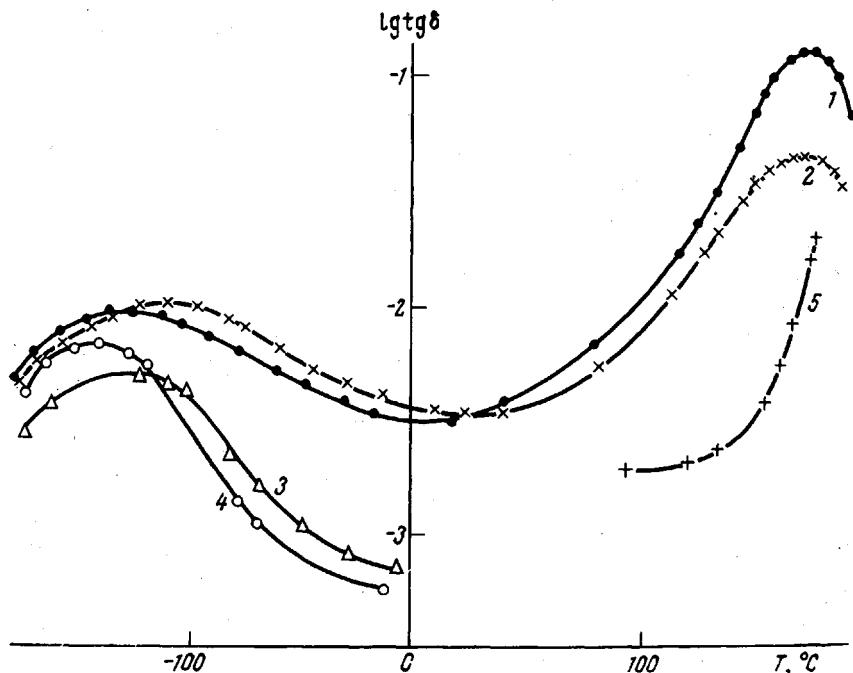


Рис. 2. Зависимости $\operatorname{lg} \operatorname{tg} \delta = \varphi(T)$ ИЭС-1, прогретого кратковременно до 180° (1, 2) и до 200° 5 час. (5), и смеси полистирол — АТГФ (3, 4). Частота измерений 1 (1, 4, 5) и 10 кгц (2, 3)

непрореагировавших отвердителя и эпоксидных групп (1), присутствие ДМФА, связанного с остаточными амидокислотными группировками (2), или воды, которая появляется в объеме образца при дегидратации последних (3).

Для изучения влияния непрореагировавших молекул ИЭС или ангидрида на диэлектрические свойства ПИЭ были исследованы температурно-частотные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ указанных соединений. На рис. 2 приведены соответствующие зависимости для пленок ИЭС-1, полученных из расплава, и для пленок полистирола, содержащего 10 вес. % АТГФ (из бензольного раствора). Последняя система моделирует поведение низкомолекулярного соединения, внедренного в стеклообразную полимерную матрицу [9]. Структура молекулы АТГФ исключает возможность дипольной поляризации за счет внутреннего вращения. Будучи внедренной в экстремально вязкую среду (твердый полимер), она поляризуется только при своем движении как целое и обнаруживает единственную область релаксации дипольной поляризации при -140 — -120° (рис. 2, кривые 3 и 4). При тех же температурах наблюдается релаксация дипольной поляризации ИЭС (кривые 1 и 2). Судя по величине энергии активации поляризации (~ 7 ккал/моль), этот процесс связан с движением небольших по объему полярных группировок, каковыми являются, например, эпоксидные или амидокислотные группы. Однако температурно-частотные координаты релаксации поляризации амидокислотных групп не совпадают с наблюдае-

мыми здесь [8]. Поэтому причиной появления рассматриваемого пика можно считать внутреннее вращение конечных участков ИЭС-1, несущих эпоксидные группы. Прогрев ИЭС-1 при 200° понижает значение $\text{tg } \delta$ при низких температурах, по-видимому, в связи с самоотверждением олигомера [10].

Таким образом, область диэлектрических потерь в ПИЭ вблизи -120° (низкотемпературное плечо кривой $\text{tg } \delta = \varphi(T)$ на рис. 1) может быть вызвана дипольной поляризацией непрореагировавших компонентов системы. Предположение подтверждается исчезновением рассматриваемой области потерь после длительного прогрева образца ПИЭ при 330° (рис. 1, криевые 1' и 2').

Процесс при $-20 - 0^\circ$ также в существенной мере зависит от термической предыстории образца. В полiamидокислотах и полииимидах в этой же области температур и частот наблюдаются диэлектрические и механические потери, связанные с присутствием в полимере воды [11, 12]. В полiamидокислотах, в отличие от полиимидов, эта область диэлектрических потерь неустранима при вакуумной сушке, так как запасы воды в образце пополняются за счет постепенной дегидратации внутри молекулы.

Можно предположить, что в ПИЭ вблизи $-20 - 0^\circ$ проявляется тот же механизм релаксации поляризации воды. Дополнительный прогрев ПИЭ, который ускоряет дегидратацию случайных амидокислотных групп и способствует удалению воды, приводит к двукратному уменьшению $\text{tg } \delta_{\max}$ в данной области потерь, причем T_g сдвигается к $-50 - -20^\circ$. Энергия активации при этом составляет 14 ккал/моль. По температурно-частотному положению и энергии активации оставшаяся после дополнительного прогрева область $\text{tg } \delta_{\max}$ при $-50 - -20^\circ$ подобна пику диэлектрических (или динамических механических) потерь в отверженных эпоксидных полимерах, где ее происхождение связывают с подвижностью групп $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}$ [3, 6, 7]. Исходя из аналогии параметров, рассматриваемая область релаксации дипольной поляризации в ПИЭ может быть отнесена к движению кинетических единиц, образуемых трансформированными эпоксигруппами и смежными с ними группами COO.

Диэлектрические потери при 160° можно приписать поляризации группировок, вносимых исходным олигомером ИЭС-1. Из рис. 2 следует, что в образце, приготовленном из однокомпонентного расплава ИЭС-1 (без отвердителя), при этой же температуре наблюдается область с аналогичной ПИЭ спецификой. Пик исчезает после прогрева при 200° в течение 5 час.

В полииимидах различной структуры, подвергнутых недостаточно жесткому прогреву, вблизи $140 - 160^\circ$ наблюдается область $\text{tg } \delta_{\max}$, для которой также характерна описанная выше специфика поведения при изменении длительности воздействия высоких температур или частоты. Диэлектрические потери приписываются поляризации комплексов остаточных амидокислотных групп с растворителем (ДМФА, диметилацетамидом и др.). В связи с этим процесс при 160° в ПИЭ по аналогии с полиимидами может быть отнесен к поляризации остаточных амидокислотных групп, образовавших комплексы с ДМФА. Высокотемпературный прогрев ($200 - 300^\circ$) образцов ПИЭ полностью подавляет эту область потерь, разрушая комплексы с растворителем и способствуя внутримолекулярной циклизации амидокислотных групп.

В образцах, кратковременно прогретых при температуре не выше 240°, полученных из ДМФА, можно наблюдать пик диэлектрических потерь при 220° , не показанный на рис. 1. Для образцов, полученных из растворов в хлороформе, такой же пик имеется при 245° . Для данной области $\text{tg } \delta_{\max}$ характерны те же специфические особенности влияния частоты и прогрева, что и для описанного выше процесса при 160° . Эта область потерь не имеет аналогов ни в полииимидах, ни в отверженных полиэпоксидных системах. Пик $\text{tg } \delta$ необратимо исчезает при дополнительной термообработке.

Хотя механизм этого процесса не совсем ясен, можно высказать пред-

положение о явлениях, которые могли бы быть причиной его возникновения и подавления. Необратимость исчезновения $\text{tg } \delta_{\max}$ при этих температурах указывает либо на причастность к данному процессу примесей, достаточно сильно связанных с сеткой ПИЭ и удаляемых при 220–250°, либо на структурные перестройки.

О влиянии растворителя на этот процесс свидетельствует зависимость величины и положения $\text{tg } \delta_{\max}$ рассматриваемой области от вида растворителя (ДМФА или хлороформ). Можно представить себе также и внутримолекулярные превращения, требующие высоких температур, которые происходят в местах дефектного строения цепочки ИЭС-1 (например, случайные замещения при эпоксидировании и т. п.). Наконец, диэлектрические потери при 280–300° обнаруживаются в виде плеча высокотемпературной ветви кривой $\text{tg } \delta = \varphi(T)$, обусловленной электропроводностью. Увеличение продолжительности прогрева образца при 250–330° до 5–6 час. ведет к смещению указанной области потерь (а также и ветви потерь вследствие электропроводности) к более высоким температурам, одновременно понижая высоту плеча (рис. 1). Более длительный высокотемпературный прогрев вызывает обратный эффект — смещение указанных процессов к низким температурам. Плечо при 280–300° можно приписать движению сегментов цепей при переходе в высокоэластическое состояние; температура стеклования T_c , грубо оцененная из диэлектрических данных, составляет ~220°, что совпадает с температурой, определенной по способу Вика. Таким образом, модификация исходного эпоксидного олигомера путем введения в цепь имидных гетероциклов существенно повышает теплостойкость конечного эпоксиполимера по сравнению с известными системами (например, диановыми смолами).

Наблюдаемые особенности дипольно-сегментальной поляризации в зависимости от режима термообработки связаны, вероятно, с продолжением спшивания молекул, а затем, при более жестком прогреве — с деструктивными изменениями в системе.

Теплостойкость ПИЭ существенно зависит от вида отвердителя. Исследованный нами ПИЭ на основе ИЭС-1 и РДА обнаружил диэлектрическое поведение, качественно аналогичное описанному выше ПИЭ. Однако область дипольно-сегментальной релаксации в нем сдвинута к более низким температурам ($T_c \sim 170^\circ$). Это легко связать с большей кинетической гибкостью молекулы отвердителя, вносящей три оксифенильные группы, по сравнению с тетрагидрофталевым ангидридом.

Таким образом, в предельно имидизованных и отверженных полимерах на основе имидоэпоксидного олигомера ИЭС-1 наблюдаются две области релаксации дипольной поляризации, механизмы которых аналогичны таковым в отверженных эпоксидных смолах. Имидная группировка, содержащаяся в исходной ИЭС-1, имеет лишь две одинарные связи, допускающие ограниченные повороты плоскости центрального фенильного кольца. Это движение не связано с изменением ориентации дипольного момента и потому не влияет на поляризацию мелкомасштабного типа. При сегментальном движении имидная часть цепи играет роль жесткоцепного включения, существенно повышающего теплостойкость конечного полимера.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
15 X 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Бабенкова, Г. А. Штрайхман, М. М. Когон, Н. А. Адрова, Р. Ф. Киселева,
Авт. свид. 302349, 1969; Бюлл. изобретений, 1971, № 15.
2. J. A. Kreuz, A. Z. Endrey, F. P. Gay, C. E. Sroog, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2607, 1966.
3. M. Shito, M. Sato, J. Polymer Sci., C16, 1069, 1967.
4. R. G. C. Arridge, J. H. Speake, Polymer, 13, 450, 1972.
5. F. R. Dammont, T. K. Kwei, J. Polymer Sci., 5, A-2, 761, 1967.

6. Е. М. Бляхман, Т. И. Борисова, Ц. М. Левицкая, Высокомолек. соед., A12, 1544, 1970.
 7. Е. М. Бляхман, Т. И. Борисова, Ц. М. Левицкая, Высокомолек. соед., A12, 2297, 1970.
 8. Т. И. Борисова, М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, Сб. Синтез, структура и свойства полимеров, «Наука», 1970, стр. 94.
 9. Т. И. Борисова, В. А. Шевелёв, В. Н. Чирков, Высокомолек. соед., A14, 1240, 1972.
 10. А. Д. Валгин, Д. Ф. Кутепов, В. В. Коршак, Й. Гашпар, Пласт. массы, 1971, № 7, 5.
 11. Н. А. Адрюса, А. И. Артиухов, Ю. Г. Баклагина, Т. И. Борисова, М. М. Котон, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. Д. Сидорович, Высокомолек. соед., A15, 153, 1973.
 12. E. Butta, S. DePetris, M. Pasquini, J. Appl. Polymer Sci., 13, 1013, 1969.
-