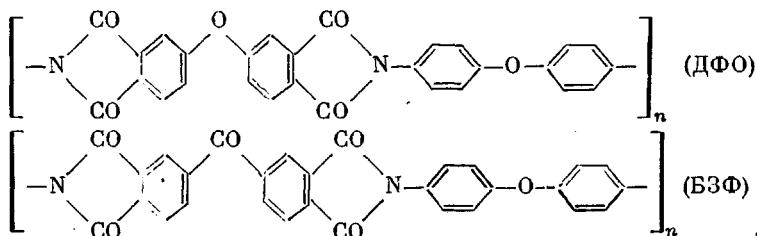


ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ПОЛИИМИДНЫХ ПЛЕНКАХ

*Г. А. Лущейкин, В. В. Сурова, В. Д. Воробьев,
М. Л. Доброхотова, Л. И. Емельянова, Е. Г. Шкурова*

Полиимиды — термостойкие полимерные материалы, обладающие высокими эксплуатационными свойствами в широком диапазоне температур. Изучение релаксационных явлений в полиимидах важно для оценки их эксплуатационных свойств и для понимания взаимосвязи между их химическим строением и свойствами. Ранее подробно исследовали релаксацию в полиимидной пленке на основе полипиромеллитимида (ППИ) [1]. Введение шарнирных эфирных групп в продукты взаимодействия 4,4'-диамино-дифенилового эфира с диангидридом 3,3',4,4'-дифенилоксидетракарбоновой кислоты (ДФО) или карбонильных групп в продукт взаимодействия 4,4'-диаминодифенилового эфира с диангидридом 3,3',4,4'-бензофенонететракарбоновой кислоты (БЗФ) приводит к увеличению подвижности элементов структуры. При определенных температурах эти полиимиды переходят в высокозластическое и вязкотекучее состояние [2], что является важным фактором в некоторых случаях их применения и переработки. В данной работе исследовали релаксационные явления в аморфных полиимидных пленках ДФО и БЗФ методом определения комплексной диэлектрической проницаемости. Пленки формовали из раствора полиамидокислот в диметилформамиде с последующей дегидроциклизацией. Результаты, полученные в данной работе, сравниваются нами с результатами исследования пленки ППИ [1].

Использовали следующие полиимиды:



Диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ определяли в температурном диапазоне $-70\text{--}350^\circ$ на частотах $60\text{--}100\text{ кГц}$. Опыты, проведенные нами по измерению диэлектрических потерь до более низких температур, например до -140° , не показали наличия какой-либо дисперсии при температурах ниже -70° , поэтому эти результаты здесь не приводятся.

На рис. 1, б, в приведены зависимости диэлектрических потерь ϵ'' от температуры в области положительных температур. Видны две области релаксации — высокотемпературная область при $260\text{--}330^\circ$ (α -релаксация) и при повышенных температурах $100\text{--}220^\circ$ (β -релаксация). Максимумы диэлектрических потерь с увеличением частоты сдвигаются в сторону более высоких температур (носят релаксационный характер). То же касается и низкотемпературной γ -релаксации (рис. 1, а). Из рис. 2 видно, что для двух релаксационных процессов (β и γ) зависимость логарифма частоты максимума диэлектрических потерь ϵ'' от обратной абсолютной температуры имеет линейный характер, т. е. соответствует уравнению вида

$$\lg f_{\max} = \text{const} - E/RT \quad \text{или} \quad \tau = \tau_0 e^{E/RT},$$

где $\tau = 1/2\pi f_{\max}$ — время релаксации. Пользуясь вышеприведенным соотношением, мы рассчитали величину E для всех трех процессов, причем для α -процесса получили приблизительное значение из-за криволинейно-

сти зависимости (таблица). α -Релаксация наблюдается в области температуры стеклования T_c полимеров. Экстраполяцией полученных зависимостей к частоте 1 гц определили диэлектрическим методом T_c , равную 265 и 280° для ДФО и БЗФ соответственно, что близко к лит. данным T_c для

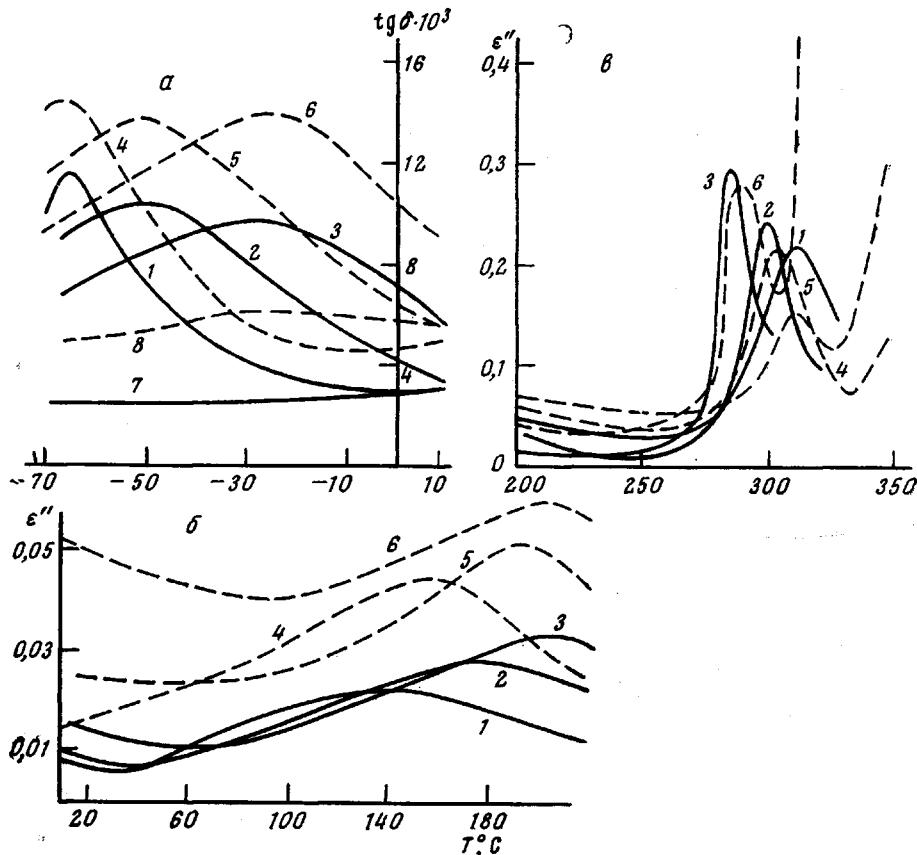


Рис. 1. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ (а) и ϵ'' (б, в) от температуры для пленок ДФО (1-3, 7) и БЗФ (4-6, 8) до (1-6) и после осушения (7, 8) на частотах 10^4 (1, 4); 10^3 (2, 5); 60 гц (3, 6) и 1 кгц (7, 8)

этих полимеров (270° [3] и 290° [2] соответственно). Принимая во внимание, что высокотемпературный (α -релаксационный) процесс имеет место в области T_c , становится понятной криволинейность зависимости $\lg f_{\max}$ от $1/T$. Известно [4], что в этой области (дипольно-сегментальной подвижности) зависимость времени релаксации от температуры более точно описывается уравнением Вильямса — Ланделла — Ферри. Большие значения E для α -процесса ($\cong 120$ ккал/моль) характерны для дипольно-сегментальной подвижности так же, как и довольно большие значения параметра распределения времен релаксации λ (таблица).

При переходе от жесткой структуры ППИ к ДФО и БЗФ, содержащих шарнирные связи, появляется возможность как вращения вокруг связей $-\text{O}-$ и $-\text{C}-$, так и нескомпенсированные дипольные моменты этих по-

лярных групп, присутствие которых оказывает влияние на диэлектрические свойства полимеров. Возможность вращательного движения сказывается в виде дипольно-сегментальной подвижности (α -релаксации). Большая полярность БЗФ, обусловленная более высоким дипольным моментом группы $-\text{CO}-$ по сравнению с кислородной группой, проявляется

в большем времени релаксации в БЗФ — несколько высокой T_c БЗФ по сравнению с T_c ДФО.

Механизм β -релаксации в полиимидах обсуждался неоднократно. Установлено, что релаксация в этом температурно-частотном диапазоне проявляется в полимерах с *n*-оксифениленовой группой.

В то же время в этой же области температур наблюдается размягчение полиамидокислот (150° для ППИ, 125° для ДФО), на основе которых приготавляются соответствующие полиимида. Некоторое количество полиамидокислот содержится и в готовых полиимидных пленках [2]. В работах [4, 5] описываются результаты экспериментов по измерению диэлектрических потерь по мере дегидроциклизации. Причем, указывают именно на снижение величины потерь в области β -релаксации с увеличением содержания полиимида. Полученные нами температурные зависимости ε'' , как и в работе [1], не меняются после нагревания до высоких температур (320°) в течение нескольких часов. Сопоставление результатов, полученных на всех трех пленках, относительно низкое значение энергии активации E по сравнению с величинами, характерными для дипольно-сегментальной подвижности (таблица), заставляет отнести эти потери по типу к дипольно-групповым. Найденные в данной работе значения энергии активации β -релаксации хорошо согласуются с данными, полученными в работе [3], по механическим измерениям релаксационной подвижности в БЗФ. На рис. 2 приведены и экспериментальные точки (крестики), полученные в этой работе. Положение максимумов ε'' для β -релаксации на температурной шкале также не соответствует температурам размягчения соответствующих полиамидокислот. Максимум ε'' β -релаксации при частоте 1 кГц для ППИ находится выше соответствующей температуры для БЗФ, в то время как температуры размягчения полиамидокислот располагаются в обратном порядке (см. выше). Экстраполяция максимумов ε'' , соответствующих β -релаксации, к частоте 1 Гц приводит также к значениям температур значительно

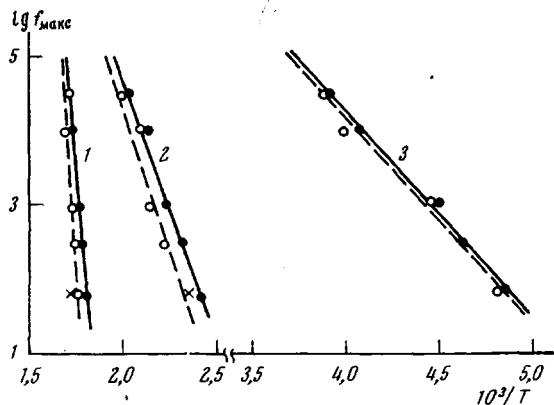


Рис. 2. Зависимость $\lg f_{\max}$ от обратной абсолютной температуры (пунктир — БЗФ)

1 — α ; 2 — β ; 3 — γ

Параметры диэлектрических релаксационных процессов

Пленка	Релаксация	E^* , ккал/моль	λ
ППИ	α	—	—
ДФО		120	0,45
БЗФ		120	0,46
ППИ	β	49 ± 2	0,07
ДФО		28	0,14
БЗФ		30	0,14
ППИ	γ	42 ± 2	—
ДФО		13	0,25
БЗФ		14	0,28

* E — энергия активации для β - и γ -процессов релаксации и температурный коэффициент для α -релаксации.

ниже температур размягчения соответствующих полиамидокислот. Такое несоответствие позволяет сделать вывод, что β -релаксация не связана с поведением оставшихся полиамидокислот. Тем не менее, при измерениях промышленных образцов полиимидных пленок имеется возможность суммирования диэлектрических потерь от релаксации оксифенильных групп

и остатков полиамидокислот, что может объяснять некоторую нестабильность результатов диэлектрических измерений в этом температурном диапазоне ($90\text{--}160^\circ$), различие в значениях параметров для разных партий и т. д. Следует отметить, что на величину β -потерь существенное влияние оказывает, по-видимому, общая полярность полимера,

Наиболее высокий максимум ϵ'' у БЗФ с полярной группой $C=O$, более низкий у ДФО с менее полярной кислородной группой и самый низкий у ППИ, у которого полярные группы скомпенсированы. Таким образом, если принять, что β -релаксация связана подвижностью оксифенильных

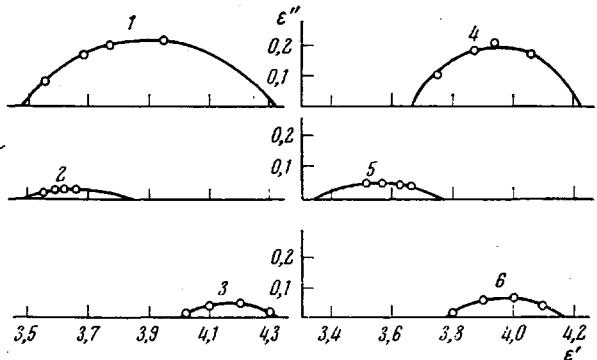


Рис. 3. Зависимость ϵ'' от ϵ' (круговые диаграммы Коула — Коула) для пленок ДФО (1–3) и БЗФ (4–6) при 304 (1, 4), 170 (2), -50 (3, 6) и 180° (5)

групп, то следует иметь в виду участие в этой подвижности и других групп, в том числе и полярных $C=O$ и $-O-$.

Мы предполагали на основании нашей предыдущей работы, что низкотемпературная γ -релаксация связана с абсорбированной влагой. На рис. 1, а показаны полученные экспериментальные зависимости тангенса угла потерь от температуры на пленке, кондиционированной 24 часа при 20° и 65% влажности, и на пленке, высушенной в течение 24 час. в колбе с пятиокисью фосфора. В этой же колбе проводили измерения. Видно, что после высушивания диэлектрические потери резко поникаются, и γ -релаксация в такой пленке фактически не проявляется. Таким образом, наши предположения оказались справедливыми, и γ -релаксацию можно целиком отнести за счет абсорбированной влаги.

Нами были построены круговые диаграммы Коула — Коула для всех трех типов релаксационной подвижности (рис. 3). По приведенным зависимостям были рассчитаны параметры распределения времен релаксации $\lambda = 2\epsilon_{\max}/(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$. Из таблицы видно, что значения λ для α -релаксации типичны для дипольно-сегментальной подвижности. В то же время значения λ для β - и γ -релаксационных процессов типичны для дипольно-групповой подвижности.

Научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
11 III 1974

ЛИТЕРАТУРА

- Г. А. Лущейкин, Б. Л. Грингут, Высокомолек. соед. B14, 53, 1972.
- Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимида — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
- Н. П. Кузнецов, М. И. Бессонов, Н. А. Адррова, Высокомолек. соед., A15, 1886, 1973.
- Т. И. Борисова, М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, Сб. Синтез, структура и свойства полимеров, «Химия», 1970, стр. 94.
- Г. А. Лущейкин, В. В. Сурова, Б. Л. Грингут, М. Л. Доброхотова, Л. Н. Емельянова, В. Д. Воробьев, Пласт. массы, 1972, № 8, 28.