

УДК 541.64:537.311:539.893

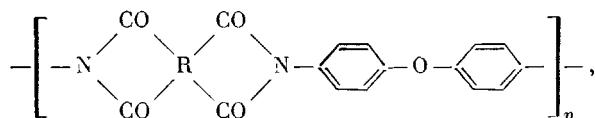
**ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ  
И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ РЯДА АРОМАТИЧЕСКИХ  
ПОЛИИМИДОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ**

**Е. Б. Файнштейн, Л. А. Игонин, Г. А. Лущейкин,  
Л. Н. Емельянова**

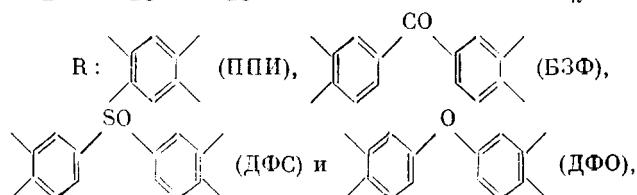
По зависимостям электросопротивления от давления установлено, что в ряду полимеров ППИ, БЗФ, ДФС, ДФО наблюдается переход от ярко выраженной электронной проводимости у ППИ к преимущественно ионной у ДФО. Корреляция этой зависимости с акцепторными свойствами соответствующих диангидридов подтверждает предположение о том, что электронная проводимость в полимидах осуществляется донорно-акцепторным взаимодействием отдельных фрагментов макромолекул с образованием комплексов с переносом заряда. Температурно-барические зависимости тангенса угла диэлектрических потерь у изученных полимидах с шарнирной группировкой в диангидридной части цепи в области  $\alpha$ -релаксации (270–300° при атмосферном давлении) имеют свойства, ранее наблюдавшиеся лишь для  $\beta$ -релаксации других полимеров, что указывает на особенности этого перехода у полимида.

В работе [1] было показано, что в полипиромеллитимиде (ППИ) при высоких температурах преобладает электронный механизм электропроводности. В настоящей работе ставится задача изучения зависимости между строением полимерной цепи полимида и характером электропроводности.

Исследованы полимииды типа



где



являющиеся продуктами взаимодействия 4,4'-диаминодифенилового эфира с соответствующими диангидридами кислот: пиромеллитовой (ПДА), 3,4,3',4'-бензофенон- (БФДА), 3,4,3',4'-дифенилсульфон- (ДСДА) и 3,4,3',4'-дифенилоксидтетракарбоновой (ДОДА).

Пленки из этих материалов получали методом полива из раствора соответствующей полiamидокислоты (ПАК) в ДМФ с последующей термообработкой, в процессе которой осуществлялась имидизация. Полученные этим способом пленки, по данным рентгеноструктурного анализа, аморфны. Измерения тангенса угла диэлектрических

потерь  $\operatorname{tg} \delta$  проводили на частоте 1 кгц в диапазоне давлений 1–5 000 кГ/см<sup>2</sup> и температур от 20 до 350°, остаточной электропроводности при давлениях до 10 000 кГ/см<sup>2</sup> и тех же температурах по методике, описанной ранее в работах [1, 2].

Температурные зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  при различных давлениях для БЗФ, ДФС и ДФО представлены на рис. 1, а–в. Аналогичные данные для ППИ приведены в работе [1]. Из рис. 1 видно, что с увеличением температуры в исследованном диапазоне величина  $\operatorname{tg} \delta$  проходит через два максимума при 100–200 и выше 270°. Обращает на себя внимание одинаковое поведение первой релаксационной области у всех исследованных полиими-

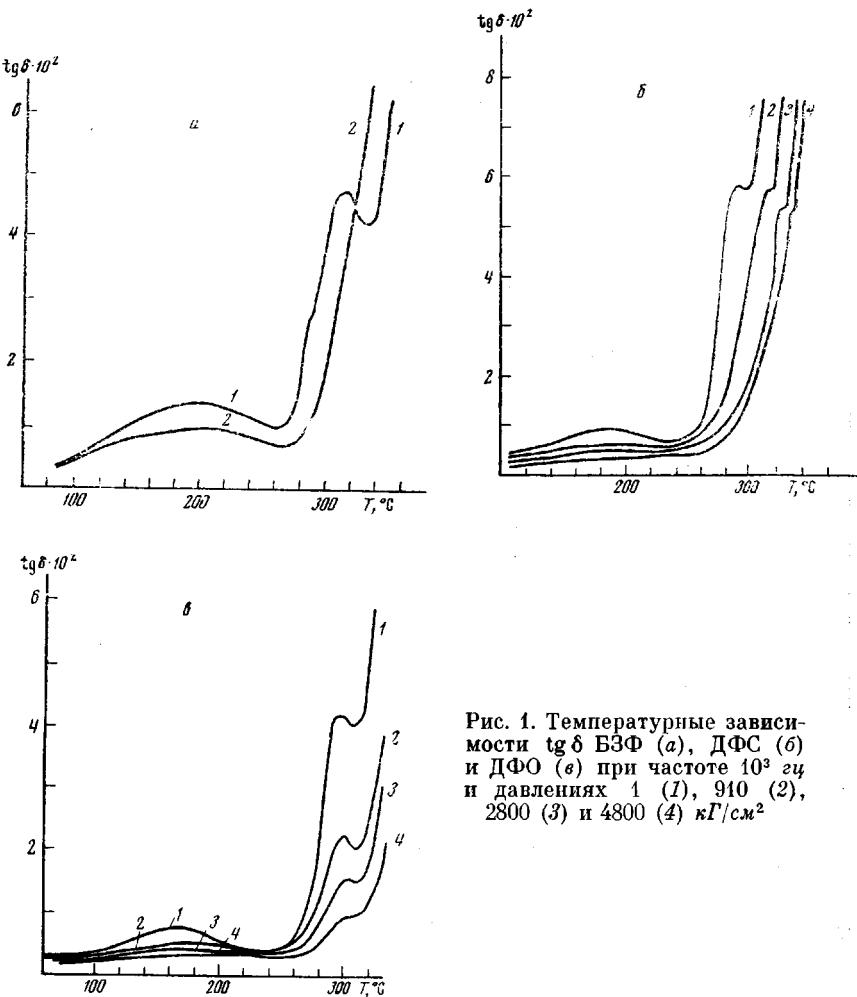


Рис. 1. Температурные зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  БЗФ (а), ДФС (б) и ДФО (в) при частоте 10<sup>3</sup> гц и давлениях 1 (1), 910 (2), 2800 (3) и 4800 (4) кГ/см<sup>2</sup>

дов. Пик диэлектрических потерь при 100–200° под давлением вырождается, лишь незначительно сдвигаясь к высоким температурам. Этот факт является еще одним аргументом в пользу предположения о том, что данная релаксационная область связана с наличием одинаковых *n*-оксифениленовых групп у изученного ряда полиимидов [4–6]. Если бы за эту релаксационную область отвечали процессы, связанные со стеклованием фрагментов цепей незациклизованной ПАК [7], то для  $\operatorname{tg} \delta$  в этой области должна была бы выполняться температурно-барическая эквивалентность, т. е. пик потерь должен был бы значительно быстрее сдвигаться к высоким температурам без изменения формы.

Применение давления позволяет выявить особенности релаксации и в области температур 270–300°, которую большинство исследователей свя-

зывают со стеклованием полиимидов и считают обычной областью дипольно-сегментальных потерь ( $\alpha$  — область потерь) [8, 9]. Однако поведение  $\operatorname{tg} \delta$  под давлением в этой области у полиимидов существенно отличается от обычно наблюдаемого для  $\alpha$ -потерь других полимеров. Иллюстрацией этого может служить рис. 1. При повышении давления максимум  $\operatorname{tg} \delta$  для полиимидов сдвигается к высоким температурам незначительно:  $dT_{\max}/dP = (2-5) \cdot 10^{-3}$  град/атм (здесь  $T_{\max}$  — температура максимума  $\alpha$ -области потерь,  $P$  — давление), в то время как для других, также жесткоцепных полимеров, таких как, например, ПЭТФ или поликарбонат, эта величина на порядок выше [10, 11]. Значение  $\operatorname{tg} \delta$  в максимуме у полиимидов под давлением резко уменьшается, форма пика заметно меняется, т. е. температурно-барической эквивалентности, характерной для  $\alpha$ -области потерь других полимеров, у полиимидов практически не наблюдается. Все эти эффекты сохраняются и при вычитании из кривой диэлектрических потерь доли потерь, связанной с электропроводностью.

Таким образом, результаты эксперимента показывают, что дипольно-сегментальная подвижность в полиимидах происходит специфическим образом и в некотором отношении имеет черты, общие с дипольно-групповой подвижностью. Изученные полиимиды по электропроводности следовало бы отнести к диэлектрикам, однако наличие в них большого количества сопряженных связей, способствующих делокализации электронов, позволяет предположить у них возможность полупроводниковых свойств, что в последнее время нашло подтверждение в ряде работ [12, 13 и др.] при исследовании оптических и фотоэлектрических свойств этих полимеров. При полупроводниковом механизме электропроводности наложение высокого давления должно приводить к повышению электропроводности вследствие увеличения межмолекулярных контактов, сопровождающемуся перекрыванием орбиталей и делокализацией электронов.

Рис. 2. Зависимость удельного электрического сопротивления полиимидов ППИ (1-4), БЗФ (5, 6), ДФС (7-9) и ДФО (10-12) от давления при температурах: 102 (1), 150 (2), 200 (3), 225 (4), 255 (5), 280 (6), 225 (7), 242 (8), 280 (9), 260 (10), 289 (11) и 303° (12)

Экспериментальные зависимости удельного электросопротивления  $\rho$  полиимидов от давления показаны на рис. 2. Видно, что с ростом давления у всех исследованных полиимидов, кроме ДФО, сопротивление уменьшается. Это указывает на наличие преимущественно электронной проводимости у данных полимеров в рассмотренном высокотемпературном диапазоне (говоря об электронной проводимости, мы имеем в виду механизм проводимости, а не знак переносимого заряда, т. е., точнее, имеем в виду электронно-дырочную проводимость). Анализируя экспериментальные данные, можно видеть, что признаки наличия электронной проводимости убывают в следующем порядке: ППИ > БЗФ > ДФС > ДФО. Действительно, если сравнить данные о диэлектрических потерях, связанных с электропроводностью, которые приведены на рис. 1, а— $\varepsilon$  и в работе [1], то видно, что давление вызывает у этих полимеров неодинаковые изменения. У полипиромеллитимида [1] давление в  $4900 \text{ кГ/см}^2$  понижает температуру нач-

ла резкого роста потерь проводимости по сравнению с атмосферным давлением с 225 до 160°. В то же время у БЗФ, ДФС и ДФО области потерь, связанные с электропроводностью, незначительно сдвигаются в сторону высоких температур, причем величина этого сдвига возрастает по мере перехода от БЗФ к ДФС и ДФО. На рис. 2 видно, что при увеличении давления электросопротивление ППИ резко понижается, особенно при высоких температурах. Так, при температуре 225° (кривая 4) — температуре начала резкого роста потерь проводимости при атмосферном давлении — барический коэффициент электропроводности  $K = -(\partial \lg \rho / \partial P)_T = -0,8 \cdot 10^{-3} \text{ atm}^{-1}$  при малых давлениях и  $0,9 \cdot 10^{-4} \text{ atm}^{-1}$  при  $10^4 \text{ кГ/см}^2$ , причем по мере повышения температуры  $K$  увеличивается. На кривых 5—9 рис. 2, где приведены аналогичные зависимости для БЗФ и ДФС, видно, что с ростом давления сопротивление также уменьшается, хотя и меньше, чем в случае ППИ. Для БЗФ при 280°  $K = 0,4 \cdot 10^{-3} \text{ atm}^{-1}$ , а для ДФС при этой же температуре, которая в этих двух случаях является температурой начала резкого роста потерь проводимости,  $K = 0,23 \cdot 10^{-3} \text{ atm}^{-1}$ . На кривых 10—12 рис. 2 представлены барические зависимости электросопротивления ДФО при различных температурах в области, где наблюдается значительная электропроводность, т. е. при 260—303°. Здесь в отличие от предыдущего при всех рассмотренных температурах с повышением давления сопротивление возрастает, причем на кривых  $\lg \rho = f(P)$  имеются изломы при давлениях, повышающихся с ростом температуры, которые могут быть объяснены стеклованием полимера под давлением, если исходить из представления о преимущественно ионном механизме электропроводности.

Итак, в рассмотренном ряду полиимидов мы можем наблюдать переход от ярко выраженного преобладания электронной проводимости у ППИ к преимущественно ионной проводимости у ДФО. Эти данные коррелируют с результатами работы [14], в которой исследуется способность фрагментов полиимидных молекул к образованию комплексов с переносом зарядов. Сопоставляя наши данные с результатами этой работы, можно видеть, что признаки электронной проводимости в полиимидах, обнаруженные по барическим зависимостям электросопротивления, убывают в той же последовательности, что и акцепторные способности соответствующих диангидридов. Таким образом, мы имеем здесь подтверждение предположения [15] о механизме электропроводности полиимидов, обусловленном донорно-акцепторным взаимодействием между отдельными фрагментами полиимидных макромолекул с образованием комплексов с переносом заряда (КПЗ).

Анализируя барические зависимости электропроводности полиимидов, можно заключить, что имеет место суперпозиция двух типов электропроводности: обычной для полимеров ионной проводимости, связанной с сегментальной подвижностью, и электронной проводимости, осуществляющейся путем КПЗ при донорно-акцепторном взаимодействии отдельных фрагментов макромолекул. Наша экспериментальная данные позволяют наблюдать конкуренцию этих механизмов электропроводности. У полипиромеллитимида преобладающей оказывается электронная проводимость в силу высокого сродства к электрону пиромеллитового диангидрида, с одной стороны, и чрезвычайно малой подвижности полимерных цепей, что затрудняет ионную подвижность, с другой стороны. У полиимида ДФО, напротив, шарнирный атом кислорода в диангидридной части полимера делает возможным развитие сегментальной подвижности, а следовательно, и ионной проводимости. Средство же к электрону данной имидной группировки наименьшее в ряду рассмотренных полимеров, поэтому у него преобладает ионный механизм электропроводности. У ДФС и БЗФ конкуренция этих двух механизмов, на которые давление должно влиять противоположно, приводит к тому, что электропроводность изменяется с давлением мало.

В работе [1] было высказано предположение о связи высокой термостойкости ППИ с наличием делокализации электронов и, следовательно,

электронной проводимостью. Интересно отметить, что по термостойкости рассмотренные полиимида располагаются в тот же ряд, что и по способности к электронной проводимости.

Научно-исследовательский  
институт пластических масс

Поступила в редакцию  
13 V 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Б. Файнштейн, Г. А. Лущейкин, Л. А. Игонин, Высокомолек. соед., А16, 1677, 1974.
2. Е. Б. Файнштейн, Л. А. Игонин, Высокомолек. соед., А11, 1150, 1969.
3. В. С. Воищев, Диссертация, 1974.
4. Г. А. Лущейкин, Б. С. Грингут, Высокомолек. соед., Б14, 53, 1972.
5. Г. А. Лущейкин, В. В. Сурова, Б. Л. Грингут, М. Л. Доброхотова, Л. Н. Емельянова, В. Д. Воробьев, Пласт. массы, 1972, № 8, 28.
6. Н. П. Кузнецова, М. И. Бессонов, И. А. Адррова, Высокомолек. соед., А15, 1886, 1973.
7. N. E. Amborski, J. Polymer Sci., 62, 331, 1962.
8. М. И. Бессонов, Н. П. Кузнецова, Н. А. Адррова, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., А16, 2093, 1974.
9. Г. А. Лущейкин, В. В. Сурова, В. Д. Воробьев, М. Л. Доброхотова, Л. Н. Емельянова, Е. Г. Шкурова, Высокомолек. соед., Б17, 159, 1975.
10. Е. Б. Файнштейн, Л. А. Игонин, Ф. М. Медведева, Сб. Производство и переработка пластмасс, синтетических смол и стеклянных волокон, НИИТЭХИМ, 1970, № 2, 176.
11. S. Saito, H. Sasabe, T. Nakajima, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1297, 1968.
12. В. С. Воищев, Б. И. Сажин, Б. И. Михантьев, О. В. Колников, В. С. Якубович, Б. В. Котов, Высокомолек. соед., Б15, 775, 1973.
13. В. С. Воищев, О. В. Колников, Т. А. Гордина, Б. В. Котов, Б. И. Сажин, Б. И. Михантьев, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., Б16, 295, 1974.
14. Т. А. Гордина, Б. В. Котов, О. В. Колников, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., Б14, 379, 1973.
15. А. А. Блюменфельд, В. А. Бендерский, Ж. структ. химии, 4, 405, 1963.