

УДК 541.64 : 537.226

**ДЕЙСТВИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
И СТРУКТУРУ ПОЛИИМИДА**

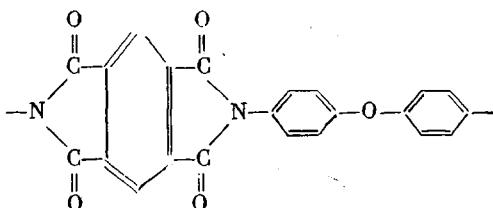
***Ба тенев Г. А., Каримов С. Н., Нарзуллаев Б. Н.,
Кабилов З. А., Матвеев В. К., Сармина В. И.***

Диэлектрическим и масс-спектрометрическим методами исследованы диэлектрические свойства и структура исходной и облученной пленки поли-4,4'-дифенилоксидипромеллитимида. В отличие от случаев, описанных в литературе, сопоставлены результаты исследования материала, подвергнутого действию различными видами (γ -, электронное и протонное) облучения при различных условиях (воздух, вакуум). Показано, что терморазложение исследованной полиимидной структуры идет, в основном, за счет разрушения имидных циклов. В процессе предварительного облучения происходит разрушение имидных циклов с последующим образованием спивок между макромолекулами, о чем свидетельствуют также данные по изменению времени диэлектрической релаксации после облучения.

В настоящее время многие вопросы, связанные с изучением диэлектрических свойств и структуры жесткоцепных полимеров, выяснены детально [1–4]. Однако класс термостойких полимеров, к которым, в частности, относятся полиимиды (ПИ), нашедшие широкое применение, еще недостаточно изучен в отношении радиационной стойкости [5–10].

В связи с этим, исследовано влияние ионизирующего излучения на структуру и термостабильность ПИ, а также на некоторые их электрофизические свойства.

В данной работе представлены результаты исследований диэлектрических потерь исходных и облученных пленок поли-4,4'-дифенилоксидипромеллитимида (ПИ-1) со степенью кристалличности 10% (по данным рентгеноструктурного анализа)



Известно, что химическая структура является определяющим фактором для поведения диэлектрических потерь, поэтому для выяснения изменений, вносимых γ -облучением в структуру ПИ-1, была также рассмотрена общая картина пиролиза исходного и облученного полимера.

Измерения проводили на пленочных образцах с помощью мостовых схем в соответствии с ГОСТ 10405-63. В качестве электродов использовали слой серебра, нанесенный на поверхность образца высоковакуумным распылением. Термодеструкцию пленок ПИ-1 проводили в специальном термодеструкторе, укрепленном на штатце

газового источника ионов масс-спектрометра МИ-1305 в диапазоне температур до 730° и режиме непрерывного нагревания со скоростью $0,5\text{--}0,7\text{ град/мин}$. При этом регистрировали все летучие продукты в интервале массовых чисел 10–200.

На рис. 1, а представлена зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ и диэлектрической проницаемости ϵ' от температуры для ПИ-1 на разных частотах. На представленной температурной зависимости наблюдается два максимума релаксационных диэлектрических потерь: энергия активации первого максимума 8,3, второго – 29,3 ккал/моль. В соответствии с общепринятой точкой зрения для аморфных полимеров [11–13], исходя из малой энергии активации, первый максимум должен быть отнесен к типу дипольно-групповых потерь. Этот максимум диэлектрических потерь можно связать с абсорбцией воды [14], что следует и по нашим данным масс-спектрометрии, или движением карбоксильных групп в незациклизованных звеньях полиимида, что следует из данных ИК-спектроскопии. Второй максимум, по-видимому, также относится к дипольно-групповому процессу, поскольку его энергия активации также невелика. Однако ее величина больше, чем наблюдаемая обычно для дипольно-группового процесса. Этот максимум диэлектрических потерь меньше первого максимума по величине и заметно расширен. Можно предположить, что для этого процесса движение диполя осуществляется в объеме, большем, чем мономерное звено. Данное предположение не противоречит химическому строению мономерного звена ПИ-1, поскольку возможных релаксаторов у него достаточно [6, 9, 10]. Присутствие в структуре ПИ-1 незаимидизированной части (32%) – звеньев полиамиодикарбоната (ПАК) и растворителя (ацетамида) – также создает условия для проявления указанной релаксационной области. Действительно, как следует из анализа масс-спектрометрических данных, температурный интервал второго максимума диэлектрических потерь для ПИ-1 характеризуется выделением летучих продуктов, образование которых связывают с наличием остатков растворителя.

Как будет показано дальше, в области более высоких температур у ПИ-1 наблюдается еще один максимум потерь, который следует отнести к типу дипольно-сегментальных (рис. 2).

На рис. 1, б–д представлены зависимости диэлектрических характеристик от температуры для исходного и облученного различными видами облучения (γ -, электронное, протонное) ПИ-1 при различных дозах и в различных условиях. Видно, что наблюдается общая закономерность для всех видов и условий облучения, т. е. максимумы $\operatorname{tg} \delta$ у облученных образцов незначительно сдвигаются в область более высоких температур по отношению к исходному образцу. Для γ - и электронного облучения происходит увеличение абсолютной величины $\operatorname{tg} \delta_{\max}$. Что касается протонного облучения, то здесь картина несколько иная, т. е. наблюдается падение интенсивности пиков. По-видимому, это связано с тем, что протонное облучение проводили при более высоких температурах ($80\text{--}90^\circ$), что может существенно изменить выход радиационно-химических процессов.

Так как ПИ-1 относится к типу высокотермостойких полимеров, интересно было проследить за диэлектрическими характеристиками в области температур более высоких. Как следует из рис. 2, $\operatorname{tg} \delta$ имеет еще один максимум потерь в температурной области $220\text{--}275^\circ$, этот максимум мы отнесим к дипольно-сегментальному процессу, так как он расположен несколько выше температуры стеклования и имеет энергию активации 117 ккал/моль. Сдвиг данного максимума $\operatorname{tg} \delta$ для облученного материала в область более высоких температур и уменьшение его абсолютной величины обусловлены сплавлением полимерной цепи и вследствие этого торможением соответствующих релаксаторов. При более высоких температурах (выше 275°) $\operatorname{tg} \delta$ резко возрастает. Это возрастание мы объясняем ростом электропроводности материала за счет продуктов пиролиза. Причем, у об-

Рис. 1. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ (1–5) и ϵ' (1–5) от температуры для ПИ-4:

a — необлученного; *б*, *в* — γ -облучение на воздухе и в вакууме (*4 β* , *4' β '*); *г* — облучение электронами на воздухе; *д* — протонами энергией 6 МэВ на воздухе, частота, Гц: *а*: 1—200; 2—500; 3—1500; 4—6000; *б*: θ —200; 2—500; 3—1500; 4—6000; доза, Мрад: *б*: θ : 1, 1'—0, 2, 2'—100, 3, 3', 4, 4'—300, 5, 5'—1000

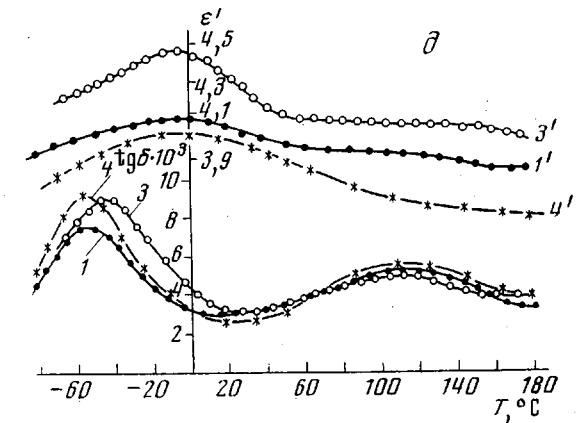
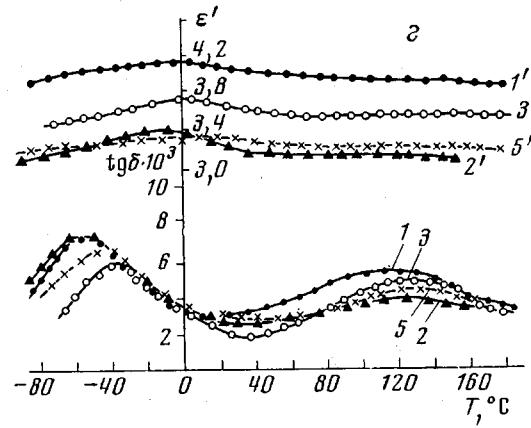
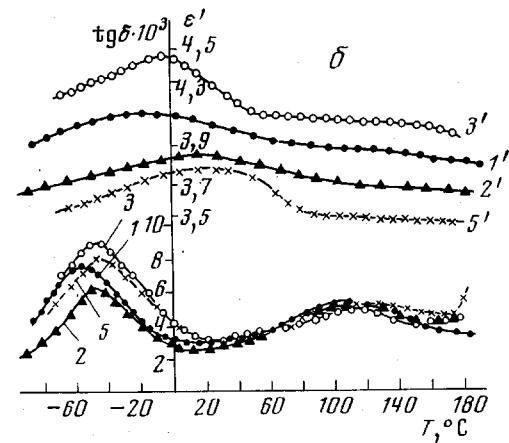
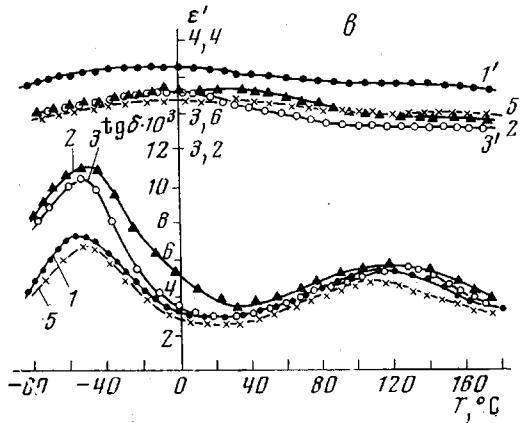
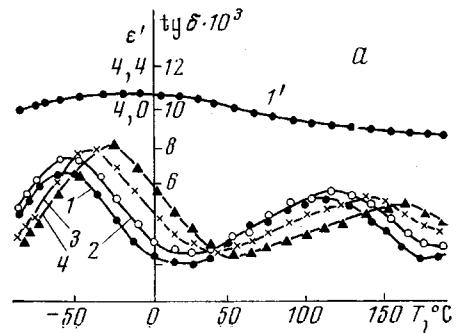


Рис. 2. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от температуры в области ее высоких значений на частоте 500 Гц для необлученного (1) и облученного (2) γ -лучами дозой 300 Мрад ПИ-1

Рис. 3. Масс-спектры летучих продуктов процесса термической деструкции полиимидных пленок ПИ-1 при 550°: а — 0; б — 300; в — 1000 Мрад

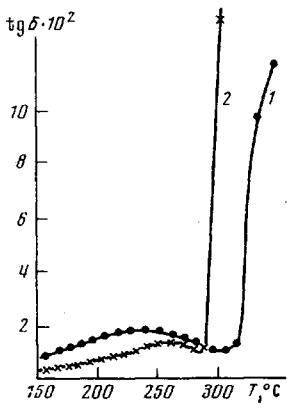


Рис. 2

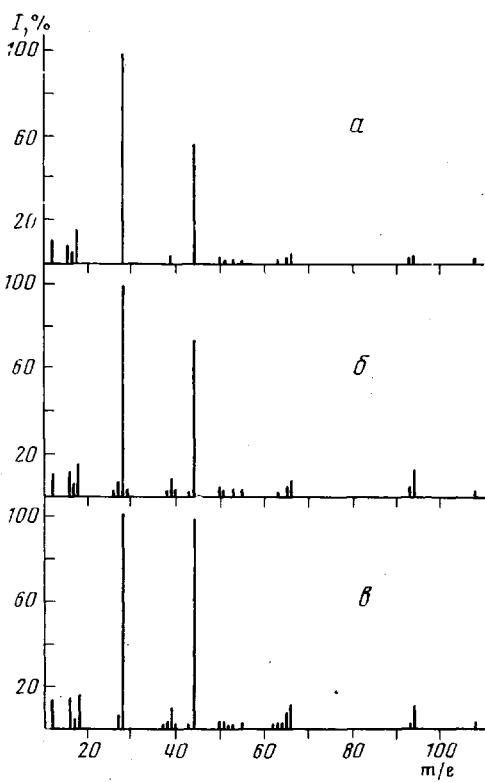


Рис. 3

лученного материала это повышение $\operatorname{tg} \delta$ наблюдается при более низких температурах, так как концентрация продуктов пиролиза у облученного материала больше по сравнению с необлученным.

Структурные изменения, происходящие в исследуемом полимере после облучения, оценены методом масс-спектрометрии. С этой целью изучали кинетику и состав летучих продуктов процесса термической деструкции исходных и облученных дозой 300 и 1000 Мрад пленок ПИ-1.

Потеря веса по отдельным компонентам масс-спектра

m/e	Потеря веса (%) по отдельным компонентам масс-спектра при дозе, Мрад:		
	0	300	1000
12	0,89	1,21	1,05
16	1,42	1,6	1,79
17	1,06	0,97	0,85
18	3,53	2,76	2,76
28	23,94	19,65	15,00
44	18,83	19,68	14,10
50	0,55	0,86	0,76
65	0,98	1,84	1,14
66	1,58	2,91	1,88
73	1,25	0,31	0,30
94	2,90	6,00	3,36
Общая потеря веса, %	58,25	55,26	42,81

Анализ полученных результатов показал, что при нагревании исходной и облученных пленок наблюдается три характерных интервала выделения летучих продуктов, в связи с чем можно говорить о трех различных процессах, протекающих при нагревании образцов. При температурах от 150 до 250° наблюдается выделение летучих продуктов, образование которых объясняется наличием остатков растворителя. Второй температурный интервал (250–650°) связан с распадом основной полимерной структуры. Масс-спектры летучих продуктов, выделяющихся при этих температурах из исходной и облученных пленок, приведены на рис. 3. Как видно, основными летучими продуктами термодеструкции исследуемого полииамида являются: вода ($m/e=18$); CO ($m/e=28$); CO₂ ($m/e=44$); фенол ($m/e=94$). Остальные продукты являются осколками основных и образуются при электронной бомбардировке в ионном источнике. Углерод ($m/e=12$), кислород ($m/e=16$) и гидроксил ($m/e=17$) образуются из CO, CO₂, H₂O, а продукты с $m/e=39, 40, 50, 55, 63, 65, 66, 93$ и 94 являются осколками фенола [15]. Таким образом, можно считать, что при тепловом воздействии распад макромолекул исследуемого полииамида выражается в разрушении имидного цикла с последующим образованием фенола.

Количественный анализ продуктов терморазложения необлученной и облученных полииамидных пленок (таблица) показал, что доля кислородсодержащих продуктов, выделяющихся при распаде имидного цикла, снижается с ростом поглощенной дозы. Это свидетельствует о том, что и при воздействии ионизирующего облучения в первую очередь разрушаются имидные циклы.

О разрушении имидных циклов свидетельствуют также данные ИК-спектроскопии, причем сопоставление ИК-спектров образцов исходного и облученного максимальной дозой (1000 Mrad) ПИ-1 показывает, что они не очень отличаются друг от друга в области 700–1900 cm^{-1} , что свидетельствует о большой устойчивости ПИ-1 к действию γ -радиации. Наблюдаются незначительные изменения в интенсивности полос поглощения 730, 1720, 1780 cm^{-1} (колебания CO-групп в имидном цикле), уменьшение которых для облученного материала может быть вызвано частичным разрушением имидных циклов в процессе облучения.

При этом, как видно из данных по общей потере веса, приведенных в таблице, деструктируемая доля образцов понижается с ростом дозы γ -облучения. Этот факт наводит на мысль, что разрушение имидных циклов под действием γ -квантов сопровождается спивкой макромолекул ПИ-1.

Температурный ход потери веса исходной и облученных пленок ПИ-1 приведен на рис. 4, где кривые $W/W_0=f(T)$ получены пересчетом массспектрометрических данных по скорости выделения основных летучих продуктов в процессе термической деструкции. Как видно из этого рисунка, предварительное γ -облучение не оказывается заметным образом на температуре начала разложения, несмотря на то, что в процессе облучения вероятно происходит спивка макромолекул. Это можно объяснить тем, что термодеструкция исследуемого полимера в основном представляет собой распад имидных циклов, и понижение их концентрации после облучения оказывается лишь на количестве выделяющихся летучих продуктов, но не на температуре начала разложения.

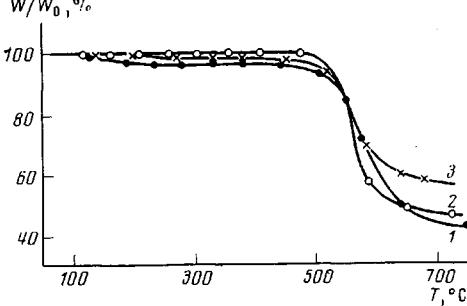


Рис. 4. Изменения относительного веса остатка W/W_0 , рассчитанного из масс-спектрометрических данных в процессе нагревания пленок ПИ-1: 1 – 0; 2 – 300; 3 – 1000 Mrad

В процессе облучения происходит также разрушение ПАК типа
 $\begin{array}{c} \backslash \quad / \\ -\text{CONH}- \end{array}$, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности полос поглощения 920, 940, 1020 cm^{-1} . Увеличение же интенсивности максимумов 1200–1300 cm^{-1} в ИК-спектрах ПИ-1 возможно за счет образования эфирных связей типа ароматических, а увеличение фона в области 1550–1680 cm^{-1} может быть следствием появления поперечных сшивок типа



после разрушения имидных циклов или ПАК.

Как видно из изложенного выше, диэлектрические потери и диэлектрическая проницаемость тесно связаны со структурой полимера. С помощью такого комплексного рассмотрения ПИ-1 становится объяснимым наличие при повышенных температурах таких возможных релаксаторов,

как $\text{C}=\text{O}$, $\begin{array}{c} \text{OC} \\ | \\ \text{C}=\text{N} \\ | \\ \text{OC} \end{array}$ и др., которые при обычных условиях входят в имид-

ный гетероцикл, и их внутреннее вращение заторможено.

При дальнейшем нагревании ПИ-1 в интервале 700–730° также наблюдается выделение летучих продуктов, в частности, возрастает интенсивность пика с $m/e=28\text{N}_2$. Причем, для исходной пленки выделение молекулярного азота происходит резко и в большом количестве; в случае пленки, облученной дозой 300 $M\text{рад}$, выделение N_2 меньше, а для пленки, облученной дозой 1000 $M\text{рад}$, практически не наблюдается. Эту закономерность можно объяснить, принимая во внимание сшивку макромолекул в процессе предварительного γ -облучения.

Поскольку после терморазложения имидных циклов образуется карбонизированный остаток, обогащенный азотом, при температурах выше 700° возможно образование графитоподобной структуры, сопровождающееся выбросом молекулярного азота. При этом происходит возрастание плотности вещества, что наблюдали и в работе [16]. Если в случае исходной пленки подобная перестройка происходит сравнительно свободно, то для пленки, облученной дозой 300 $M\text{рад}$, этот процесс будет затруднен из-за частичной сшивки макромолекул, чем и вызвано понижение скорости и количества выделяющегося азота. Для пленок, облученных дозой 1000 $M\text{рад}$, трехмерная сетка развивается до такой степени, что перестройки структуры практически не происходит, и заметного выделения N_2 не наблюдается.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что терморазложение исследованной полиимидной пленки идет, в основном, за счет разрушения имидных циклов. В процессе предварительного γ -облучения также происходит разрушение имидных циклов с последующим образованием сшивок между макромолекулами.

Таджикский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
10 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Химическое строение и температурные характеристики полимеров, «Наука», 1970.
2. М. М. Котон, Ю. Н. Сазанов, Высокомолек. соед., А15, 1654, 1973.
3. В. Геращенко, Я. С. Выгодский, Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, В. С. Папков, С. В. Виноградова, В. Г. Дащевский, Ф. Б. Шерман, В. А. Климова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А15, 1718, 1973.
4. А. Я. Ардашников, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., Б16, 349, 1974.
5. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», 1969.

6. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
 7. А. Г. Фрейзер, Высокотермостойкие полимеры, «Химия», 1971.
 8. А. Н. Праведников, И. Е. Кардаш, Н. П. Глухоедов, А. Я. Ардашников, Высокомолек. соед., А15, 349, 1973.
 9. Т. И. Борисова, М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, Сб. Синтез, структура и свойства полимеров, «Наука», 1970, стр. 88.
 10. Н. А. Адррова, А. И. Артиухов, Ю. Г. Баклагина, Т. И. Борисова, М. М. Когон, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, Высокомолек. соед., А16, 1658, 1974.
 11. Г. П. Михайлова, Успехи химии, 24, 876, 1955.
 12. Г. П. Михайлова, Т. И. Борисова, Успехи физ. наук, 83, 623, 1964.
 13. Электрические свойства полимеров, под общей редакцией Б. И. Сажина. «Химия», 1970.
 14. S. D. Bruck, Polymer, 6, 49, 1965.
 15. A. Cornu, R. Massot, Compilation of mass spectral data Published by Heyden and Son Limited in cooperation with Presses universitaires de France, 1966.
 16. S. D. Bruck, Polymer Preprints, 6, 28, 1965.
-