

УДК 541.64:539.3

ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДЫ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ
В КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАРИЛАТАХ

*Иванов П. И., Калачев А. И., Валецкий П. М.,
Виноградова С. В., Коршак В. В., Зеленев Ю. В.*

Методами диэлектрической спектрометрии и радиотермолюминесценции исследовали процессы молекулярной релаксации в полиарилатах, содержащих в основной цепи дифенил-*o*- и *m*-карборановые группы. Рассмотрены особенности релаксационного поведения карборансодержащих полиарилатов в области низко- и высокотемпературных релаксационных процессов в зависимости от изомерии карборанового ядра.

Одной из наиболее характерных и важных особенностей полимеров с карборановыми группами в цепи является образование макросетчатых систем, что определяется как способом введения карборановых групп в макромолекулы и их химическим обрамлением, так и структурой соответствующих полимеров [1]. В связи с этим представляет интерес исследование процессов теплового движения (молекулярной релаксации) в карборансодержащих полигетероариленах различного строения.

Объектами настоящего исследования служили карборансодержащие полиарилаты, синтезированные акцепторно-катализитической поликонденсацией при взаимодействии хлорангидрида 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана или 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана с двухатомными фенолами [2, 3] (табл. 1).

Исследованные полиарилаты отличались изомерией карборанового ядра, строением двухатомного фенола, температурой размягчения и различной степенью упорядоченности. Релаксационное поведение полимеров изучали методами диэлектрических потерь и радиотермолюминесценции [4].

Измерение диэлектрических характеристик $\tg \delta$ и ϵ' проводили в интервале температур $-180 - +320^\circ$ и в диапазоне частот от 1 до $5 \cdot 10^3$ Гц на низкочастотном мосте типа «Шеринга» и приборе МЛЕ-1 и в радиодиапазоне от $5 \cdot 10^4$ до $5 \cdot 10^6$ Гц на Q-метре Е9-4.

На температурных зависимостях $\tg \delta$ и интенсивности радиотермолюминесцентного свечения I для карборансодержащих полиарилатов (рис. 1, 2) проявляется несколько релаксационных процессов дипольно-группового типа. Ширина, высота и температурное положение соответствующих максимумов $\tg \delta$ и I различно для полиарилатов с *o*- и *m*-карборановыми фрагментами в основной цепи. Как видно, $\tg \delta_{\max}$ низкотемпературного процесса с *m*-карборановыми ядрами в цепи несколько шире (рис. 1, б), чем $\tg \delta_{\max}$ для полиарилатов на основе дифенил-*o*-карборана (рис. 1, а). По абсолютной же величине $\tg \delta_{\max}$ последних превышает $\tg \delta_{\max}$ *m*-карбороансодержащих полимеров в 1,5–2 раза.

Так как значения $\tg \delta_{\max}$ и ϵ' пропорциональны квадрату эффективного дипольного момента и числу релаксирующих диполей [5], а полный дипольный момент *o*-карборана равен 4,53 и *m*-карборана – 2,85 Дебая [6], то можно было предположить, что эффективный дипольный момент μ_{eff} полимерной цепи полимеров с дифенил-*o*-карборановыми фрагментами

Таблица 1

Свойства полиарилатов с дифенил-*o*- и *m*-карборановыми фрагментами в цепи

Образец, №	Повторяющееся звено полимера	Мол. масса (спектрорас- сеяние в хлороформе)	Структура полимера по данным рентгено- структурного анализа	$T_{\text{разм}}$ из термо- механической кривой, °C
1		116 000	Аморфный	290
2	(-CB ₁₀ H ₁₀ C-)	94 000	»	280
3		110 000	»	290
4	(-CB ₁₀ H ₁₀ C-)	22 000	Высококристаллический	300
5		80 000	Среднекристаллический	350
6	(-CB ₁₀ H ₁₀ C-)	27 000	»	350
7		-	Слабокристаллический	350
8	(-CB ₁₀ H ₁₀ C-)	-	»	350

больше μ_{eff} полимеров с дифенил-*m*-карборановыми фрагментами в цепи. Однако определения дипольных моментов дифениловых эфиров 1,2- и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборанов показали, что они практически одинаковы ($\mu=4,53$ и $4,89$ Дебая соответственно), а из рис. 3 видно, что диэлектрическая проницаемость *m*-карборансодержащих полиарилатов в области низких температур (кривые 2, 4, 6, 8) больше ϵ' полиарилатов с дифенил-*o*-карборановыми фрагментами в цепи (кривые 1, 3, 5, 7).

Учитывая отмеченные факторы, можно предположить, что в области низких температур вклад в ϵ' *m*-карборансодержащих полиарилатов вно-

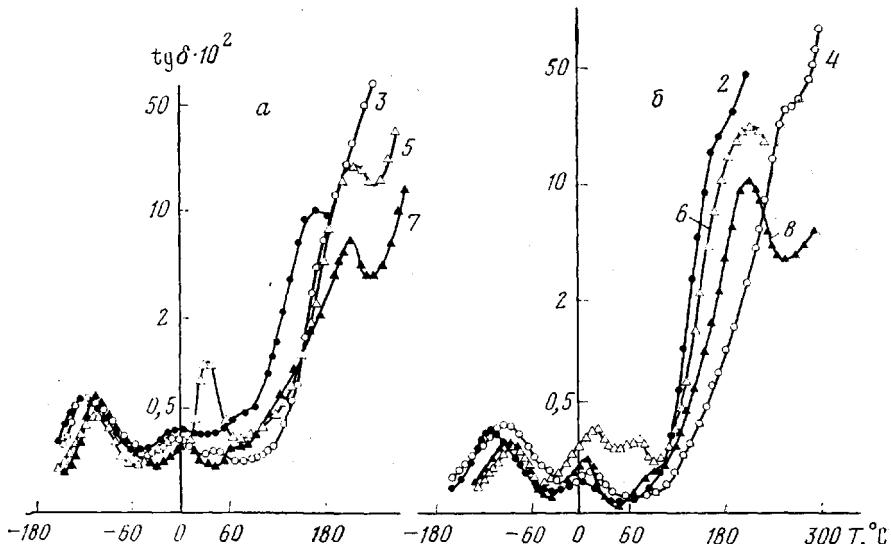


Рис. 1. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ при частоте 1 Гц для полиарилатов с дифенил-*o*-карборановыми (a) и с дифенил-*m*-карборановыми фрагментами в цепи (b). Здесь и на рис. 2, 3 цифры у кривых соответствуют номерам полимеров в табл. 1

сит несколько большее значение эффективного дипольного момента дифенилового эфира 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана. Понижение максимума $\text{tg } \delta$ и увеличение температуры β -процесса для этих полиарилатов обусловлены более плотной упаковкой полимерных цепей, т. е. более вытянутая конформация полимерной цепи с дифенил-*m*-карборановыми фрагментами должна способствовать более плотной упаковке макромолекул [7].

На кривых зависимости $I=\phi(T)$ (рис. 2) в интервале температур от -196 до 0° для всех полиарилатов наблюдаются два процесса молекулярного движения в виде отдельного максимума и перегиба на высокотемпературных ветвях кривых.

Максимум интенсивности радиотермолюминесцентного свечения несколько выше для полиарилатов, содержащих дифенил-*m*-карборановые фрагменты. Так как $I_{\text{макс}}$ пропорциональна n^w и описывается уравнением [4]: $I(T)=S n^w \exp(-U/RT)$, где S — частотный фактор, n — концентрация стабилизированных зарядов в единице объема полимера, w — вероятность испускания кванта видимого света за один акт рекомбинации заряда, U — энергия активации процесса, R — универсальная газовая постоянная, T — температура по абсолютной шкале, то интенсивность радиотермолюминесцентного свечения в области своего максимального значения тем выше, чем больше концентрация стабилизированных зарядов. С учетом вероятности рекомбинации зарядов следует, что количество стабилизированных зарядов, возникающих в процессе радиолиза, при одинаковой дозе

облучения в *m*-карборансодержащих полиарилатах больше, чем в полиарилатах с *o*-карборановыми группами в цепи.

На температурных зависимостях $\text{tg } \delta$ и I наблюдается определенная закономерность: при переходе от полиарилатов с *o*-карборановыми группами в цепи (рис. 1, *a* и рис. 2, кривые 1 и 3) к *m*-карборансодержащим полиарилатам (рис. 1, *b*, рис. 2, кривые 2 и 4) в области $-180 - +80^\circ$ происходит смещение максимумов $\text{tg } \delta$ и I в сторону более высоких температур. В области высокотемпературного максимума $\text{tg } \delta$ и восходящих ветвей кривых зависимости $\text{tg } \delta = \varphi(T)$ наблюдается обратное положение: у полиарилатов с дифенил-*m*-карборановыми фрагментами в цепи соответствующий релаксационный процесс протекает при более низких температурах. Это свидетельствует о существенном влиянии способа присоединения карборо-

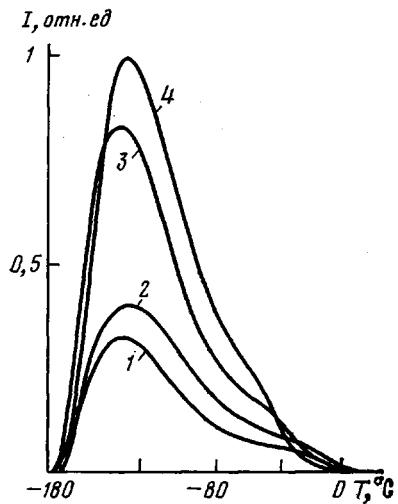


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость I для полимеров, содержащих дифенил-*o*- и *m*-карборановые фрагменты в цепи

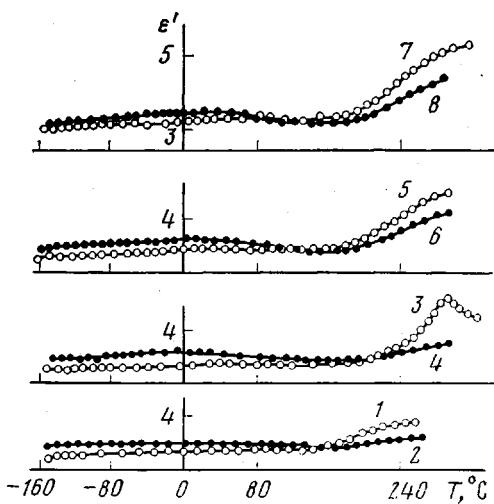


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость ϵ' от температуры при частоте 1 Гц

нового ядра к основной цепи на условия протекания релаксационных процессов.

Характер изменения ϵ' полиарилатов с ростом температуры (рис. 3) также свидетельствует о влиянии изомерии карборанового ядра на дипольную поляризацию. Из рис. 3 видно, что ϵ' полиарилатов с дифенил-*o*-карборановыми фрагментами в цепи (кривые 1, 3, 5, 7) вплоть до $\sim 160^\circ$ практически мало изменяется, в то же время величина ϵ' *m*-карборансодержащих полиарилатов в интервале температур $20 - 160^\circ$ уменьшается (кривые 2, 4, 6, 8) и в области $\sim 160^\circ$ $\epsilon'(орт) > \epsilon'(мета)$. Такое поведение ϵ' полиарилатов на основе изомеров карборана, по-видимому, свидетельствует об уменьшении μ_{eff} участка полимерной цепи с дифенил-*m*-карбораном, обусловленного увеличением конформационного набора.

Из анализа температурных зависимостей второго момента резонансной линии ΔH_2^2 [8], интенсивности радиотермолюминесцентного свечения и температурно-частотных зависимостей $\text{tg } \delta$ следует, что низкотемпературный переход обусловлен размораживанием подвижности участков полимерных цепей, содержащих полярные сложноэфирные группы [9, 10] и фенольные фрагменты. А так как этот участок непосредственно связан с карборановыми ядрами, то высокая полярность последних оказывает существенное влияние на характер и интенсивность теплового движения данной кинетической единицы. Низкотемпературный релаксационный процесс представляет собой β -переход.

Температурное положение максимумов дипольно-групповых потерь в области β -процесса зависит от степени упорядоченности полимерных цепей, от химического строения двухатомного фенола и от изомерии карборанового ядра. У полиарилатов, отличающихся по степени кристалличности и не имеющих полярных групп в двухатомном феноле, максимумы $\text{tg } \delta$ сдвинуты на 15–20° в область более высоких температур для полимеров с большей степенью кристалличности (рис. 1, б, кривая 2 – некристаллический образец, кривая 4 – частично-кристаллический образец). Наличие в цепи объемных группировок карбового типа (флуореновая и фталидная) повышает температуру кинетического перехода на ~40° (рис. 1, а, кри-

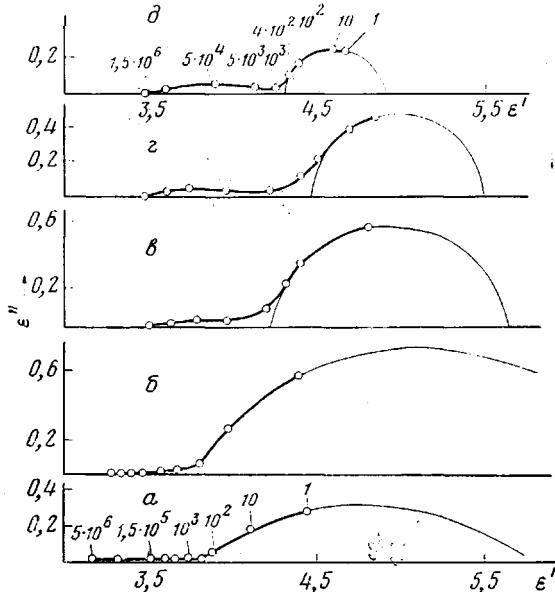


Рис. 4. Круговые диаграммы на комплексной плоскости $\epsilon'' - \epsilon'$ для полиарилата 4 в области β'' -перехода при температурах 240 (а), 260 (б), 280 (в), 290 (г) и 300° (д); числа у кривых соответствуют частоте внешнего электрического поля, Гц

вые 3 и 7), что объясняется тормозящим влиянием на молекулярное движение в области локальных процессов группировок карбового типа.

Для всех исследованных полиарилатов проведен расчет энергии активации по данным измерений параметров релаксационных процессов методами дизлектрических потерь и радиотермолюминесценции (табл. 2). Замена *o*-карборановых групп на *m*-карборановые приводит к заметному увеличению энергии активации β -процесса, что обусловлено, по-видимому, большей ролью геометрических факторов в заторможенности движения по сравнению с диполь-дипольным взаимодействием.

В интервале температур от ~5 до 30° наблюдается кинетический переход (рис. 1), который практически полностью исчезает после длительной сушки образца в вакууме в течение 8–10 час. при 120–140°. С повышением частоты внешнего электрического поля $\text{tg } \delta_{\max}$ смещается в сторону высоких температур, что позволяет связать данный кинетический переход с поляризацией молекул сорбированной полимером воды.

Кинетический переход в интервале температур 40–100°, по-видимому, обусловлен размораживанием подвижности связанный воды и разрывом водородных связей. Он также исчезает после прогрева полимеров в вакууме при 120–140°.

В области высоких температур (230–250°) реализуется релаксационный процесс, предшествующий сегментальной подвижности исследуемых

полиарилатов (рис. 1). Причем прохождение $\text{tg } \delta$ через максимум наблюдается только для частично-кристаллических полиарилатов, и $\text{tg } \delta$ в максимуме растет с увеличением упорядоченности (кривые 4, 6, 8). У некристаллических полиарилатов наблюдается только восходящая ветвь кривых.

Таблица 2

Параметры релаксационных процессов в карборансодержащих полиарилатах

Образец *, №	Температуры β -процесса, °С, по данным измерений			Энергия активации U , ккал/моль	
	диэлектрических потерь при v , равной		интенсивности радиотермолюминесценции	диэлектрическое измерение β -процесса	радиолюминесценция β -процесса
	1 Гц	5·10³ Гц			
1	--134	--71	--142	13±2	12±2
2	--108	--49	--138	14±2	13±2
3	--132	--55	--142	9±2	13±2
4	--91	--40	--138	15±2	13±2
5	--111	--56	--142	10±2	13±2
6	--81	--52	--138	16±2	15±2
7	--116	--58	--142	9±2	13±2
8	--83	--46	--138	18±2	15±2

* Номера полимеров соответствуют табл. 1.

зависимости $\text{tg } \delta = \varphi(T)$ (кривые 1–3). На температурное положение максимумов $\text{tg } \delta$ существенное влияние оказывают два фактора: изомерия карборанового ядра и степень кристалличности полимера.

С увеличением степени кристалличности полиарилата ширина высокотемпературного максимума $\text{tg } \delta$ уменьшается, и наиболее узкий пик потерь наблюдается у высококристаллического полиарилата 4, что, по-видимому, указывает на узкое распределение времен релаксации τ . Поэтому для данного случая были построены круговые диаграммы типа Коула – Коула [11] (рис. 4), из которых видно, что в области высокотемпературного кинетического перехода на комплексной плоскости $\varepsilon'' - \varepsilon'$ в области высоких частот точки укладываются на прямую линию, а со стороны низких частот — на дугу окружности. Такой вид зависимости $\varepsilon'' - \varepsilon'$ хорошо описывается функцией асимметричной дуги, эмпирическое выражение которой было предложено Гаврилияком и Негами [12]

$$\frac{\varepsilon''(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{[1 + (i\omega\tau)^{1-a}]^b}$$

где параметр b характеризует искажение спектра, а параметр a — ширину спектра.

Для расчета ширины спектра времен релаксации (правая часть графика) мы воспользовались выражением Коула – Коула [11] для комплексной диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\beta}}$$

С повышением температуры высокочастотная часть зависимости $\varepsilon'' - \varepsilon'$ на комплексной плоскости переходит в дугу окружности, центр которой лежит значительно ниже оси ε' . Со стороны же низких частот с повышением температуры центр дуги окружности приближается к оси ε' , что свидетельствует о сужении спектра времен релаксации. Параметр β изменяется в пределах от 0,59 до 0,083 при изменении температуры от 240 до 300°.

Таким образом, рост $\text{tg } \delta$ в максимуме, смещение $\text{tg } \delta_{\max}$ в сторону высоких температур с увеличением степени кристалличности полиарилата

тов, сужение спектра времен релаксации исследуемого кинетического перехода свидетельствуют о процессах, протекающих в некристаллической части между упорядоченными областями. Очевидно, что сужение спектра времен релаксации обусловлено уменьшением кооперативности движения полярных кинетических единиц аморфной фазы.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18 V 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. П. М. Валецкий, Т. М. Абрамова, Л. И. Комарова, Л. И. Голубенкова, В. И. Станко, С. В. Виноградова, Тезисы доклада на IV Всесоюзной конференции по старению и стабилизации полимеров, Ташкент, 1976.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, А. И. Калачев, В. И. Станко, Высокомолек. соед., A13, 848, 1971.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, А. И. Калачев, В. И. Станко, Т. Н. Титова, Высокомолек. соед., A14, 1306, 1972.
4. В. Г. Никольский, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1966.
5. Г. Фрелих, Теория диэлектриков, Изд-во иностр. лит., 1960.
6. А. Laubengauer, W. Rysz, Inorgan. Chem., 4, 1513, 1965.
7. В. В. Коршак, А. Ф. Жигач, Й. Г. Саришвили, М. В. Соболевский, Прогресс полимерной химии, «Наука», 1969, стр. 321.
8. П. И. Иванов, В. С. Маточкин, А. И. Калачев, Ю. В. Зеленев, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 213, 338, 1973.
9. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, Физика твердого тела, 5, 1917, 1963.
10. Ф. Н. Нурмухаметов, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. Н. Салаэкин, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., A18, 812, 1976.
11. K. Cole, R. Cole, J. Chem. Phys., 2, 341, 1941.
12. С. Гаврилияк, С. С. Негами, Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968.

THE STUDY OF THE NATURE OF RELAXATION PROCESSES IN CARBORANE-CONTAINING POLYARYLATES

Ivanov P. I., Kalachev A. I., Valetsky P. M., Vinogradova S. V.,
Korshak V. V., Zelenev Yu. V.

Summary

The processes of molecular relaxation in polyarylates containing diphenyl-o- and m-carborane groups in the main chain are investigated by the methods of dielectric spectrometry and radiothermoluminescence. The peculiarities of the relaxation behavior of carborane-containing polyarylates are considered in the region of low and high temperature relaxation processes depending on isomerism of carborane nucleus.
