

ЛИТЕРАТУРА

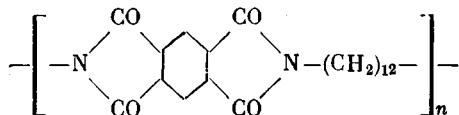
1. M. Sibulkin, A. Hansen, Combustion Science and Technology, 10, 85, 1975.
2. В. М. Лалаян, Н. А. Халтуринский, Ал. Ал. Берлин, Высокомолек. соед., А21, 825, 1979.
3. В. М. Лалаян, Н. А. Халтуринский, Ал. Ал. Берлин, Высокомолек. соед., А21, 1139, 1979.
4. С. Л. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, «Мир», 1967.

УДК 541.64:539.3

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОЛИАЛКАНИМИДЕ

Лущекин Г. А., Джуманбаев Х. Д., Чернова А. Г.,
Седых В. М., Шинаева Н. К., Воробьев В. Д.,
Шмелёкова В. П.

Полиалканимид — новый термостойкий полимер, химическое строение которого отличается своеобразием, полимерные цепи включают довольно длинные полиметиленовые цепочки (12 метиленовых групп, соединенных последовательно) и остатки пиromеллитового диангидрида. Полиметиленовые цепочки гибкие. Остатки пиromеллитового диангидрида отличаются исключительной жесткостью; их присутствие повышает термостойкость полимера. Структурная формула полимера



Химическое строение полиалканимода (ПАИ) определяет ряд его специфических свойств. В отличие от ароматических полиимидов ПАИ переходит в вязкотекучее состояние и может перерабатываться в изделия методом литья под давлением. ПАИ обладает повышенной склонностью к кристаллизации и в зависимости от предыстории образцов степень кристалличности, по данным рентгеноструктурного анализа, составляет 40–80%.

Релаксационные явления в ПАИ были недавно изучены в работе [1] методом свободных крутильных колебаний. В указанной работе установлен ряд переходов в полимере, однако вследствие только одной частоты и одного метода измерений характеристики релаксационных процессов полностью не определены. Кроме того, ПАИ предназначен для использования в первую очередь в электротехнике вследствие его способности сохранять электроизоляционные свойства в широком температурном диапазоне, поэтому получение диэлектрических характеристик имеет и практическую ценность. Цель данной работы — изучение релаксационных явлений в ПАИ методами диэлектрической спектроскопии в широком температурно-частотном диапазоне.

Исследования проводили на стандартных образцах — дисках диаметром 50 и толщиной 2 м.м., изготовленных методом литья под давлением. Температура литья 325°, температура формы 160°, удельное давление при литье $1,2 \cdot 10^8$ Па. ПАИ перед литьем сушили при 130° в течение 3 час.

Измерения диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь проводили в диапазоне температур — 60—+300°.

На рис. 1 приведены температурные зависимости диэлектрических потерь. В области положительных температур наблюдается максимум диэлектрических потерь α при 100—120°, который смещается в сторону более высоких температур с повышением частоты поля. При температурах выше 200° наблюдается монотонное возрастание диэлектрических потерь. Зависимость логарифма частоты максимума потерь от обратной абсолют-

ной температуры приведена на рис. 2. Эту зависимость можно считать приблизительно прямолинейной; в этом случае, проводя экстраполяцию к частоте 1 гц, найдем температуру перехода по диэлектрическим измерениям [2], равную 88°, что близко к значению 84°, определенному по скорости звука [1].

Каждая энергия активации процесса релаксации E составляет 92 ккал/моль. Аномально большое значение E , являющееся следствием кооперативности процесса релаксации, подтверждает правильность заключения о том, что данный переход — стеклование. В области низких температур наблюдается максимум диэлектрических потерь при -60 — -30° (β). Зависимость логарифма частоты максимума потерь от обратной абсолютной температуры

Релаксационные характеристики поликарбамида

Индекс	Температура перехода, °С				E , ккал/моль	
	диэлектрические измерения		динамические механические измерения			
	1,6 гц	10 ⁻³ гц	1—4 гц	излом на температурной зависимости скорости звука		
α_c	—	147	—	142	—	
α	115	79	100	84	92	
γ	—45 —90	49 —119 —145	—90 —138	62 —125 —152	15 —	

лютной температуры удовлетворительно укладывается на прямую (рис. 2), т. е. удовлетворительно описывается соотношением $f_m = f_0 \exp(-E/RT)$, где f_0 — предельная частота при $T \rightarrow \infty$, а E — энергия активации процесса релаксации. Для данного релаксационного процесса $E = 15$ ккал/моль. Такое значение E типично для дипольно-групповых диэлектрических потерь, обусловленных локальной подвижностью звеньев макромолекул. Этот тип релаксации обозначают обычно β и γ в отличие от релаксации при положительной температуре (α), обусловленной подвижностью сегментов макромолекул. На низкотемпературной стороне γ -максимума диэлектрических потерь наблюдается плечо, что указывает на наличие еще одного неразрешенного максимума потерь. Его приблизительное положение на температурной шкале приведено на рис. 2.

Для исследования диэлектрической релаксации в области более низких частот провели электретно-термический анализ. На рис. 3 приведена зависимость тока термодеполяризации (ТДП) от температуры. Скорость повышения температуры 1 град/мин.

Интересно, что в области низких температур вид термограммы электретно-термического анализа такой же, как и температурной зависимости диэлектрических потерь, но максимумы сдвинуты в стороны более низких температур. В области 40—70° наблюдаются два максимума в области α -релаксации, которые обычно имеют вид перегибов на кривой. Более четко их удается выделить, если вычесть ток ТДП от последующего процесса (показано пунктиром), имеющего максимум при 147°.

Появление двух максимумов тока ТДП в области α -релаксации (49 и 79°) соответствует таким же двум максимумам механических потерь [1] (таблица). Из них более высокотемпературный можно, по-видимому, отнести за счет подвижности сегментов макромолекул, находящихся в более упорядоченных областях аморфной фазы (например, на границе с кристаллами), а более низкотемпературный — за счет движения сегментов в остальной части аморфной фазы. Подобные двойные максимумы наблюдали ранее в кристаллическом ПЭТФ [3]. Еще один максимум тока ТДП наблюдается при 147°. В работе [1] максимум при этой температуре (142°) относят за счет размораживания подвижности в кристаллитах. Сравнение

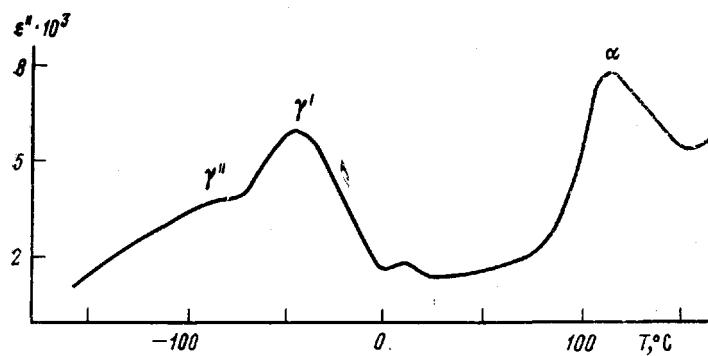


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрических потерь полиалканимида при частоте 1,6 кгц

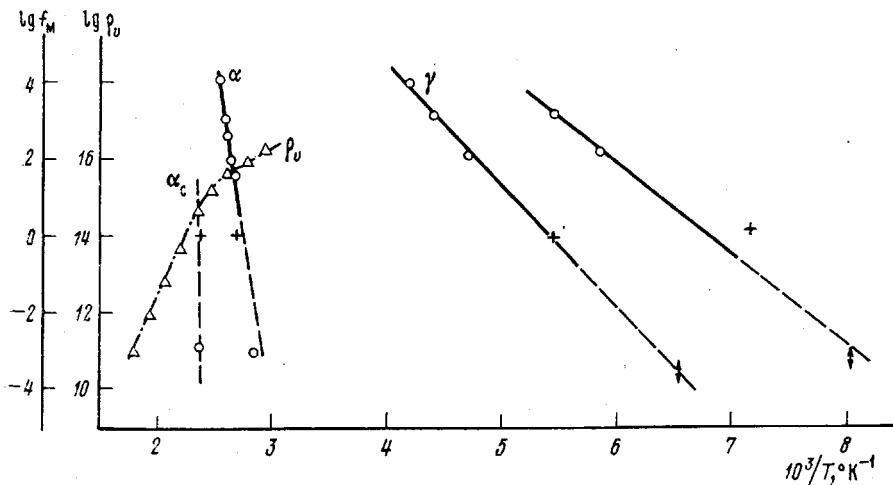


Рис. 2. Зависимость логарифма частоты максимума диэлектрических потерь $\lg f_M$ и логарифма удельного объемного электросопротивления $\lg \rho_v$ от обратной абсолютной температуры. Точки при $10^{-3}-10^{-4}$ гц приведены по данным электретно-термического анализа

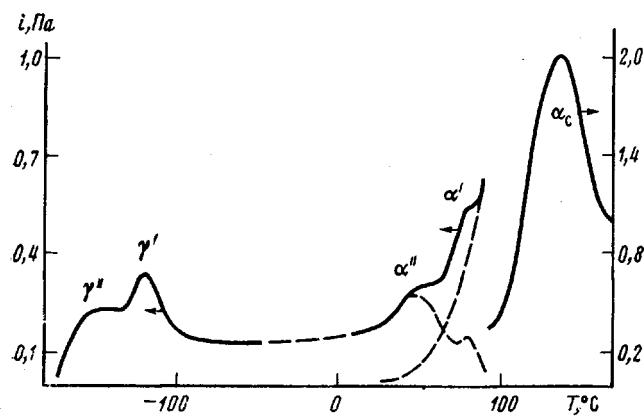


Рис. 3. Термограмма ЭТА полиалканимида

полученных данных с результатами электретно-термического анализа другого высококристаллического полимера — политрифторметилена [4] говорит в пользу такого механизма. Мы обозначили этот процесс как α_c .

Некоторый сдвиг максимумов механических потерь ($\sim 1 \text{ гц}$) и тока ТДП ($\sim 10^{-3} \text{ гц}$) в сторону более высоких температур для α -релаксации при сравнении всех полученных результатов (рис. 2), по-видимому, объясняется нелинейностью зависимости $\lg f_m$ от $1/T$ для этого процесса, что характерно для сегментальной релаксации, при которой в случае аморфных полимеров эта зависимость описывается уравнением Вильямса—Ланделла — Ферри.

Максимум тангенса угла механических потерь при -90° [1] относится к тому же процессу, что и дипольно-групповая релаксация (рис. 2 и таблица). В работе [1] этот процесс отнесен за счет локальной подвижности метиленовых групп. Сопоставление положения этого максимума на температурной шкале с температурами максимумов диэлектрических потерь сделано на рис. 2. Данные диэлектрических измерений и динамических механических измерений укладываются на одну прямую.

Учитывая специфику химического строения макромолекул ПАИ, состоящих из гибких и жестких участков, интересно оценить в какой степени в сегментальной подвижности участвуют жесткие участки — остатки пиромеллитового диангидрида. По полученным результатам рассчитали величину инкремента диэлектрической проницаемости для α -релаксации ($\Delta\epsilon = 0,09 \pm 0,02$) и величину эффективного дипольного момента одного повторяющегося звена по формуле Онзагера [5] ($\mu_{\text{eff}} = 0,73 \text{ дебая}$). (Степень кристалличности, равную 0,6, при расчете учитывали). Если полагать, что μ_{eff} складывается из μ_{eff} отдельных метильных групп, то каждая метильная группа должна иметь $\mu_{\text{eff}} = 0,06 \text{ дебая}$, что в 2 раза больше значений, получаемых для метильных групп в ПЭ. Присутствие пиромеллитидного фрагмента, таким образом, не только повышает температуру стеклования по сравнению с ПЭ, но и увеличивает полярность полимера, и не только за счет атомной поляризации, но и, по-видимому, за счет участия в сегментальной подвижности.

Интересны температурные зависимости, полученные для удельного объемного электросопротивления ρ_v (рис. 2). С повышением температуры ρ_v понижается незначительно до 145° , при этой температуре наблюдается излом на температурной зависимости. Выше 145° наблюдается быстрое понижение ρ_v по экспоненциальному закону $\rho_v = \rho_0 \exp(-W/RT)$. Температурный коэффициент $W = 29,0 \pm 0,3 \text{ ккал/моль}$. При $T < 145^\circ$ $W = -9 \text{ ккал/моль}$.

Полученные результаты показывают, что сегментальная подвижность мало влияет на диффузионные процессы в ПАИ (на диффузию ионов, отвечающую за электропроводность). Только размораживание подвижности в кристаллитах приводит к существенному росту проводимости. Вблизи T_c (100°) наблюдается лишь незначительный излом на зависимости $\lg \rho_v$ от $1/T$ (рис. 2).

В таблице обобщены все полученные результаты по релаксационным характеристикам поликарбоната. Приведены температуры максимумов при разных частотах, определенные диэлектрическими и динамическими методами.

Научно-производственное
объединение «Пластmassы»

Поступила в редакцию
22 III 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Перепечко, О. В. Старцев, А. В. Чернова, Н. К. Пинаева, Высокомолек. соед., Б18, 49, 1976.
2. В. И. Бекичев, Г. М. Бартенев, Высокомолек. соед., А12, 1240, 1970.
3. Г. А. Лущекин, Л. И. Войтенок, Высокомолек. соед., А17, 429, 1975.
4. Дж. Гофман, Г. Вильямс, Е. Пассаглиа, В кн. Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968, стр. 285.
5. Электрические свойства полимеров, под ред. Б. И. Сажина, «Химия», 1970.