

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В КИСЛОРОД- И СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАРИМИДАХ С БОЛЬШИМ ЧИСЛОМ АРОМАТИЧЕСКИХ КОЛЕЦ

Борисова Т. И., Малиновская В. П., Крупнова Е. Е.,
Светличный В. М., Котон М. М.

Релаксационное поведение и внутримолекулярная подвижность в полимерах дают представление о различных уровнях структуры последних и структурных превращениях. В полиимидах механизмы внутримолекулярного движения составляют предмет изучения уже более двух десятилетий, однако до сих пор вызывают много вопросов.

В растворе молекула ПИ проявляет термодинамическую гибкость, допускающую относительно незатрудненное внутреннее вращение отдельных фрагментов цепи [1, 2]. В блочном состоянии макромолекулы ПИ, напротив, отличаются кинетической жесткостью, которая может быть охарактеризована высокими температурами размягчения (стеклования).

ПИ-цепям свойственны локальные виды молекулярного движения, обусловленного подвижностью внутрицепных или внутризвенных группировок. При этом ПИ самой различной химической структуры обнаруживают в локальных релаксационных процессах много сходства, а следовательно, и подобие механизмов молекулярного движения.

Результаты исследования диэлектрической релаксации и динамического механического поведения приводят к заключению, что внутрицепное движение сегментального типа в значительной мере зависит от взаимодействий межмолекулярного характера [3–5]. Цель настоящей работы – установление масштабов корреляции между химическим строением диаминных и диангидридных фрагментов цепи и параметрами релаксационных диэлектрических процессов, в частности, такими как температура стеклообразного (α -процесс) и локальных (β , γ и т. д.) переходов. Это было сделано на 14 кислород- и серосодержащих полиимидах, повторяющееся звено которых содержит многоядерные ароматические фрагменты, включающие различные шарнирные группировки.

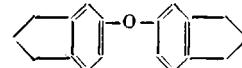
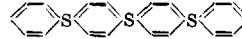
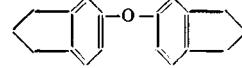
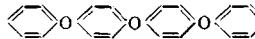
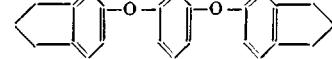
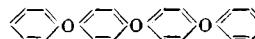
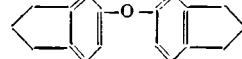
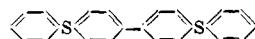
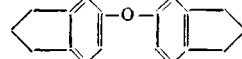
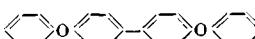
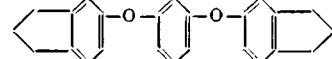
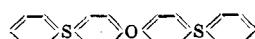
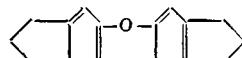
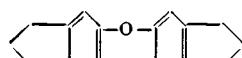
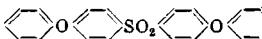
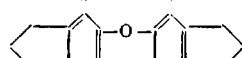
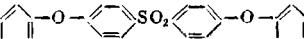
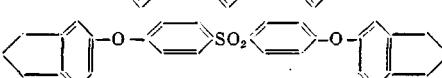
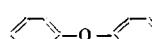
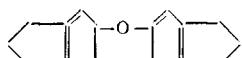
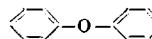
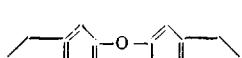
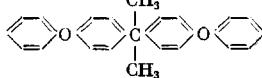
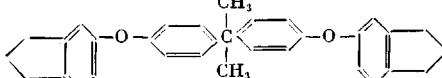
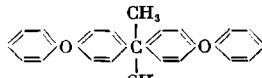
ПИ синтезировали в рамках двухстадийного метода [6]. Химическая структура повторяющегося звена полученных полимеров представлена в таблице. Использование указанных в таблице диангидридов и диаминов в синтезе ПИ описано в работах [7–10].

Исследования проведены на пленочных образцах толщиной 20–40 мкм, полученных на металлических подложках отливом растворов соответствующей полiamидокислоты в ДМФА. Последующая имидизация проведена термическим способом при постепенном повышении температуры до 573 К и выдержке при этой температуре в течение 2 ч. Диэлектрические потери $\tg \delta$ и электрическую емкость C измеряли при частотах от 1 до 10 кГц в области 120–570 К. Применили прижимные электроды из хромированной латуни.

Типичные примеры температурной зависимости $\tg \delta$ и электрической емкости рассматриваемых ПИ представлены на рис. 1 и 2.

Вблизи 390–430 К и при низких температурах наблюдаются области диэлектрических потерь, которые следует отнести к числу локальных, обусловленных внутренним вращением отдельных участков макромолекулы, включающих полярные группы. Такими группами являются C_{ap} – $O – C_{ap}$, $C_{ap} – S – C_{ap}$, $C_{ap} – SO_2 – C_{ap}$, входящие в диангидридные или диаминные участки цепи. Очевидно, что карбонильные группы в дипольной поляризации локального типа не участвуют, так как их положение в имидном цикле и сопряженность связей исключают возможность их вращения.

При температурах ниже комнатной вблизи 250–213 К и иногда при 150 К в некоторых ПИ наблюдали пики $\tg \delta$. В принципе (и это подтверж-

ПИ, №	Диангидрид	Диамин
		I группа
1		
2		
3		
4		
5		
6		
		II группа
7		
8		
9		
10		
11		
		III группа
12		
13		
14		

дается экспериментально) появление областей диэлектрической релаксации может быть связано с наличием трудноудалимых остатков растворителя, воды или других примесей [11, 12]. Как правило, такие процессы исчезают или уменьшаются по интенсивности под действием высокотемпературного прогревания, однако в рассматриваемых нами образцах эф-

релаксации кислород- и серосодержащих полимидов

T_{\max}, K (10 кГц)	$\text{tg}\delta_{\max} \cdot 10^3$	$\Delta U,$ кДж/моль	T_{\max}, K (10 кГц)	$\text{tg}\delta_{\max} \cdot 10^3$
			α -переход	β -переходы
519	4,5	485	453	2,0
521	5,2	485	433	2,0
502	5,2	385	393	2,0
563	3,2	586	423	1,5
608	2,0	—	458	3,0
499	4,0	322	423 213	2,0 2,0
555	7,0	410	443	1,8
565	11,0	435	468	2,8
531	2,8	381	413	1,5
541	12,0	—	423 213	2,0 2,0
560	4,0	681	463	2,0
572	3,0	670	458	6,0
509	6,5	460	443	1,7
483	5,7	360	415 236 163	1,7 1,1 4,0

Фект тепловой обработки не наблюдался. В работе [13] процесс в полипиромеллитимиде при 208 К был отнесен к локальным модам движения в диаминной части макромолекулы, в работе [12] — к движению концевых ангидридных групп. Анализируя модификацию структуры и вызванный этим сдвиг по температуре низкотемпературного процесса (250–213 К),

можно прийти к выводу о том, что ответственным за данный процесс является полярный участок $C_{ap} - O - C_{ap}$, хотя отличить его принадлежность диангидридной или диаминной частям по представленным здесь данным нельзя. Можно говорить о том, что группа SO_2 не дает вклада в рассматриваемую область диэлектрических потерь: будучи более полярной, она должна была бы повысить уровень $\tan \delta_{max}$, как это имеет место для α -процесса, но не для низкотемпературной области потерь.

Релаксационный β' -переход вблизи 390–430 K наблюдается для большого числа ПИ различного химического строения, причем по температу-

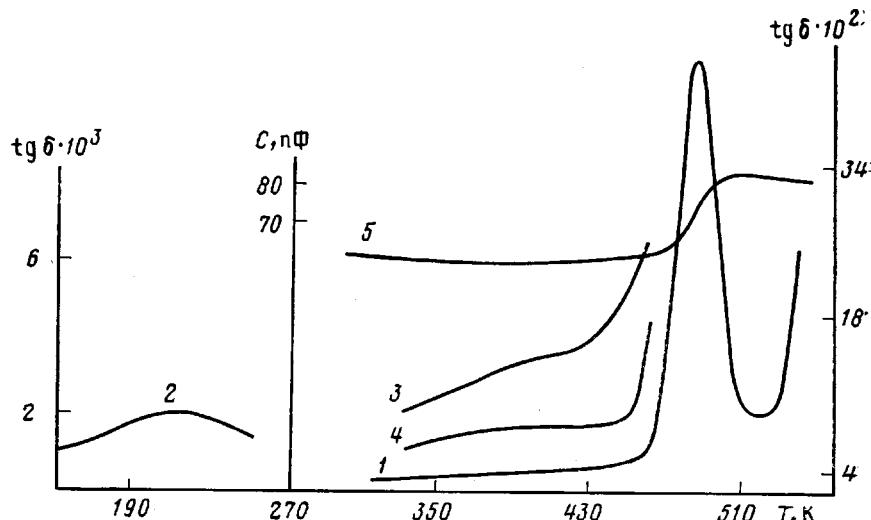


Рис. 1. Температурные зависимости $\tan \delta$ (1–4) и C полииамида 3 при 1 кГц (5), полученные при первом (1, 5), втором (3) и третьем ходе измерений (2, 4)

ре он совпадает с четко выраженным в ходе диэлектрических потерь с температурой структурными перестройками (доимидацией), которые можно наблюдать в образцах с недостаточной тепловой обработкой. После завершения тепловой обработки остаточные пики $\tan \delta$ (в области β' -перехода) располагаются в исследованных ПИ при 400–470 K, их положение по температуре зависит от химического строения макроцепи. Принято относить источник возникновения диэлектрических потерь в этой области к движению ароматических колец в совокупности с соединяющими их полярными группами.

Размягчение (стеклование) сопровождается в изученных ПИ четко выраженной областью $\tan \delta_{max}$ (α -переход), который для ПИ 3 располагается вблизи 490 K (рис. 1).

В таблице приведены параметры диэлектрической релаксации исследованных образцов ПИ (группы I–III) – температуры переходов T_{max} , максимальные значения $\tan \delta$ в области перехода, энергия активации ΔU .

Группа I содержит ПИ, диаминная часть которых состояла из четырех ароматических колец, соединенных атомами S или O. По данным таблицы можно сделать заключение о влиянии на подвижность сегментального и локального типов замещения S на O в ПИ 1 и 2, 3 и 6. Введение S вместо O практически не влияет на температуру α -перехода, т. е. на температуру размягчения, однако повышает температуру локального β' -перехода. Последнее может быть связано с большей затрудненностью внутреннего вращения из-за меньшего валентного угла $C_{ap} - S - C_{ap}$ по сравнению с $C_{ap} - O - C_{ap}$. В ПИ 4 и 5 исключение центрального шарнирного атома меняет (по сравнению с ПИ 1 и 2) конформацию диаминной части. Эти полимеры имеют более высокие температуры α -переходов, т. е..

размягчения, причем серосодержащий полимер более теплостоек: его α -переход располагается на 45° выше. При более высоких температурах располагается и β -переход.

В ПИ 2 и 3, а также 8 и 10 группы II можно видеть влияние дополнительного ароматического кольца, введенного в мета-положение через атом кислорода в диангидридную часть. Как и следовало ожидать, это существенно понизило температуру и энергию активации дипольной поляризации α -перехода в результате ослабления межмолекулярных взаимодействий. Одновременно снижается температура β -перехода, который располагается вблизи $400-470\text{ K}$.

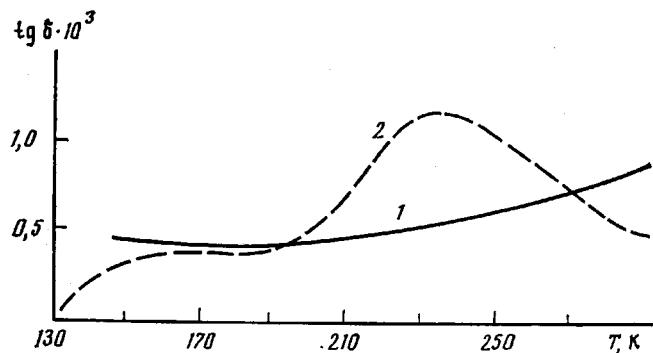


Рис. 2. Низкотемпературные участки зависимости $\operatorname{tg} \delta$ (T) для полиимидов 4 (1) и 14 (2) при частоте 10 кГц

В группе II приведены сведения о диэлектрической релаксации ПИ, диаминная или диангидридная части которых содержат SO_2 .

По сравнению с ПИ 1 и 2 их аналоги с группой SO_2 в центре диаминного фрагмента имеют более высокую температуру (на 40°) α -перехода. Одновременно оказались повышенными значения $\operatorname{tg} \delta_{\max}$, что свидетельствует о более высокой эффективной полярности данных макромолекул.

ПИ 8 и 9 показывают роль мета- и пара-присоединения ароматических колец в диаминной части звена. Полимеры с мета-присоединением имеют более низкие температуры стеклования и β -перехода и менее полярны.

Сравнивая ПИ 9 и 11, можно видеть различия в термостойкости: более высокие температуры α -перехода имеют место в серосодержащих полимерах в диангидридной части.

Наконец, третья группа ПИ содержала разветвления в виде двух метильных групп в диаминной части или в диаминной и диангидридной частях повторяющейся единицы. Сравнение параметров релаксации ПИ 12, 13 и 14 иллюстрирует суммарное действие двух факторов — снижения концентрации имидных циклов в цепи и введение разветвленных групп. Результатом их действия является понижение температуры стеклования и β -перехода, т. е. существенное возрастание подвижности как сегментального, так и локального типов.

Представленные экспериментальные данные для всех рассмотренных ПИ указывают на тенденцию к симбатности изменения температур α - и β -переходов. Это можно рассматривать как признак зависимости β -перехода и соответствующего ему внутрицепного движения от межмолекулярных взаимодействий, как это имеет место для более крупномасштабного сегментального движения в полиимидах, в отличие от большинства карбокцепных полимеров, где локальные формы движения зависят главным образом от взаимодействий внутримолекулярного типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барановская И. А., Кудрявцев В. В., Дьяконова Н. В., Смирнова В. П., Эскин В. Е., Котон М. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 604.
2. Зубков В. А., Бирштейн Т. М., Милевская И. С. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 9. С. 1965.
3. Борисова Т. И., Краснер Л. В., Кудрявцев В. В., Светличный В. М. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Физика диэлектриков. Поляризация и диэлектрические потери». Баку, 1982. С. 75.
4. Аскадский А. А., Слонимский Г. Л. // Механика композит. материалов. 1983. № 6. С. 963.
5. Митченко Ю. И., Долгое А. В., Краснов Е. П. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 9. С. 2091.
6. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полимида — класс термостойких полимеров. Л., 1983. 328 с.
7. Котон М. М., Светличный В. М., Кудрявцев В. В., Смирнова В. Е., Маричева Т. А., Александрова Е. П., Миронов Г. С., Устинов В. А., Москвичев Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 1058.
8. Глухов Н. А., Котон М. М., Сазанов Ю. Н., Щербакова Л. М. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 4. С. 330.
9. Сазанов Ю. Н., Кудрявцев В. В., Светличный В. М., Федорова Г. Н., Антонова Т. А., Александрова Е. П. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 5. С. 975.
10. Светличный В. М., Антонов Н. Г., Черница Б. В., Денисов В. М., Колыцов А. Н., Кудрявцев В. В., Котон М. М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2412.
11. Адррова Н. А., Артиухов А. И., Борисова Т. И., Дубнова Н. А., Никонорова Н. А., Шевелев А. В. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 6. С. 449.
12. Iida K., Nakamura S., Sawa G., Waki M., Ieda M. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1984. V. 22. № 8. P. 1399.
13. Tanaka T., Shibajima K. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1978. V. 16. № 2. P. 335.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30.XII.1986