

УДК 541.64:539.2:546.2

## ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОЛИ-бис-МАЛЕИМИДАМИНАХ

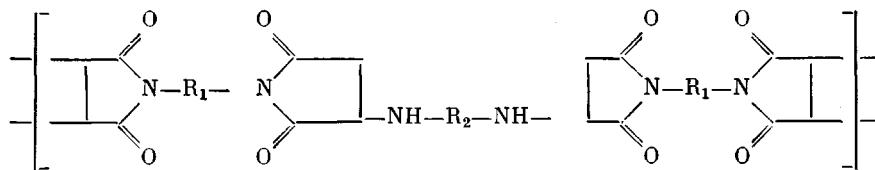
Котухова А. М., Новикова С. Г., Чегодаев П. П.,  
Юдина Л. В., Долматов С. А.

Методом диэлектрической и ИК-спектроскопии установлен различный характер влияния сорбированной воды на релаксационные  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -переходы в поли-бис-малеимидаминах, отличающихся химической структурой основного звена, и рассчитано количественное соотношение между связанной и свободной водой на примере некоторых из них. Выявлен характер участия водородных связей в обнаруженных процессах молекулярного движения и найдена корреляция между сорбционной способностью поли-бис-малеимидаминов и их структурными особенностями.

Вода и влага значительно изменяют свойства полимеров, поэтому исследования в этом направлении представляют практический и научный интерес [1]. В данной работе изучена сорбционная способность и молекулярная подвижность семи полимеров ряда термореактивных поли-бис-малеимидаминов (ПБМИА) путем исследования диэлектрической релаксации.

ПБМИА получали взаимодействием бис-малеимидов (БМИ) и ароматических дигидрофенилдиаминов (ДА) по методике, описанной ранее [2].

Общая формула элементарного звена исследуемых полимеров (при мольном соотношении компонентов 2 : 1) имеет следующий вид:



Условные обозначения ПБМИА и структурные формулы радикалов  $R_1$  и  $R_2$  представлены в таблице. Каждый из семи полимеров имел по пять модификаций. Мольная доля ДА в исходной смеси менялась от 0,05 до 0,5.

Релаксационные переходы и температуры их проявления определяли с помощью температурных и частотных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь  $\tan \delta$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$ , измеренных в диапазоне температур  $-80$ – $+300^\circ$  и частот  $f = 300$ – $10^7$  Гц известными методами [3, 4] на «сухих» образцах и в присутствии в них сорбированной воды.

Образцы насыщали водой путем выдерживания их в экспираторе над дистиллированной водой при комнатной температуре до равновесного содержания влаги. Концентрацию сорбированной воды по мере насыщения определяли по изменению веса образца  $\Delta m$  по сравнению с первоначальным значением  $m$ .

ИК-спектры пленок ПБМИА (толщина 50 мкм) измеряли на спектрофотометре UR-10 в области 2400–3800  $\text{cm}^{-1}$ .

В рассматриваемых ПБМИА на температурных зависимостях наблюдается три релаксационных перехода —  $\gamma$  (около  $0^\circ$ ),  $\beta$  (около  $100^\circ$ ) и  $\alpha$  (при  $200^\circ$  и выше), вызванные определенным видом теплового движения в полимерах (рис. 1). Исключение составляет полимер ПГ, в котором близость расположения  $\beta$ - и  $\alpha$ -переходов создает трудность в изучении  $\beta$ -диэлектрической релаксации.

Ранее предполагалось [3, 4], что низкотемпературная релаксация с энергией активации  $E_1 \sim 40$ – $50$  кДж/моль связана с сорбированной во-

**Характеристики ПБМИА (мольная доля ДА-0,33)**

Поли- мер	Структурные формулы радикалов		Молекулярные параметры		$\Delta m/m$ , вес. %		Параметры релаксационного $\beta$ -процесса	
	$R_1$	$R_2$	$V_w$	$\Delta V$	исходный образец	после термо-обработки	$T_\beta^\circ$	$E_\beta$ , кДж/моль
			см <sup>3</sup> /моль					
ПМЕ			390	159	5,0	7,8	120 (130) *	109 (80)
ПМЭ			385	158	4,5	7,9	110 (120)	75 (67)
ПАЭ			494	213	3,7	4,8	110 (110)	96 (71)
ПАЕ			497	214	4,1	4,8	115 (120)	105 (75)
ПХ			517	222	1,6	3,6	130 (155)	109 (96)
ПМО			531	236	3,5	4,4	125 (150)	96 (88)
ПГ			426	180	2,5	4,0	—	—

\* В скобках указаны значения, полученные после дополнительной сушки образцов в вакууме.

дой. Действительно, в ИК-спектрах ПБМИА после выдерживания их во влажной среде до равновесного влагосодержания присутствует полоса поглощения с максимумом 3600–3650 см<sup>-1</sup>, относящаяся к свободным ОН-группам (рис. 2). Концентрация ОН-групп (коэффициент экстинкции принят равным 30 л/моль·см), например для ПАЕ-0,33, составила 1,9 г Н<sub>2</sub>O на 100 г полимера, т. е. ~45% от общего количества сорбированной воды. Сушка образца при 130° в течение 7 ч приводит к удалению свободной воды, что видно по исчезновению в ИК-спектре соответствующей полосы. При этом  $\gamma$ -релаксация не исчезает, наблюдается уменьшение максимума  $\text{tg } \delta$  ( $\text{tg } \delta_{\max}$ ), а энергия активации и наивероятнейшее время релаксации  $\tau_n$  увеличиваются. Полностью подавить  $\gamma$ -релаксацию удалось только после сушки образца в измерительной вакуумной ячейке непосредственно перед измерениями при температуре, близкой к температуре стеклования  $T_g$  (рис. 1). Столь жесткие условия удаления воды вызваны низкой подвижностью молекулярных цепей трехмерных полимеров и достаточно прочными водородными связями, возникающими при взаимодействии молекул воды с сорбционноспособными группами ПБМИА.

Симбатное возрастание  $\text{tg } \delta_{\max}$  с увеличением мольной доли ДА (рис. 3) свидетельствует о том, что вероятнее всего в  $\gamma$ -релаксации участвуют группы NH. Взаимодействие между молекулами воды и аминогруппами в отсутствие свободной воды вызывает дополнительное торможение вращения полярных групп, проявляющееся в смещении  $\text{tg } \delta_{\max}$   $\gamma$ -релаксации в область более низких частот.

Расчет  $\tau_n$  показал линейное возрастание его с увеличением мольной доли ДА, т. е. чем больше концентрации NH-групп, тем плотней образующаяся «сетка» водородных связей. О наличии водородных связей в ПБМИА, образуемых аминогруппами, свидетельствует наблюдаемое на рис. 2 поглощение в ИК-спектрах при 3450–3300 см<sup>-1</sup>, характерное для соединений с водородными связями [5, 6]. Уменьшение относительной интенсивности  $D_{3370}/D_{3040}$  полосы при 3370 см<sup>-1</sup> (валентные колебания

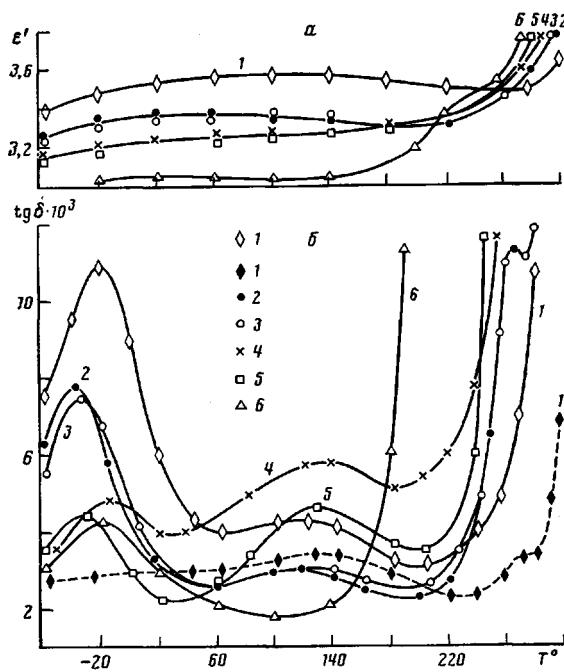


Рис. 1. Зависимости  $\epsilon'$  (а) и  $\text{tg } \delta$  (б) от температуры для ПБМИА (мольная доля Да-0,33) на частоте  $10^3$  Гц; ПМЕ (1, 1'), ПАЭ (2), ПАЭ (3), ПХ (4), ПМО (5), ПГ (6). Термообработка при  $250^\circ$  (1, 2) и  $220^\circ$  (3–6); 1' – дополнительная сушка в вакууме

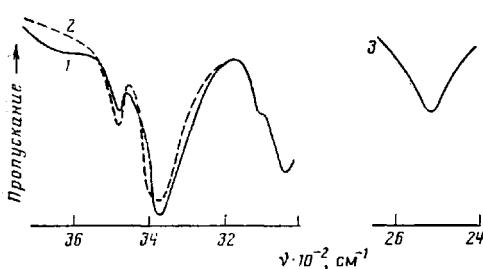


Рис. 2

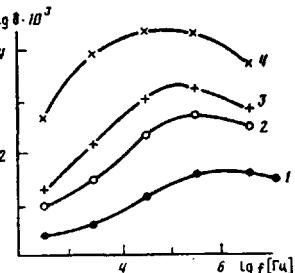


Рис. 3

Рис. 2. Влияние воды на форму полос ИК-поглощения в области валентных колебаний ОН ( $3600$ – $3650$  см $^{-1}$ ) и НН ( $3370$  см $^{-1}$ ) для ПАЭ-0,33 равновесно увлажненной (1), «сухой» (2) и дейтерированной пленки (3)

Рис. 3. Зависимости  $\text{tg } \delta$  от частоты при  $25^\circ$  для ПАЭ с мольной долей Да 0,05 (1); 0,25 (2); 0,33 (3) и 0,5 (4). Сушка при  $130^\circ$  в течение 7 ч

связанных НН-групп) с 1,8 для насыщенных парами воды пленки ПАЭ 0,33 до 1,6 после выдержки ее в течение 3 ч при  $200^\circ$  и сдвиг в коротковолновую область спектра свидетельствуют об ослаблении водородных связей в результате высокотемпературной сушки. Одновременно происходит увеличение относительной интенсивности полосы  $3470$  см $^{-1}$ , относящейся к свободным НН-группам, с 0,5 до 0,6.

Дополнительным подтверждением изложенного выше явились результаты, полученные после дейтерирования увлажненной пленки в окиси дейтерия при комнатной температуре. В спектре дейтерированной пленки появилась полоса средней интенсивности в области  $2540$  см $^{-1}$ , отвечающая колебаниям OD-групп, при этом относительная интенсивность полосы  $3370$  см $^{-1}$  уменьшилась с 1,8 до 1,5, т. е. произошел дейтерообмен связанных ОН-групп на OD-группы.

По мере увеличения влагосодержания в ПБМИА  $\text{tg } \delta_{\max}$   $\gamma$ -пика увеличивается и смещается по температурной (рис. 4, кривые 3, 6) или частот-

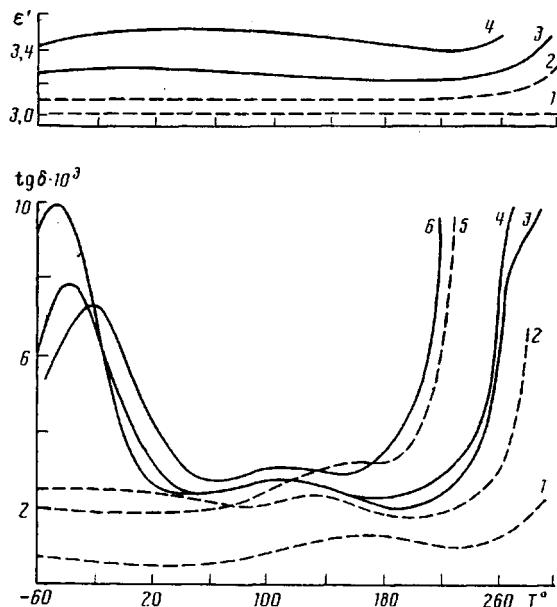


Рис. 4. Зависимости  $\epsilon'$  (а) и  $\operatorname{tg} \delta$  (б) от температуры для ПАЕ-0,05 (1), ПАЕ-0,33 (2–4) и ПАЕ-0,5 (5, 6). Термообработка при 250 (1–4) и 220° (5); влагосодержание (1, 2, 5); 1,5 (3, 6) и 1,8 вес.% (4)

ной оси, однако зависимость  $\tau_\alpha$  от мольной доли ДА остается линейной.

Широкий  $\beta$ -переход с высокой энергией активации  $\sim 100$  кДж/моль свидетельствует о том, что релаксация затруднена и может быть расценена как локальное движение части полимерной цепи. Согласно [7], в линейных ПИ этот переход обусловлен крутильными колебаниями фениленовых групп. В работе [3] нами высказано предположение относительно участия в  $\beta$ -релаксации ПБМИА помимо фениленовых звеньев в ДА примыкающих к ним аминогрупп и имидных колец. Принимая во внимание способность NH-групп образовывать водородные связи, очевидно, что сорбированная вода должна существенно влиять на характер проявления  $\beta$ -релаксации. Присутствие даже небольшого количества преимущественно связанный воды ( $\sim 1\%$ ) в ПБМИА приводит к увеличению энергии активации  $\beta$ -процессов  $E_\beta$  по сравнению со значением  $E_\beta$ , полученным на тех же образцах после ее полного удаления (таблица). Водородные связи с ПБМИА при температуре ниже температуры стеклования действуют, по-видимому, аналогично поперечным сшивкам. Рост стерических препятствий с увеличением количества такого рода сшивок приводит к возрастанию  $E_\beta$ . Некоторое снижение температуры проявления  $\beta$ -перехода  $T_\beta$  может быть связано с уменьшением при этом среднего размера релаксирующей единицы [8]. Высокотемпературная сушка снимает ограничения, связанные с наличием сетки водородных связей.

Полученные данные подтверждают участие NH-групп в  $\beta$ -релаксации, выполняющих как бы «шарнирную» функцию в местах присоединения ДА к БМИ-фрагменту. От степени свободы групп NH зависят активационные параметры  $\beta$ -релаксации. При равновесном влагосодержании  $\beta$ -переход перестает зависеть от частоты внешнего поля, т. е. теряет свою релаксационную природу.

$\alpha$ -Релаксация в ПБМИА детально нами изучена и описана в работах [3, 9]. Наблюдаемое на рис. 4 (кривая 2–4) снижение температуры начала резкого возрастания  $\operatorname{tg} \delta$  в области  $\alpha$ -релаксации (левая ветвь) с увеличением влагосодержания в полимере, наиболее вероятно, связано с пластифицирующим действием воды. Значения  $\operatorname{tg} \delta$ , представленные на рис. 1 и 4, при температурах больше 180° получены с вычетом потерь за счет сквозной электропроводности.

Наблюдаемое на рис. 1 различие в температурах проявления и интенсивности максимумов  $\text{tg } \delta$  для рассматриваемых ПИ при одинаковой концентрации в них ДА связано, по-видимому, со структурными особенностями этих полимеров, определяющими их неодинаковую сорбционную способность по отношению к воде.

На основании экспериментальных данных, представленных в таблице, все рассматриваемые полимеры по равновесному влагосодержанию  $\Delta m/m$  можно отнести к группе умеренно гидрофильных полимеров (ограничено смешивающихся с водой) [10]. Термообработка, оптимальные условия которой подбирали индивидуально для каждой структуры, подобно изложенному в работе [4], увеличивает  $\Delta m/m$  (таблица). Объяснение этому дано ранее в работе [11]. Сорбционная способность ПБМИА уменьшается (вне зависимости от термической предыстории) в ряду ПМЭ > ПМЕ > ПАЭ > ПАЕ > ПМО > ПГ > ПХ; примерно в той же последовательности уменьшается интенсивность максимумов  $\text{tg } \delta$ , отвечающих за  $\gamma$ -релаксацию.

Увеличение влагостойкости полимеров разных структур может быть вызвано рядом причин, среди которых уменьшение объема пустот  $\Delta V$  и концентрации гидрофильных групп зачастую определяющие. Объем пустот рассчитывали по формуле  $\Delta V = V_g - V_w$ , где  $V_g$  – мольный объем полимера, отнесенный к структурному звену;  $V_w$  – ван-дер-ваальсов объем, рассчитанный по принципу аддитивности собственных объемов молекул полимера.

Как следует из таблицы,  $\Delta V$  зависит от размера и формы молекул полимера и увеличивается с увеличением их собственных объемов, однако ожидаемой корреляции между  $\Delta V$  и равновесным влагосодержанием не наблюдается.

Во всех ПБМИА, за исключением ПХ и ПМО, с одинаковой мольной долей ДА в них, число полярных групп ( $>\text{C=O}$ ,  $-\text{NH}-$ ) в расчете на одно элементарное звено одинаково. В то же время равновесное влагосодержание существенно различается. Наибольшая сорбционная способность полимеров ПМЕ и ПМЭ объясняется тем, что гидрофильные группы расположены ближе друг к другу и обладают, по-видимому, кооперативным эффектом, приводящим к увеличению сорбции воды по сравнению с этими же группами, далеко расположенными в относительно гидрофобной матрице. «Разбавление» гидрофильных групп метиленовыми группами  $-\text{CH}_2-$  и бензольными кольцами, имеющими чрезвычайно малую сорбционную способность, приводит к снижению  $\Delta m/m$ . Это наглядно проявляется в случае полимера ПГ, имеющего шесть групп  $\text{CH}_2$  в БМИ-цикле, которые как бы экранируют («разбавляют») полярные группы. В результате в равновесном состоянии в ПГ содержится 1,7 моля  $\text{H}_2\text{O}$  на звено, в то время как в ПМЕ на звено приходится 3,2 моля  $\text{H}_2\text{O}$ .

Увеличение мольной доли ДА в полимерах и, следовательно, концентрации сорбционноспособных групп NH сопровождается линейным увеличением  $\Delta m/m$ , за исключением ПХ и ПМО (рис. 5).

Особо следует рассмотреть группу полимеров ПАЕ, ПМО, ПХ, отличающихся друг от друга объемом  $V_g$  и дипольным моментом  $\mu_{\text{эф}}$  бокового заместителя. Замена атома водорода ( $V_g=0,62 \text{ см}^3/\text{моль}$ ,  $\mu_{\text{эф}} \approx 0$ ) в бензольном кольце ПАЕ на группу  $-\text{OCN}_3$  ( $V_g=34 \text{ см}^3/\text{моль}$ ,  $\mu_{\text{эф}}=0,42 \text{ Д}$ ) и  $-\text{Cl}$  ( $V_g=20 \text{ см}^3/\text{моль}$ ,  $\mu_{\text{эф}}=0,45 \text{ Д}$ ) приводит к образованию полимеров ПМО и ПХ соответственно. При этом равновесное влагосодержание в ряду ПАЕ – ПМО – ПХ уменьшается, несмотря на увеличение полярности, причем чем больше полярных групп атомов галоида в полимере, тем больше его влагостойкость. Несколько меньшая полярность групп  $-\text{OCN}_3$  по сравнению с Cl обусловливает меньший эффект (рис. 5). Линейная зависимость  $\Delta m/m$  от мольной доли ДА для конкретного ряда полимеров, полученная по методу наименьших квадратов, описывается следующими уравнениями:  $\Delta m/m=2,5-2,3$  [ДА] для ПХ и  $\Delta m/m=-3,2-0,64$  [ДА] для ПМО,  $\Delta m/m=3,0+2$  [ДА] для ПАЕ и остальных структур. Аномальную концентрационную зависимость  $\Delta m/m$  для ПХ

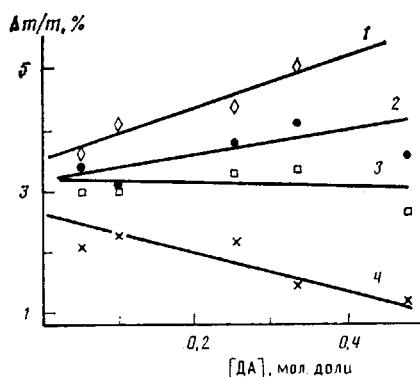


Рис. 5

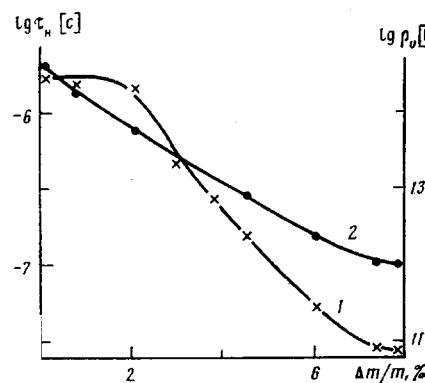


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость равновесного влагосодержания от мольной доли ДА в полимерах ПМЕ (1), ПАЕ (2), ПМО (3) и ПХ (4)

Рис. 6. Зависимость времени релаксации полярных групп (1) и  $\rho_v$  (2) от влагосодержания в ПМЭ-0,33 при комнатной температуре

и ПМО, по-видимому, можно объяснить донорно-акцепторным взаимодействием сильно электроотрицательных групп  $-\text{Cl}$  и  $-\text{OCH}_3$ , с центрами образования водородных связей ( $-\text{NH}-$ ). При этом «блокирование» гидрофильных групп снижает локализацию первоначально сорбированной воды на полярных центрах и уменьшает концентрацию водородных связей в полимере. Громоздкие по объему группы  $-\text{OCH}_3$ , заметно увеличивают свободный объем в ПМО (таблица). Изменение  $\Delta V$  сказывается на величине показателя степени в концентрационной зависимости  $\Delta m/m$  от [ДА], тем не менее характер ее не изменяется, и доминирующая роль в увеличении влагостойкости так же, как и в ПХ, принадлежит внутримолекулярным донорно-акцепторным взаимодействиям.

Характер изменения диэлектрической  $\gamma$ -релаксации с увеличением влагосодержания имеет общие черты для всех ПБМИА и аналогичен наиболее гидрофильному полииминду ПМЭ [11]: при малых содержаниях воды положение  $\tau_g \delta_{\max}$  незначительно сдвигается в сторону низких частот, дальнейшее увеличение воды приводит как к увеличению интенсивности соответствующего пика, так и к заметному смещению его в противоположную сторону, и при значительном влагосодержании  $\tau_g \delta_{\max}$  не изменяется как по величине, так и по положению. Неоднозначный характер проявления  $\gamma$ -релаксации определяется изменением состояния и подвижности молекул воды по мере роста влагонасыщения. Полезная в этом плане информация может быть получена из рассмотрения зависимостей  $\tau_n$ , рассчитанных из диэлектрических спектров и удельного объемного сопротивления  $\rho_v$ , от весового содержания воды в образце ПМЭ (рис. 6). Ход кривой  $\tau_n - \Delta m/m$  характеризуется наличием трех участков. От 0 до  $\sim 1.5\%$ -ного содержания воды в образце наблюдается незначительное увеличение  $\tau_n$  из-за интенсивного взаимодействия первых молекул воды с полярными группами полимера. В результате образования сетки водородных связей молекулярное движение цепи полимера затормаживается. От 1,5 до  $\sim 7\%$  происходит резкое уменьшение  $\tau_n$  и  $\rho_v$ . Связано это с тем, что в этих условиях вода находится в относительно свободном состоянии, пластифицируя полимер. Увеличение влагосодержания от 7 до 8% приводит к постоянству  $\tau_n$ ,  $\rho_v$ .

Известно, что для случая идеального распределения воды в полимере отношение относительного давления паров воды  $\Delta P/P_0$  к объемной доле воды в полимере  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  должно быть постоянным. В нашем случае, после выдерживания полиимида ПМЭ во влажной атмосфере, например, в течение 1 сут  $V_{\text{H}_2\text{O}}=0,01$  при  $P/P_0 \approx 0,68$ , а при  $P/P_0 \approx 0,98$ ,  $V_{\text{H}_2\text{O}}=0,028$ , т. е. увеличение объемной доли сорбированной воды в полимере не пропорционально увеличению относительного давления. Наблюдаемое отклоне-

ние от закона Генри может быть следствием образования в полимере кластеров вблизи полярных групп, что является характерным явлением для умеренно гидрофильных полимеров, когда энергия взаимодействия между молекулами сорбированной воды превосходит энергию взаимодействия макромолекул с водой [10]. Наиболее вероятно, что в процессе сорбции воды (после ~1,5%) в полимере идут параллельно два процесса — пластификация и кластерообразование. Превалирование последнего и приводит к снижению молекулярной подвижности в полимере и, как следствие, к постоянным значениям  $\tau_n$  и  $\rho_v$  (рис. 6).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Заиков Г. Е. // Вода в полимерах/Под ред. Рауленда С. М. М., 1985. С. 5.
2. Волков В. С., Долматов С. А., Юдина Л. В., Шолохова Л. А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 2. С. 346.
3. Кандыбко А. М., Котухова А. М., Суслов А. П., Волков В. С., Долматов С. А. // Пласт. массы. 1978. № 10. С. 43.
4. Котухова А. М., Кандыбко А. М., Чегодаев П. П., Долматов С. А. // Пласт. массы. 1983. № 5. С. 35.
5. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Никонорова Н. А., Шибаев В. П., Моисеенко В. М., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 6. С. 1218.
6. Зеленев Ю. В., Летуновский М. П., Саракуз О. А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 6. С. 1289.
7. Аскадский А. А., Слонимский Г. Л. // Успехи химии. 1975. Т. 44. № 9. С. 1689.
8. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. // Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М., 1979. С. 205.
9. Котухова А. М., Кандыбко А. М., Новикова С. Г., Чегодаев П. П., Долматов С. А. // Журн. прикл. химии. 1981. Т. 50. № 1. С. 161.
10. Заиков Г. Е., Иорданский А. Л., Маркин В. С. // Диффузия электролитов в полимерах. М., 1984. С. 50.
11. Котухова А. М., Кандыбко А. М., Новикова С. Г., Чегодаев П. П., Долматов С. А. // Пласт. массы. 1986. № 1. С. 21.

Поступила в редакцию  
26.I.1987

## WATER EFFECT ON RELAXATIONAL TRANSITIONS IN POLY-*bis*-MALIMIDAMINES

Kotukhova A. M., Novikova S. G., Chegodaev P. P.,  
Yudina L. V., Dolmatov S. A.

### Summary

The difference in the sorbed water effect on relaxational  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -transitions in poly-*bis*-malimidamines having the various structure of the main unit has been determined by dielectrical spectroscopy method in combination with IR-spectroscopy. The quantitative ratio of related and free water was calculated. The character of hydrogen bonds participation in observed processes of molecular motion was studied and the correlation between sorptional capacity of poly-*bis*-malimidamines and their structural features was found.