

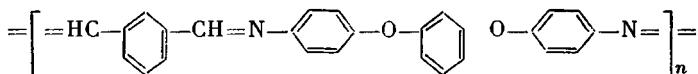
УДК 541.64 : 539.199

© 1991 г. В. С. Еремин, В. С. Воищев, В. И. Сидоренко,
А. Ф. Клинских, В. П. Дьячкова, Ю. М. Сахаров

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ
ПОДВИЖНОСТИ В ПОЛИШИФФОВОМ
ОСНОВАНИИ**

Изучены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь и токов термостимулированной деполяризации для полишиффового основания, синтезированного поликонденсацией изофталевого диальдегида и 4,4'-диаминодифенилового эфира резорцина. Установлено наличие в области отрицательных температур спектра дипольно-групповой, а в области 90–100° – дипольно-сегментальной подвижностей. Анализ токов термостимулированной деполяризации в области температуры стеклования полимера на основе термодинамической теории малых флуктуаций в квазиравновесном приближении показал, что термообработка полимера при 200–300° приводит сначала к упорядочению надмолекулярной организации полимера, не затрагивая спектр дипольно-групповой подвижности, а затем вследствие образования межмолекулярных связей и внутримолекулярных перегруппировок приводит к сегрегации полимера на фазы с различной степенью упорядоченности и далее к практическому вырождению дипольно-групповой и дипольно-сегментальной подвижностей.

Полишиффовые основания (ПШО) являются термостойкими гетерополимерами, устойчивость которых к воздействию повышенных температур обусловлена их способностью к образованию с выделением водорода межмолекулярных связей и к внутримолекулярным перегруппировкам в термически стабильные фенантридиновые и фенантролиновые структуры [1]. Образование поперечных связей существенно влияет на характер молекулярных движений в полимере, поэтому важно было исследовать методами токов термостимулированной деполяризации (ТСД) и диэлектрической релаксации особенности молекулярной подвижности в зависимости от глубины структурирования ПШО следующего строения:



Полимер синтезировали поликонденсацией изофталевого диальдегида с 4,4'-диаминодифениловым эфиром резорцина в ДМФА при 130–140° с использованием толуола для азеотропной отгонки воды. ММ, определенная методом ГПХ¹, составляла: $M_n = 2,5 \cdot 10^4$, $M_w = 8,9 \cdot 10^4$. Пленку толщиной 30–40 мкм получали поливом из раствора в ТГФ. Ее предел прочности при растяжении составляет 83 МПа, а относительное удлинение при разрыве ~40%. Перед электрофизическими измерениями образцы с нанесенными методом вакуумного распыления серебряными электродами диаметром 20 мм термостатировали при 50° в течение 3 ч в вакууме 10^{-2} мм рт. ст. непосредственно в измерительной ячейке. Токи ТСД измеряли со скоростью нагревания 0,033 К/с. Такой же была и скорость охлаждения при поляризации в электрическом поле напряженностью $2 \cdot 10^6$ В/м. Образцы поляризовали в температурной области ($T_c + 20^\circ$; -190°). Значения T_c определяли методом термомеханического анализа. Измерения тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ и относительной диэлектрической проницаемости ϵ' проводили на частоте 1 кГц.

На рис. 1 представлены результаты термомеханического и динамического термогравиметрического исследований ПШО. Температура начала разложения полимера на воздухе составляет ~450°, температура

¹ Авторы благодарят А. И. Кузяева за определение молекулярной массы ПШО.

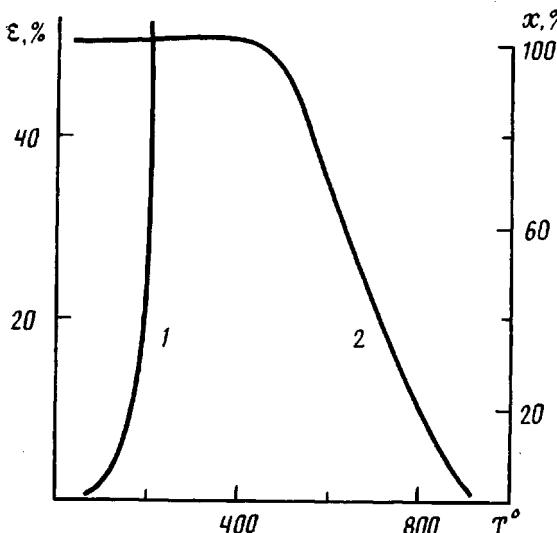


Рис. 1. Термомеханическая кривая (1) и кривая динамического ТГА (2) ПШО на воздухе. x – масса остатка, ε – деформация

размягчения $\sim 100^\circ$. Видно, что исследуемый ПШО характеризуется переходом из стеклообразного состояния сразу в вязкотекучее.

На рис. 2 приведены термограммы токов ТСД исходного ПШО и прогретого при 200° , 250° и 300° в течение 1 ч. Для исходного ПШО в области отрицательных температур наблюдается несколько пиков токов ТСД, обусловленных размораживанием дипольно-групповой подвижности полимера [2]. Наблюдаемый для исходного образца интенсивный пик в области 90° в соответствии с результатами термомеханических испытаний обусловлен размораживанием дипольно-сегментальной подвижности. Прогревание ПШО при 200° приводит к резкому увеличению интенсивности пика, соответствующего размягчению полимера, и повышению T_g до 140° , не изменяя практически характера спектра дипольно-групповой подвижности. Прогревание при 250° приводит к вырождению некоторых пиков в области отрицательных температур, что связано, видимо, с началом процесса образования поперечных связей. При этом наблюдается раздвоение и уменьшение интенсивности пика, связанного с размягчением полимера. Согласно работе [3], образование такого дублета в области T_g можно объяснить фактом микросегрегации полимера на фазы с различной степенью упорядоченности и тем самым связать изменение надмолекулярной организации (НМО) полимера с образованием поперечных связей.

Прогревание при 300° в течение 0,5 ч способствует дальнейшему падению дипольно-групповой и дипольно-сегментальной подвижностей. Дополнительное прогревание ПШО при 300° в течение еще 0,5 ч приводит к практически полному вырождению дипольно-групповой и дипольно-сегментальной подвижностей, что можно объяснить углублением процессов структурирования полимера. Действительно, при изотермическом прогревании ПШО на воздухе при 300° от 0,5 до 4 ч количество гель-фракции возрастает от 4,5 до 60%.

Аналогичные выводы следуют и из анализа температурных зависимостей $\text{tg } \delta$ и ϵ' образцов ПШО, прогретых при тех же режимах (рис. 3). Вместе с тем использование комплекса электрических методов исследования позволяет выделить некоторые особенности процессов структурирования ПШО. Так, прогревание ПШО при 200° приводит к увеличению пика $\text{tg } \delta$ в области размягчения полимера всего на 10%, в то время как соответствующий пик токов ТСД возрастает в 5 раз (рис. 2 и 3). Известно [4], что метод диэлектрической релаксации на звуковых частотах воздействия, в противоположность методу токов ТСД, практически не регистрирует изменений локальной микроструктуры полимера, обуслов-

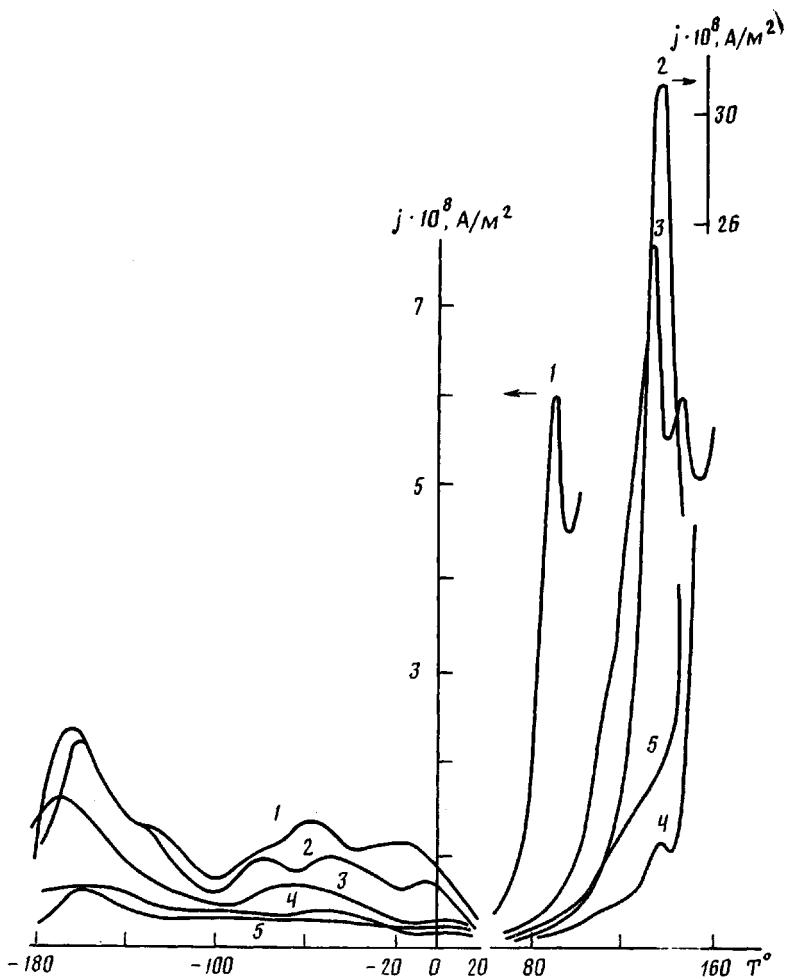


Рис. 2. Термограммы токов ТСД исходного и прогретого при различной температуре образцов ППО. Здесь и на рис. 3: 1 – исходный ППО; 2 – $T_{\text{пр}}=200^{\circ}$ (1 ч); 3 – $T_{\text{пр}}=250^{\circ}$ (1 ч); 4 – $T_{\text{пр}}=300^{\circ}$ (0,5 ч), 5 – $T_{\text{пр}}=300^{\circ}$ (0,5+0,5 ч)

ленных его структурным размягчением. Поэтому можно предположить, что наблюдаемое после прогревания ППО при 200° резкое увеличение пика токов ТСД в области T_c без изменения спектра дипольно-групповой подвижности связано с изменением локальной НМО полимера.

Более детальное представление об этом процессе можно получить из анализа пиков токов ТСД в области T_c полимера, основанного на известной термодинамической теории малых флуктуаций в квазиравновесном приближении. Сущность данного анализа состоит в следующем [5–7]. Примем, что температурная зависимость времени релаксации τ , определяемая из термограмм токов ТСД графическим интегрированием [4], описывается уравнением [8]

$$\tau(T) = \tau_0 \exp(\Delta G/kT), \quad (1)$$

где ΔG – эффективное изменение термодинамического потенциала подсистемы релаксаторов при переходе полимера из (в нашем случае) стеклообразного в вязкотекучее состояние. В условиях метода токов ТСД эта величина равна

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_d + \Delta G_n, \quad (2)$$

где ΔG_d – вклад, обусловленный влиянием поляризации на процесс релаксации, и равный для единицы объема диэлектрика [9]

$$\Delta G_d = \epsilon_0 \epsilon_s E_n^2 / 8\pi \quad (3)$$

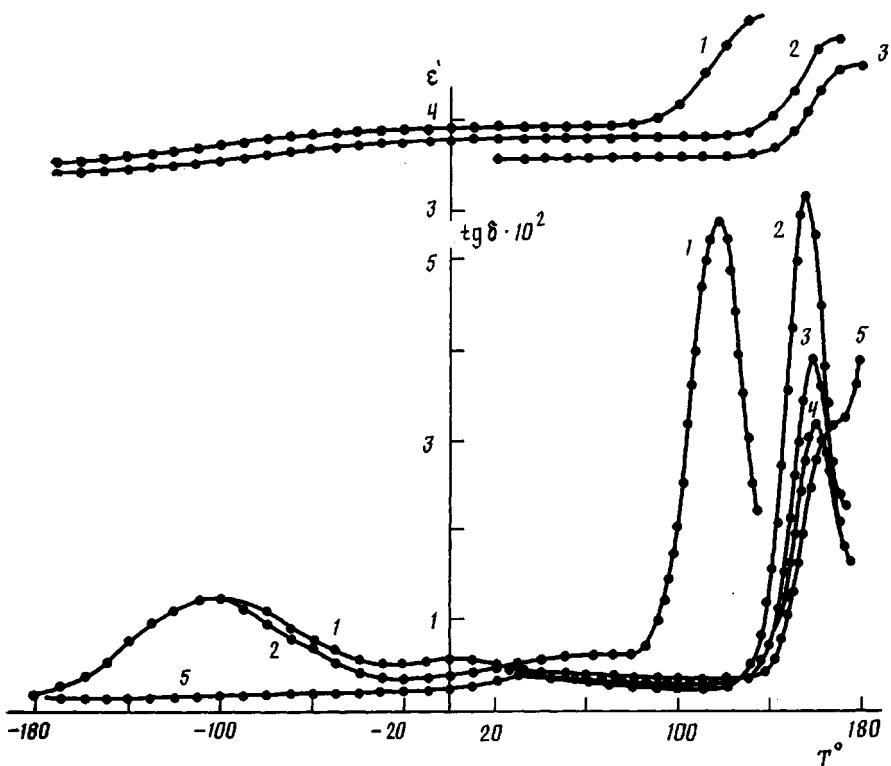


Рис. 3. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ исходного и прогретого при различной температуре образцов ПШО

($\Delta G_{\text{в}}$ — вклад, обусловленный неравновесностью протекания процесса деполяризации, характеризуется диссипативными процессами, присущими конкретному методу исследования; ΔG_s — квазиравновесное изменение термодинамического потенциала подсистемы релаксаторов при квазистатическом переводе полимера из стеклообразного состояния в вязкотекучее).

По теории Онзагера [10] величина $\Delta G_{\text{в}}$, измеряемая по методу токов ТСД, равна [6]

$$\Delta G_{\text{в}} = -T \int_0^t \frac{V\lambda^2(\nabla T)^2}{T^2} dt' - T \int_0^t \frac{VjP}{\chi T} dt', \quad (4)$$

где λ — теплопроводность полимера; ∇T — температурный градиент по образцу в направлении протекания тока ТСД; χ — электрическая восприимчивость; V — мольный объем образца, P — модуль остаточной поляризации.

Как показано в работах [5—7], значения $(\Delta G_d + \Delta G_{\text{в}})$ не превышают нескольких процентов от величины ΔG . Поэтому величину λ для ПШО положили равной 0,3 Вт/м (значение теплопроводности, определенное экспериментально для других полимеров, обладающих близкими к ПШО физико-механическими свойствами и близкой температурой размягчения [11]). Величину ∇T измеряли непосредственно ($\nabla T = 1,6 \cdot 10^4$ К/м). Вторым слагаемым правой части соотношения (4) пренебрегали, так как он на несколько порядков меньше первого.

Поскольку величина τ_0 в области T_c полимера является предметом дискуссии [3, 4], то значения ΔG по расчетной зависимости $\tau(T)$ определяли из уравнения (5) в предположении, что температурная зависимость τ_0 гораздо слабее, чем $\exp(\Delta G/kT)$

$$\frac{d}{d\theta} (\ln \tau) = \frac{d}{d\theta} (\Delta G/RT), \quad \theta = 1/T, \quad [\Delta G] = \text{Дж/моль} \quad (5)$$

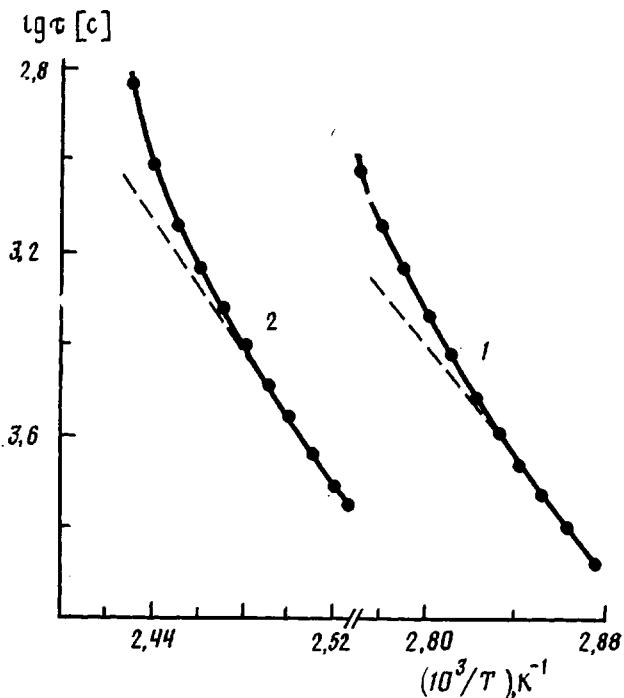


Рис. 4. Расчетные зависимости $\lg \tau \sim 1/T$ в области T_c исходного (1) и прогретого при 200° (2) образцов ПШО

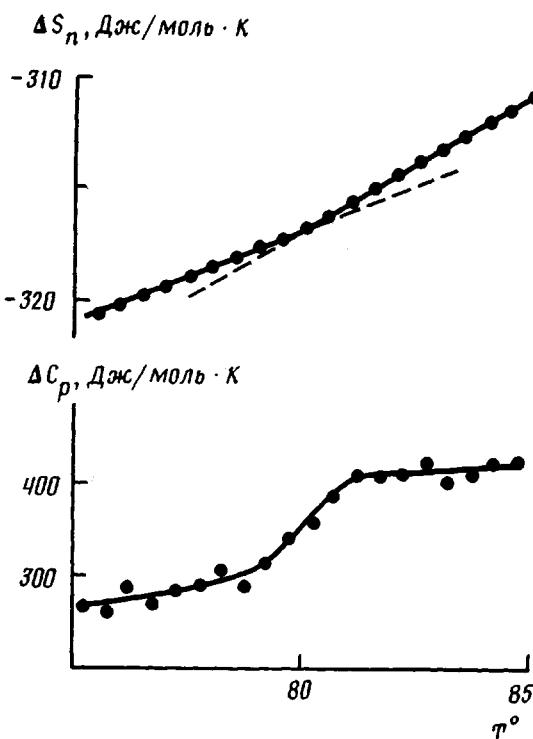


Рис. 5. Расчетные температурные зависимости изменений полных энтропии и теплоемкости в области T_c исходного образца ПШО

Расчетные значения термодинамических, кинетических и морфологических параметров процесса размягчения исходного и прогретых образцов ПШО

$T_{\text{пр}}^{\circ}$	T_c°	$\Delta G_s^{\text{макс}},$ кДж/моль	$\Delta S_t^{\text{макс}},$ Дж/моль·К	ΔC_p^t кДж/моль·К	$L,$ звенья	N_K	$2r_c,$ звенья	$\bar{\xi}(T_c - 2)$
Исходный	80	112	215	25	1,1	250	6,5	0,9
200 (1 ч)	135	127	300	39	2,0	205	7,5	0,99
250 (1 ч)	132 *	125	180	18	—	130	5,8	0,94

* Значение температуры размягчения менее упорядоченной области ПШО.

Решением этого уравнения является соотношение

$$\Delta G = \frac{T}{T_r} \Delta G_r + RT \ln(\tau/\tau_r), \quad |j| = \begin{cases} 0 & \text{при } T < T_r, \\ >0 & \text{при } T \geq T_r, \end{cases} \quad (6)$$

Значение $\Delta G_r = \Delta G(T_r)$ определяли по наклону начального линейного участка зависимости $\lg \tau \sim 1/T$ (рис. 4).

Определив из термограмм токов ТСД по уравнениям (1) – (6) температурную зависимость квазиравновесной величины ΔG_s , по известным термодинамическим соотношениям были рассчитаны температурные зависимости квазиравновесных изменений остальных термодинамических функций, относящихся к подсистеме релаксаторов: энтропии активации ΔS_t , энталпии активации ΔH_t и активационной составляющей теплоемкости ΔC_p^t [8].

Величина ΔG_s с точки зрения термодинамики – это минимальная работа, которую необходимо затратить всему твердому телу для перевода своей малой подсистемы релаксаторов в другое состояние; для этой работы выполняется известное соотношение [12]

$$\Delta S_n = -R_{\text{мин}}/T = -\Delta G_s/T, \quad (7)$$

где ΔS_n – квазиравновесное изменение полной энтропии всего тела. Соответственно изменение полной теплоемкости равно

$$\Delta C_p = \partial(\Delta S_n)/\partial(\ln T) \quad (8)$$

На рис. 5 приведены температурные зависимости изменений полных термодинамических функций в области T_c исходного ПШО, рассчитанные из термограмм токов ТСД. Эти зависимости имеют классический вид и объясняются по Кобеко [13] релаксационной природой процесса размягчения. Используя эмпирическое правило Вундерлиха [14] о постоянстве скачка теплоемкости в области T_c полимера в расчете на моль структурных «бусинок» звена полимера $\delta(\Delta C_p) \approx 11,6$ Дж/моль·К и учитывая, что кинетической единицей в методе токов ТСД в области T_c является кинетический сегмент, из рассчитанного по термограмме токов ТСД значения $\delta(\Delta C_p)$ можно определить величину кинетического сегмента в звеньях [5]

$$L = \frac{\delta(\Delta C_p)}{11,6 \cdot m} \quad (9)$$

где m – количество структурных «бусинок», приходящихся на звено полимера. Для ПШО приняли $m=8$ (группы: $-N=HC-$,  $-CH=N-$, $-C_6H_4-$, $-O-$, $-C_6H_5-$, $-O-$, $-C_6H_5-$). Для исходного

ПШО величина кинетического сегмента оказалась равной одному звену (таблица). Видимо, такой результат следует считать удовлетворительным, принимая во внимание тот факт, что процесс размягчения исходного ПШО подобен процессу размягчения низкомолекулярных стекол. Что касается величин ΔS_t и ΔC_p^t , то их температурные зависимости

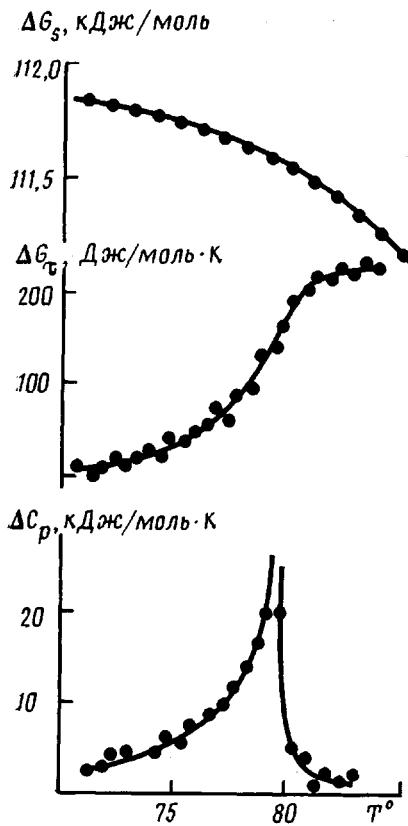


Рис. 6. Расчетные температурные зависимости квазиравновесных активационных термодинамических функций в области T_c исходного ПШО

(рис. 6) имеют вид, характерный для фазовых переходов типа порядок — беспорядок [8]. При этом было установлено, что в температурной области $(T_c - 1 \text{ K}) - (T_c - 4 \text{ K})$ (за величину T_c принято температурное положение максимума величины ΔC_p^τ) функция $\Delta C_p^\tau(T)$ описывается законом

$$\Delta C_p^\tau \approx \text{const}/(T_c - T)^{0.5} \quad (10)$$

Следовательно, в этой области температур коэффициенты разложения величины ΔC_s по некоторому феноменологическому параметру порядка ξ (теория Гинзбурга — Ландау) связаны между собой и параметром порядка известными соотношениями теории Ландау [12], которые в приближении Брэгга — Вильямса [8] дают следующее соотношение для величины ξ :

$$\xi^2 \approx \frac{2\Delta C_p^\tau}{(\Delta S_\tau + 2R)0.5T_c/(T_c - T) + \Delta C_p^\tau} \quad (11)$$

Корреляционный радиус r_c , в пределах которого применимо приближение среднего поля в теории фазовых переходов Гинзбурга — Ландау [12], оценивали по соотношению

$$2r_c \approx \sqrt[3]{L V_{\text{звена}} \Delta C_p^\tau \text{ макс} / \delta (\Delta C_p)} \quad (12)$$

в предположении, что отношение $\Delta C_{p_m}^\tau / \delta (\Delta C_p)$ пропорционально числу ассоциированных в своем движении сегментов N_k . Следовательно, величина $2r_c$ отождествляется в этом случае с линейными размерами образований НМО полимера. Учитывая, что линейные размеры этих образований не превышают обычно 10–20 Å [15], полученные расчетным путем значения $2r_c$ для ПШО (таблица) представляются достаточно разумным.

Из анализа таблицы можно увидеть, что прогревание ПШО при 200° приводит к заметному росту максимальных значений термодинамическо-

го потенциала активации, энтропии активации и активационной составляющей теплоемкости. Это говорит о возрастании кооперативных эффектов в движении сегментов полимера. При этом вдвое увеличивается длина кинетического сегмента макромолекулы, но несколько падает число сегментов, ассоциированных в своем движении. Видимо, именно с падением N_k и связано не столь интенсивное увеличение линейных размеров образований НМО полимера. Возрастание максимальных значений активационных термодинамических функций отражает увеличение феноменологического параметра порядка ξ , рассчитанного для $T=T_c-2$ К. Следовательно, проведенный на основе термодинамики анализ токов ТСД в области T_c полимера указывает на то, что первоначально прогревание затрагивает в основном только НМО полимера и повышает локальный порядок, что и вызывает увеличение T_c полимера.

С помощью фракционной поляризации [4] удалось уверенно выделить только низкотемпературный пик из сдвоенного пика токов ТСД в области T_c ПШО, прогретого при 250°. Анализ этого выделенного пика показал, что менее упорядоченные области прогретого при 250° ПШО характеризуются пониженными по сравнению с прогретым при 200° ПШО максимальными значениями активационных термодинамических функций (таблица). Уменьшается количество ассоциированных сегментов, и падают значения морфологических параметров ξ и $2r_c$. Однако по сравнению с исходным ПШО менее упорядоченные области ПШО, прогретого при 250°, имеют более высокие значения параметра порядка. Этим, видимо, можно объяснить более высокие значения ΔG_s^m и T_c' менее упорядоченных областей прогретого при 250° образца ПШО по сравнению с исходным.

Таким образом, прогревание ПШО при 200° в течение 1 ч приводит только к упорядочению НМО полимера, не затрагивая спектр дипольно-групповой подвижности. Затем в процессе прогревания при 250° образуются межмолекулярные связи, выключающие из молекулярного движения некоторые участки макроцепи, и приводящие к сегрегации полимера на две фазы с различной степенью упорядоченности. При этом менее упорядоченная фаза в таком полимере характеризуется более высокой степенью порядка по сравнению с исходным ПШО. Дальнейшее прогревание не приводит к каким-либо новым качественным превращениям ПШО, а вызывает лишь количественную эскалацию наметившихся процессов в изменении молекулярной подвижности, вплоть до практически полного вырождения дипольно-групповой и дипольно-сегментальной подвижностей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры. М., 1984. 195 с.
- Воищев В. С., Белоглазов В. А., Сидоренко В. И. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 6. С. 423.
- Перепечко И. И. Введение в физику полимеров. М., 1979. 304 с.
- Лущейкин Г. А. Полимерные электреты. М., 1976. 224 с.
- Еремин В. С., Клинских А. Ф., Воищев В. С. М., 1986. – Деп. в ВИНТИ 16.12.86, № 8571-В.
- Еремин В. С., Клинских А. Ф. // Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. «Электреты и их применение в радиотехнике». М., 1988. С. 67.
- Еремин В. С., Клинских А. Ф., Дьячкова В. П. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по физике диэлектриков. Томск, 1988. С. 102.
- Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М.; Л., 1945. 424 с.
- Фрелих Г. Теория диэлектриков. М., 1960. 251 с.
- Onsager L. // Phys. Rev. 1930. V. 37. P. 405.
- Справочник по химии полимеров/Под ред. Липатова Ю. С. Киев, 1977. 244 с.
- Ландau Л. Д., Либшиц Е. М. Статистическая физика. М., 1976. 584 с.
- Кобеко П. П. Аморфные вещества. М.; Л., 1952. 432 с.
- Теплофизические и реологические характеристики полимеров/Под ред. Липатова Ю. С. Киев, 1977. 244 с.
- Марихин В. А., Мясников Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л., 1977. 238 с.

V. S. Yeremin, V. S. Voishchev, V. I. Sidorenko, A. F. Klinskikh,
V. P. D'yachkova, Yu. M. Sakharov

FEATURES OF MOLECULAR MOBILITY IN THE POLYSCHIFF BASE

S u m m a r y

Temperature dependences of the tangent of the dielectric loss angle and of the thermostimulated depolarization currents have been studied for the polyschiff base synthesized by polycondensation of isophthalic dialdehyde and 4,4'-diaminodiphenyl ester of rezorcine. In the region of negative temperatures the spectrum of dipole-group mobilities is observed, while in the 90-100° range the dipole-segmental mobilities are manifested. Analysis of the glass transition region of a polymer on the basis of the thermodynamic theory of small fluctuations in the quasiequilibrium approximation shows that the thermal treatment of a polymer at 200-300° firstly results in the ordering of the supermolecular organization of a polymer without the change of the dipole-group mobility spectrum, then because of the formation of intermolecular bonds and intramolecular rearrangements the segregation of a polymer into the phases of various degrees of ordering proceeds and further the practically complete degeneracy of dipole-group and dipole-segmental mobilities is observed.