

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1998, том 40, № 5, с. 868–872

УДК 541.64:537.226

НИЗКОЧАСТОТНАЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ДИСПЕРСИЯ ХИНУКЛИДИНСОДЕРЖАЩИХ СОПОЛИИМИДОВ

© 1998 г. Н. Д. Гаврилова*, И. А. Малышкина*, Т. Б. Фролова*,
Я. С. Выгодский**, А. Р. Хохлов*

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова.

Физический факультет

119899 Москва, Воробьевы горы

**Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 08.04.97 г.

Принята в печать 02.12.97 г.

Методами низкочастотной диэлектрической дисперсии (10 Гц–20 кГц) изучены сополиимид, содержащий хинуклидиновые фрагменты, его кватернизованный аналог и гомополиимид, не имеющий заряженных групп, но аналогичный по строению остальным фрагментам указанных сополиимидов. Все вещества обнаружили релаксационное поведение при 285–295 К, однако с различной энергией активации. Величины параметров универсального закона диэлектрического отклика позволяют предположить, что с введением в сополиимид солевых групп увеличивается проводимость вследствие дрейфа или диффузии носителей.

При обсуждении зависимостей физических свойств полимеров от температуры и времени часто используются экспериментальные данные по диэлектрической релаксации, особенно в широком интервале звуковых частот – от инфразвуковых (10^{-3} Гц) до высоких (10^6 Гц). В результате анализа большого экспериментального материала был установлен универсальный степенной закон диэлектрического отклика [1], который проявляется в линейной зависимости действительной ϵ' и минимум ϵ'' частей комплексной диэлектрической проницаемости от частоты, представленных в логарифмическом масштабе. Этот закон выполняется для широкого класса веществ, независимо от их структуры, химического состава, поляризующихся частиц и т.д. Наиболее интересным представляется анализ температурных зависимостей тангенсов углов k_1 и k_2 наклона линейных сегментов частотных зависимостей проницаемости. Аномалии значений k_1 и k_2 могут позволить высказать предположение о характере проводимости в веществе. Так низкие значения k отражают более

высокую степень структурного порядка и описывают чистый ионный дрейф, значение $k = 1/2$ указывает на наличие случайных проводящих дорожек, т.е. диффузию [2].

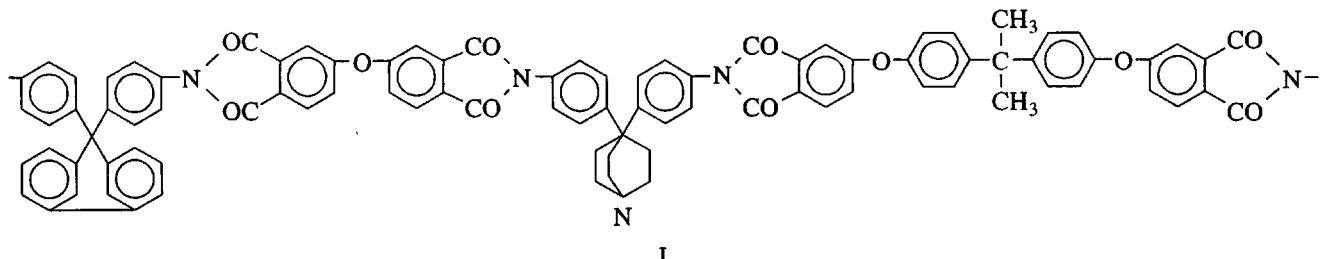
В данной работе были исследованы температурные (80–320 К) и частотные ($f = 10$ Гц–20 кГц) зависимости комплексной диэлектрической проницаемости двух сополиимидов, один из которых содержит сильно основные хинуклидиновые группы (I), а другой представляет его кватернизованный аналог, проявляющий свойства полизелектролитов (II). Для сравнения был также изучен гомополиимид, не имеющий таких заряженных групп, но аналогичный по строению остальным фрагментам указанных сополиимидов (III).

Как известно, результаты подобных измерений дают возможность установить группы атомов макромолекул, ответственных за аномальное релаксационное поведение полимеров при изученных частотах и температурах.

Все исследованные полиимиды получали методом одностадийной высокотемпературной

полициклизации соответствующих диаминов и диангидридов тетракарбоновых кислот в среде *m*-кре-

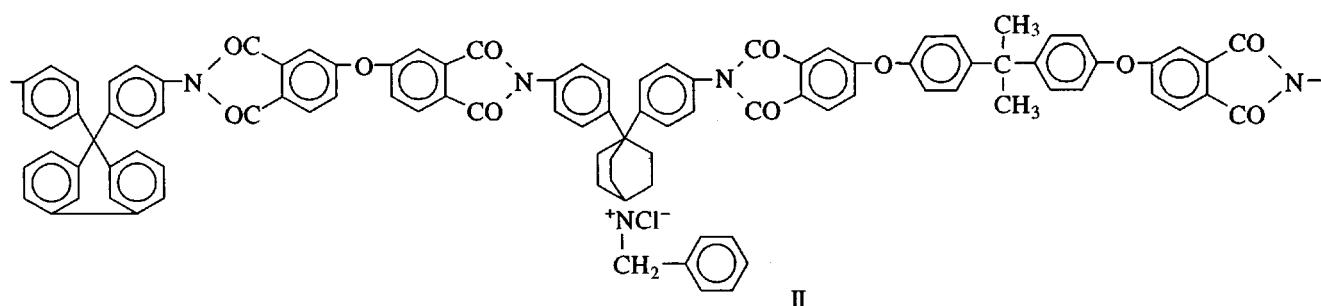
зола при 180°C в присутствии бензойной кислоты в качестве катализатора. Сополимиид



синтезировали реакцией анилинхинукидина (0.8 молей), анилинфлуорена (0.2 моля), диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбокси-дифенилоксида (0.5 молей) и диангидрида I (окисленный про-

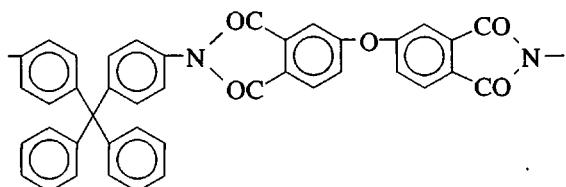
дукт реакции бисфенола I и 4-бром-*o*-ксилола) (0.5 молей). $\eta_{inh} = 1.06$ дL/g (для раствора 0.05 г полимера в 10.0 мл N-метилпирролидона при 25°C).

Образец



представлял собой продукт кватернизации сополимида I хлористым бензилом в среде хлороформа при комнатной температуре (его η_{inh} составляла 1.55 дL/g).

Полиимид



($\eta_{inh} = 1.20$ дL/g) получали реакцией анилинфлуорена и диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбокси-дифенилоксида. Остаточные полярные и ионогенные примеси удаляли путем дополнительной промывки в растворителе с последующей сушкой в вакуме при повышенной температуре.

Образцы для исследований представляли собой пленки толщиной 6×10^{-3} см и площадью ~ 1 см 2 , на которые напыляли алюминиевые электроды площадью ~ 0.3 см 2 .

Поведение комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ изучали в диапазоне

частот $f = 10$ Гц–20 кГц и интервале температур 80–320 К. Стабилизацию температуры во всем интервале осуществляли с точностью 10^{-2} °С. Использованный в настоящей работе метод стабилизации

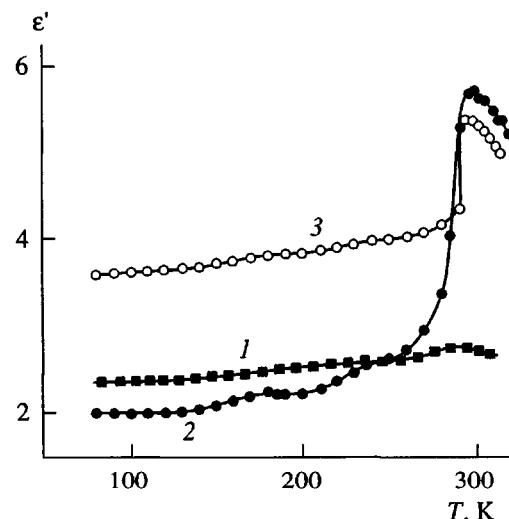


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' для полимеров I (1), II (2) и III (3).

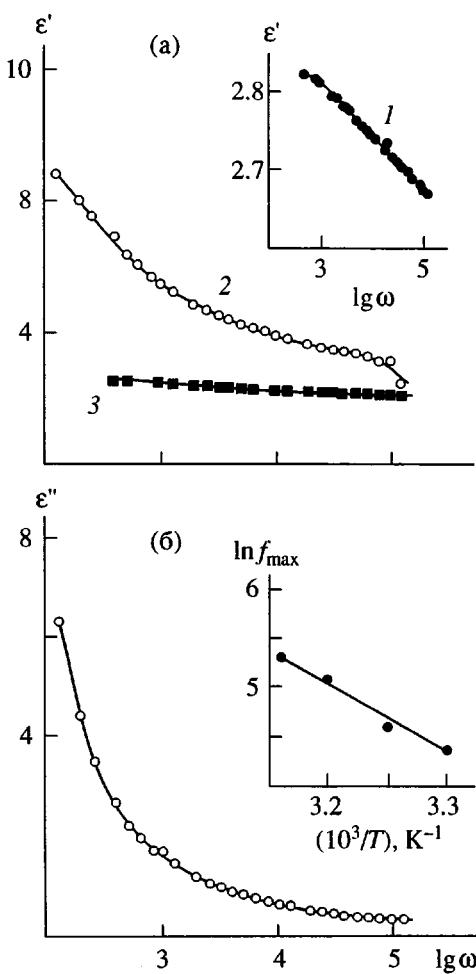


Рис. 2. Характерный вид частотных зависимостей действительной (а) и мнимой (б) частей комплексной диэлектрической проницаемости. а: полиииды I (1), II (2) и III (3) при 293 К; б: полииид II при 303 К. На вставке показана температурная зависимость $\ln f$ в максимуме $\operatorname{tg} \delta$ в аррениусовых координатах. Энергия активации процесса 53 кДж/моль.

позволял проводить эксперименты в нужной температурной точке в течение 40 мин и более. Мост переменного тока Р-551 давал возможность измерять ϵ' при напряжении ~ 1 В, что для наших образцов соответствовало полям $\sim 1.5 \times 10^2$ В/см, $\operatorname{tg} \delta$ (диэлектрические потери) при этом составляли от 10^{-2} до 1. Ниже 280 К использовали мост Р-5058 с выходным напряжением ~ 1.4 В, что для наших образцов соответствовало полям $\sim 2.3 \times 10^2$ В/см.

На рис. 1 представлены температурные зависимости ϵ' для всех исследованных полииидов на частоте 1 кГц.

Величина ϵ' изменялась для сополииида I от 2.3 до 2.9, для кватернизированного аналога II – от 2 до 5.8, для полииида III – от 3.6 до 5.5. Максимумы ϵ' наблюдали при 285 К для полимера I и при

295 К для полимеров II и III. На представленных на рис. 1 зависимостях также имеются слабые аномалии, соответствующие γ -переходу в области 230 К для полимера I и в области 190 К для полимеров II и III.

Как известно [3–5], величина потерь в области γ -перехода зависит от содержания адсорбированной влаги и на хорошо высушенных образцах γ -переход не проявляется. Однако в нашем случае γ -переход наблюдался во всех случаях, но был сдвинут по температуре в зависимости от состава сополимера. Это может быть связано со структурой водородных связей, о чем также свидетельствует температура области аномалии.

Для всех составов обнаружены следующие закономерности: при увеличении частоты температурная зависимость ϵ' смещается в область более низких значений ϵ' .

На рис. 2а представлены зависимости $\epsilon'(\lg \omega)$ для полииидов I–III при 293 К ($\omega = 2\pi f$). Для всех образцов значения ϵ' с увеличением частоты уменьшаются, причем для сополииида II спад ϵ' наиболее резкий.

Кривые $\epsilon''(\lg \omega)$ для всех образцов отражают характер проводимости в зависимости от частоты. Типичный вид этих зависимостей представлен на рис. 2б, где показана кривая для полииида II при 303 К. Для двух других полимеров наблюдается та же тенденция спада ϵ'' при увеличении частоты, однако численные значения настолько малы по сравнению с ошибкой измерений, что мы не считаем целесообразным приводить эти кривые: для полииида I величина ϵ'' изменяется от 0.08 при низких частотах до 0.03 при высоких, для вещества III – соответственно от 0.2 до 0.06.

По зависимостям $\operatorname{tg} \delta(\lg \omega, T)$ строили графики $\ln f_{\max}(10^3/T)$ и по наклону этих прямых были рассчитаны энергии активации процессов, протекающих в исследованных полимерах.

Для полииида I энергия активации составила 230 кДж/моль. Для образца II обнаружено два процесса: на инфракрасных частотах с энергией активации 238 кДж/моль и на высоких частотах с энергией активации 53 кДж/моль. В полимере III практически не происходит сдвига области максимума $\operatorname{tg} \delta$ при изменении температуры, что может быть связано с релаксационным процессом, протекающим с большой энергией активации (более 420–630 кДж/моль) или со снижением ионной составляющей электропроводности и обусловленных ею диэлектрических потерь [6].

Сложное молекулярное строение полимеров определяет разнообразие протекающих в них релаксационных явлений. Температурные области аномалий $\epsilon'(T)$ (285 и 295 К) лежат ниже тех,

которые наблюдались в полиимидах для β -процесса [7]. Для полиимидов α -переход (стеклование) в нашем случае происходит выше 200°C. Это позволяет предположить, что максимумы $\epsilon'(T)$ соответствуют или структурному превращению, или β -переходу с низкой вращательной подвижностью фрагментов цепи.

Релаксация полиимидов β -типа обычно [8] наблюдается в значительном интервале температур, что указывает на широкое распределение времен релаксации и сложное происхождение процесса. Умеренная численная величина энергии активации, обычно наблюдающаяся в экспериментах, свидетельствует о локальном характере молекулярной подвижности в области β -перехода. Энергия активации для исследованных веществ в 1.5–2 раза выше величины, найденной для других полиимидов [7]. Это может быть обусловлено особенностями химического строения наших объектов, однако в литературе нет единого мнения по вопросу механизма β -релаксации в полиимидах. По мнению авторов [3], главным типом β -подвижности в полиимидах являются колебания небольших фрагментов цепи около квазиравновесных положений (это либо колебания только определенных химических группировок, либо сложные колебания, распространенные по всем участкам цепи и зависящие от ее конформации). Авторы [5] считают, что для полиимидов очень вероятны вращательные колебания фенильных циклов. В результате экспериментов, проведенных в работах [4, 9], были сделаны выводы, что β -релаксация обусловлена подвижностью остаточных амидокислотных фрагментов цепи. Таким образом, β -релаксацию в полиимидах связывают с колебательной подвижностью бензимидных циклов. Однако формы этой подвижности очень сложны и разнообразны и определяются не только химическим составом, но и особенностями конформаций полиимидных цепей.

На рис. 3 представлены кривые, иллюстрирующие выполнение универсального закона диэлектрического отклика для действительной и минимой частей диэлектрической проницаемости на примере полиимида I при 292 (1) и 303 K (2) и полиимида II при 293 K (3).

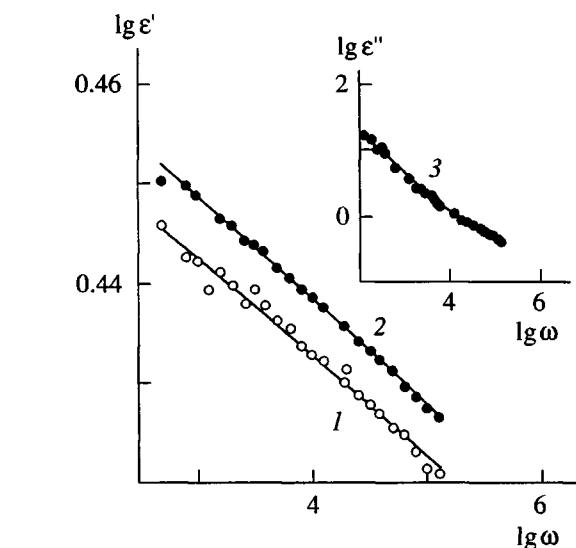


Рис. 3. Иллюстрация выполнения универсального закона диэлектрического отклика на примере полиимида I при 292 (1) и 303 K (2) и полиимида II при 293 K (3).

диэлектрического отклика для действительной и минимой частей диэлектрической проницаемости на примере полиимида I (кривые 1 и 2) и II (кривая 3). Хорошо виден линейный ход этих зависимостей, а на кривой 3 можно выделить два линейных сегмента, что свидетельствует о наличии двух релаксационных процессов. Такое дисперсионное поведение характерно для всех исследованных полимеров.

Были получены значения параметров универсального закона k_1 и k_2 ($\lg \epsilon' = -k_1 \lg \omega$, $\lg \epsilon'' = -k_2 \lg \omega$) (таблица). Низкие величины k_1 , согласно работе [2], отвечают небольшому количеству носителей заряда и их низкой подвижности. Как и следует ожидать, с введением в полимер солевых четвертичных аммонийных групп (образец II) увеличивается проводимость (количество носителей) и, как результат, имеет место увеличение

Области изменения коэффициентов наклона k_1 и k_2 линейных сегментов ($\lg \epsilon' = -k_1 \lg \omega$, $\lg \epsilon'' = -k_2 \lg \omega$) для трех полиимидов (интервал температур 288–323 K)

Образец	k_1		k_2	
	низкие ω	высокие ω	низкие ω	высокие ω
I	0.006–0.01		—	
II	0.1–0.316	0.026–0.065	0.53–0.74	0.23–0.4
III	0.007–0.01		0.128–0.288	

Примечание. Для полиимида I значения k_2 не приведены, так как оказалось невозможным выделить линейные сегменты зависимостей $\lg \epsilon''(\lg \omega)$ из-за большого разброса экспериментальных точек.

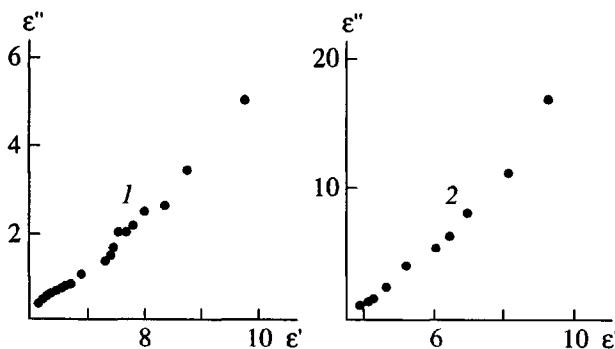


Рис. 4. Диаграммы $\epsilon''(\epsilon')$ для полиимида II при 293 (1) и 313 К (2).

k_1 и k_2 вследствие дрейфа ($k > 0.5$) или диффузии ($k \sim 0.5$) носителей.

На рис. 4 представлены типичные зависимости $\epsilon''(\epsilon')$ для двух разных температур на примере полиимида II. Большинство экспериментальных точек для всех веществ группируется около прямых. Однако для полиимида II наблюдается наименьшее отклонение экспериментальных точек от линейной зависимости, и только ниже 300 К можно условно выделить часть дуги Кола-Кола для низких частот.

Линейные участки зависимости $\epsilon''(\epsilon')$ могут быть связаны со сквозной проводимостью или с процессами, происходящими при переносе носителей заряда между кластерами. В моно- и поликристаллах линейный ход $\epsilon''(\epsilon')$ обычно объясняют образованием дефектов [10]. В этой связи

становится понятным меньший разброс экспериментальных точек на зависимости $\epsilon''(\epsilon')$ для полимера II, так как именно в этом случае количество дефектов может быть существенно больше по сравнению с другими исследованными полиимиидами.

Авторы выражают благодарность Н.А. Чурочкиной за помощь в синтезе исследованных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jonscher A.K. Dielectric Relaxation in Solids. London: Chelsea Dielectric Press, 1983.
2. Deng Z.D., Mauritz K.A. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 9. P. 2369.
3. Полиимииды – класс термостойких соединений / Под ред. Бессонова М.И. М.: Наука, 1983.
4. Wrasidlo W.I. // J. Macromol. Sci., Phys. 1972. V. 6. № 3. P. 559.
5. Butta E., Petris S., De Pasquoni M. // J. Appl. Polym. Sci. 1969. V. 3. № 6. P. 1073.
6. Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Никонорова Н.А., Тальрозе Р.В., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2335.
7. Борисова Т.И., Адррова Н.А., Никонорова Н.А. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 8. С. 621.
8. Лущайкин Г.А., Грингут Б.С. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 1. С. 53.
9. McCrum N.C., Read B.E., Williams G. Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids. New York: Dover Publ., Inc., 1967.
10. Jonscher A.K. Universal Relaxation Law. London: Chelsea Dielectric Press, 1996.

Low-Frequency Dielectric Dispersion of Quinuclidine-Containing Copolyimides

N. D. Gavrilova*, I. A. Malyshkina*, T. B. Frolova*,
Ya. S. Vygodskii**, and A. R. Khokhlov*

* Department of Physics, Moscow State University,
Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia

** Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Abstract—The method of low-frequency dielectric dispersion (10 Hz–20 kHz) was used to study a copolyimide containing quinuclidine fragments, a quaternized analog of this polymer, and a copolyimide containing no charged groups but having a structure similar to that of other fragments of the above copolyimides. All these substances exhibited relaxation behavior at 285–295 K, with different activation energies. The values of the parameters of the universal law of dielectric response suggest that introduction of salt groups into copolyimide increases conductivity related to the drift or diffusion of charge carriers.