

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2001, том 43, № 3, с. 536–541

УДК 541.64.537.226

### ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА В ПОСТОЯННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХЕЛАТОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

© 2001 г. Б. А. Купорев, В. А. Виленский, Л. А. Гончаренко

Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины  
02160 Киев, Харьковское ш., 48

Поступила в редакцию 15.02.2000 г.  
Принята в печать 06.06.2000 г.

Исследовано влияние температуры отжига и постоянного магнитного поля на электропроводность и диэлектрические свойства хелатосодержащих полимеров, в которых центром лиганда являются ионы металлов с различными магнитными свойствами. Показано, что наложение магнитного поля при температуре выше температуры стеклования жестких блоков расширяет возможности регулирования диэлектрических свойств полиуретансемикарбазидов в результате возникновения наведенного магнитного поля на лиганде. При этом происходит дополнительная поляризация полярных групп, изменяется форма ионсодержащего лиганда, что ведет к изменению структуры полимера и его диэлектрических свойств.

Ранее [1] нами было показано, что валентность иона и величина его потенциала ионизации влияют на процессы релаксации лигандов в металлоксодержащих полиуретансемикарбазидах (ПУС). В полимерах, подвергнутых отжигу в постоянном магнитном поле, магнитные характеристики металлов оказывают влияние на процессы сегрегации и, следовательно, на надмолекулярную структуру и теплофизические свойства ПУС [2]. Такая многофакторность влияния ионов металлов обусловлена тем, что, как показано в работах [3, 4], они участвуют не только во внутри- и межмолекулярном сшивании, но и в координирующем взаимодействии с полярными группами.

В этой связи представляло интерес исследовать электропроводность и диэлектрические свойства ПУС, в которых процессы комплексообразования ионов металла с имидными и гидразидными фрагментами жестких блоков ПУС протекают под влиянием отжига при различных температурах, а также отжига в постоянном магнитном поле.

E-mail: vlad\_vilen@nbi.com.ua (Виленский Владимир Алексеевич).

Для выполнения данного исследования были синтезированы ПУС [3], состоящие из олиготетраметиленгликоля с  $M = 1000$ , 4,4'-дифенилметандиизоцианата, пиromеллитового диангидрида и дигидразида изофталевой кислоты. В исходном полимере пиromеллитовый фрагмент содержал кислотные ( $\text{COOH}$ ) группировки, способные к замещению водорода на ион металла. Переход от кислотной формы ПУС(Н) к солевой ПУС( $\text{M}^+$ ) осуществляли введением раствора ацетата металла в ДМФА в раствор ПУС в том же растворителе из расчета 100 мол. % ионов металла на соответствующее количество ионов водорода. Выбор ионов металлов обусловлен прежде всего различием в магнитных свойствах [5] и близостью других их физических характеристик (таблица).

Полимеры исследовали в воздушной среде в режиме термостатирования с погрешностью  $\pm 1^\circ$  при температурах 288, 333, 363 и 393 К в диапазоне частот  $F = 0.1\text{--}100$  кГц с помощью моста переменного тока Р-5083 в ячейках типа "сандвич" [6]. Образцы полимеров в виде пленок толщиной 0.7–0.8 мм помещали между плоскими полированными электродами из фтористой бронзы с удельным давлением 0.1 МПа. Время измерения

Некоторые физические характеристики ионов металлов для химического структурирования в сегментированных ПУС

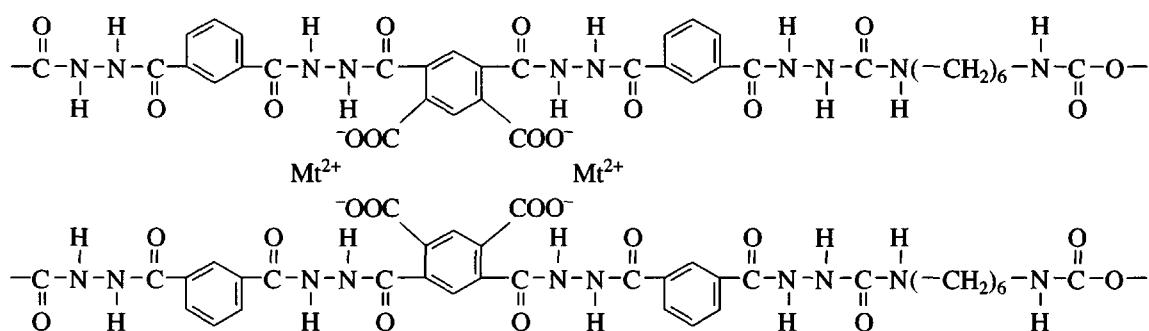
| Металл           | Магнитные свойства | Потенциал ионизации, эВ | Ионный радиус, Å | Ионность связи O-Mt, % | Электронная оболочка             |
|------------------|--------------------|-------------------------|------------------|------------------------|----------------------------------|
| Ni <sup>2+</sup> | Ферромагнетик      | 18.15                   | 0.79             | 47                     | 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>  |
| Co <sup>2+</sup> | »                  | 17.05                   | 0.78             | 47                     | 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>  |
| Cd <sup>2+</sup> | Диамагнетик        | 16.91                   | 0.97             | 55                     | 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> |
| Zn <sup>2+</sup> | »                  | 17.96                   | 0.83             | 59                     | 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> |

электропроводности образца не превышало 4 с. Термомеханические исследования образцов пленок проводили в режиме периодического усилия растяжения с удельной нагрузкой 1.2 МПа в температурной области 270–400 К при скорости нагревания 2.5–3 град/мин [3].

Выбор температурного интервала измерений обусловлен особенностями структуры данных полимеров, исследованных в работе [7], где показано, что сегментированный ПУС включает гибкую олигоэфирную матрицу с температурой стеклования  $T_g$ , лежащей в области 223–243 К, диспергированные в ней ассоциаты жестких блоков (домены) с  $T_g = 353$ –390 К и переходные (межфазные) слои,  $T_g$  которых проявляется в области 303–333 К. Исследования удельной теплоемкости показали, что при постепенном повышении тем-

пературы происходит последовательное размораживание перечисленных элементов структуры ПУС и переход их соответственно в высокоэластическое и вязкотекущее состояние. Термомеханические исследования (рис. 1) подтвердили, что особенности координационного взаимодействия ионов металлов с полимерными группами в межмолекулярном пространстве полимера предопределяют структуру лиганда и полимера в целом [8]. Из рис. 1 видно, что ПУС, содержащие ионы Co<sup>2+</sup> и Cd<sup>2+</sup>, являются линейными полимерами, а содержащие ионы Zn<sup>2+</sup> и Ni<sup>2+</sup> – сшитыми.

На схеме приведена упрощенная модель жесткого блока двух соседних цепей ПУС, сшитых ионами металлов



Из модели видно, что в межмолекулярном пространстве жестких блоков ПУС существует центр, образованный двумя лигандами. Понятно, что отжиг при температуре  $T_g$  обусловит переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние жестких блоков, следовательно, можно ожидать изменения в координационных сферах лигандов [8]. Наложение при таких условиях постоянного маг-

нитного поля может повлечь изменение сферы лигандов, и, естественно, это должно проявиться в диэлектрических характеристиках ПУС.

На рис. 2а приведены данные по электропроводности  $\sigma$  образцов линейных ПУС(Co) и ПУС(Cd). Как видно, величина  $\sigma$  зависит от свойств металла, образующего хелатный узел. Однако поскольку элементы структуры, где сконцентрированы носи-

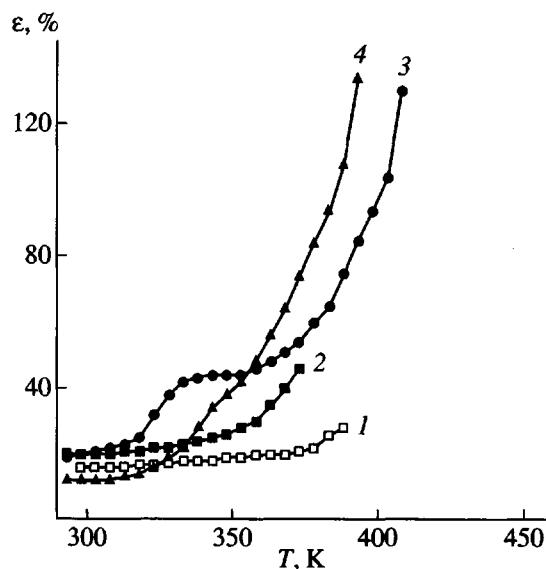


Рис. 1. Термомеханические кривые образцов ПУС(Ni) (1), ПУС(Zn) (2), ПУС(Cd) (3) и ПУС(Co) (4).

тели тока, при 288 К находятся в застеклованном состоянии, зависимости  $\sigma$  от частоты переменного тока имеют близкие значения (кривые 4, 5). Это объясняется, по нашему мнению, постоянством элементов сопряжения в цепи.

Последовательный переход межфазных слоев, жестких блоков и их ассоциатов в высокоэластическое и вязкотекущее состояние приводит к повышению проводимости вследствие переноса заряда по контактным соударениям [9]. Сравнение кривых 3, 4 и 2, 5 на рис. 2а позволяет оценить роль иона металла в структурировании ПУС: достижение температуры 333 К, соответствующей  $T_g$  переходных слоев, ведет к возрастанию проводимости полимера ПУС(Co) в области частот 0.1–50 кГц и, напротив, к уменьшению  $\sigma$  ПУС(Cd) в области высоких частот тока. Согласно работе [3], ионы  $Cd^{2+}$  способствуют усилению микрофазового разделения, которое сопровождается сужением дисперсии размеров доменов, и увеличением плотности их упаковки. Формирование четкой межфазной границы вызывает значительное уменьшение проводимости полимера. Под действием иона  $Co^{2+}$  подавляется микрофазовое разделение и структура ПУС приобретает гомогенность, что обуславливает сохранение величины  $\sigma$  на уровне проводимости застеклованного полимера.

Отжиг при 363 К приводит к расстекловыванию диспергированных в олигоэфирной матрице ассоциатов жестких блоков (доменов), что опре-

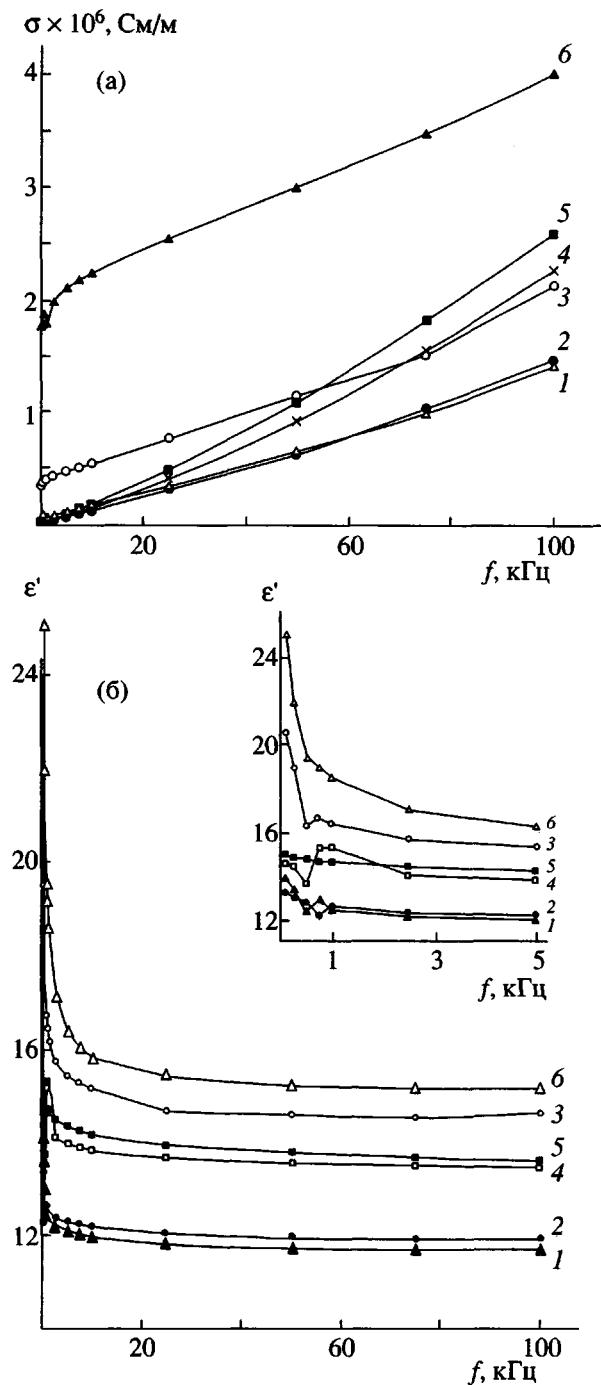


Рис. 2. Частотные зависимости электропроводности (а) и диэлектрической проницаемости (б) образцов ПУС(Cd) (1, 2, 5) и ПУС(Co) (3, 4, 6) при 363 (1, 6), 333 (2, 3) и 288 К (4, 5). На врезке рис. 2б показан участок кривых в увеличенном масштабе.

деляет значительный рост  $\sigma$  ПУС(Co) (кривая 6). Мы связываем этот результат с тем, что ионы  $Co^{2+}$  как ферромагнетика, электростатически взаимодействуя с диполями жестких доменов, существен-

но увеличивают сферы лигандов, что в условиях тепловых колебаний цепей ПУС способствует переносу тока через контактные соударения жестких доменов.

Из рис. 2а видно, что кривые 3, 6 практически параллельны; следовательно, в этих полимерах ловушки носителей тока имеют одну и ту же природу (например, группы NH) и концентрацию. Большая подвижность носителей тока при 363 К обусловливает и большую величину  $\sigma$ . Проводимость ПУС(Cd) практически одинакова при этих температурах, что связано, по нашему мнению, с неизменностью микрофазового разделения в ПУС и с тем, что в центре лиганда находится диамагнетик. Эти факторы являются ответственными за такую аномалию, как рост подвижности зарядов при сохранении постоянной величины  $\sigma$  (рис. 2а, кривые 1, 2). Причиной такого результата является, очевидно, рост числа соударений носителей тока.

Выявленные различия влияния ферро- и диамагнетика на частотную зависимость проводимости ПУС под влиянием температуры подтверждаются и данными диэлектрической проницаемости полимеров (рис. 2б). Видно, что, во-первых, зависимость  $\epsilon' = f(F)$  описывается экспонентами, "хвост" которых в области частот 15–25 кГц переходит в прямую, параллельную оси абсцисс, и, во-вторых, диэлектрическая проницаемость металлоконтактных полимеров проходит через экстремумы при низких частотах. По этой причине представляло интерес провести более детальное исследование полимеров в области частот переменного тока 0.1–5 кГц. Мы полагаем, что более убедительным будет изучение изменения тангенса угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$ , поскольку эта характеристика отражает диссиацию носителей тока в полимере и выражается через диэлектрические потери  $\epsilon''$  и диэлектрическую проницаемость  $\epsilon'$  следующим образом:

$$\operatorname{tg} \delta = \epsilon''/\epsilon',$$

$$\epsilon' = C_x(F)/C_0,$$

где  $C_x(F)$  – емкость исследуемого полимера на заданной частоте переменного тока  $F$ , пФ; межэлектродная емкость конденсатора в вакууме  $C_0 = 6.95 \times 10^{-2}$  пФ.

Была изучена частотная зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  образцов при 393 К, т.е. заведомо выше температуры расстекловывания жестких блоков. Как видно из рис. 3а (кривая 4), экспоненциальная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от

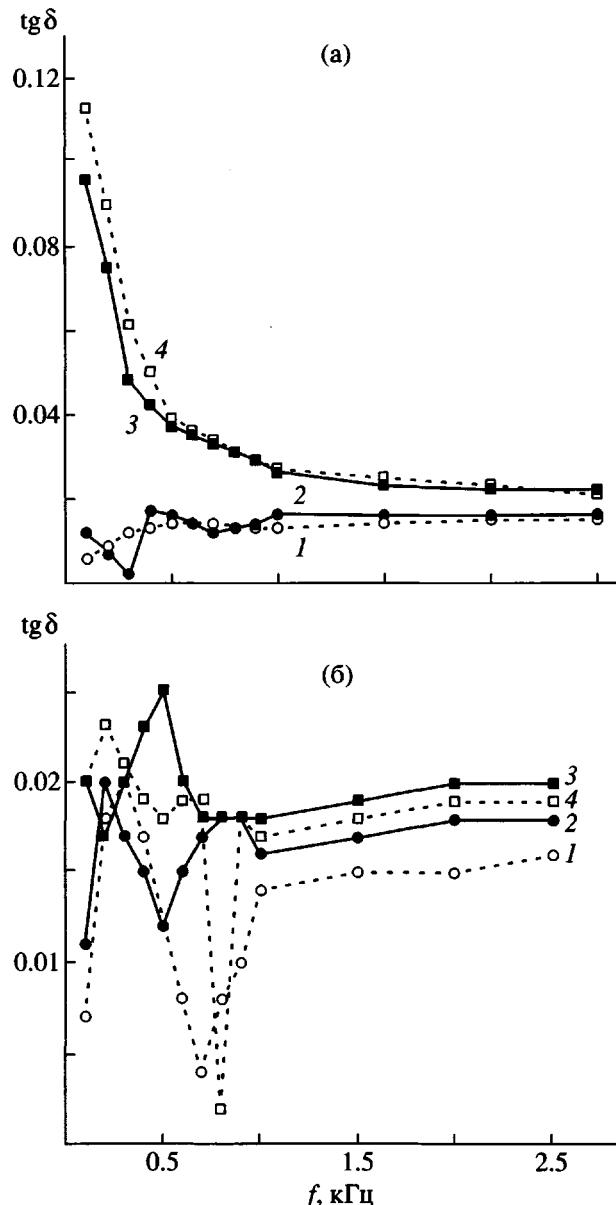


Рис. 3. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь образцов ПУС(Cd) и ПУС(Co) (а), а также ПУС(Zn) и ПУС(Ni) (б), отожженных при 393 К без магнитного поля (1, 4) и в магнитном поле (2, 3).

частоты переменного тока указывает на гомогенность структуры ПУС(Co) при данной температуре. В то же время для ПУС(Cd) тангенс потерь имеет сложную зависимость от частоты, представляющую собой растущую экспоненту (область до 1 кГц) и линейный участок (область 1–5 кГц) (рис. 3а, кривая 1).

Исследования действия постоянного магнитного поля на синтез полиуретанов показали [10],

что в интервале напряженности  $(6\text{--}8) \times 10^5$  А/м постоянное магнитное поле влияет на физико-механические свойства продуктов аналогично действию на полимеры пластификаторов. Поскольку в нашем случае лиганда отличаются магнитными характеристиками, вполне естественно было исследовать влияние постоянного магнитного поля на  $\operatorname{tg}\delta$  хелатосодержащих ПУС. Для этого образцы нагревали до 393 К, помещали в магнитное поле напряженностью  $6 \times 10^5$  А/м, где выдерживали в течение 2 ч. Затем образцы полимеров охлаждали в постоянном магнитном поле со скоростью  $\sim 2$  град/мин до 293 К и исследовали. Как видно из рис. 3а (кривая 3), лабильная структура ПУС(Со) быстро восстановилась до исходной, в то время как структура ПУС(Сd) (кривая 2) стала гетерогенной и на кривой появился ряд экстремумов при частотах 0.25 и 0.75 кГц.

Такие различия во влиянии постоянного магнитного поля на лиганда, содержащие Cd<sup>2+</sup> (диамагнетик) и Co<sup>2+</sup> (ферромагнетик), побудили нас расширить исследование на другую пару лигандов с диамагнетиком Zn<sup>2+</sup> и ферромагнетиком Ni<sup>2+</sup>. Характерной особенностью этих ионов является то, что их межмолекулярное координирование приводит к ионной межцепной сшивке ПУС [3]. На рис. 3б приведены кривые тангенса потерь в образцах полимеров, отожженных при 393 К в течение 2 ч (кривые 1, 4) и образцах, отожженных при той же температуре в постоянном магнитном поле (кривые 2, 3). Сравнение кривых 1, 4 позволяет утверждать, что хотя оба лиганда способствуют усилению гетерогенности структуры ПУС, влияние иона ферромагнетика больше. Это проявляется как в количестве дискретных максимумов диэлектрических потерь, так и в абсолютной величине функции  $\operatorname{tg}\delta$  в исследованном интервале частот. Наложение магнитного поля на хелатосодержащие полимеры выявляет различия во взаимодействии ионов ферромагнетика и диамагнетика с макроцепями полимера, в состав которых они входят (рис. 3б). Специфика влияния магнитного поля на данные лиганда состоит в действии поля на ионные центры, в результате чего диполи поляризуются по магнитным силовым линиям. Различием, которое предопределяет формирование иной структуры полимера, является то, что при взаимодействии ферромагнетика (в данном случае Ni) с полем его собственный магнитный момент ориентируется вдоль внешнего постоянного магнитного поля и тем обуславливает дополнительное действие на лиганд и через него на структуру жестких доменов полимера.

Таким образом, в работе показано, что отжиг хелатосодержащих полимеров, отличающихся магнитными характеристиками ионов металлов, расширяет возможности направленного воздействия на диэлектрические свойства сегментированных ПУС. Наложение постоянного магнитного поля при температуре выше  $T_g$  жестких блоков открывает дополнительные пути регулирования структуры сегментированного ПУС вследствие приобретения собственного магнитного поля лигандом, сформированным ферромагнетиком. Такое наведенное поле приводит к дополнительной поляризации полярных групп, изменяет форму лигандов и тем самым обуславливает различия в формировании структуры полимера, где центром лигандов является ион-ферромагнетик.

Авторы выражают благодарность сотрудникам отдела синтеза полимеров ИХВС НАН Украины за предоставление образцов ПУС.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виленский В.А., Купорев Б.А., Гончаренко Л.А. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 6. С. 1065.
2. Штомпель В.И., Виленский В.А., Керча Ю.Ю., Липатников Ю.Н. // Укр. хим. журн. 1995. Т. 61. № 2. С. 53.
3. Виленский В.А., Гончаренко Л.А., Глиевая Г.Е., Керча Ю.Ю. // Укр. хим. журн. 1997. Т. 63. № 8. С. 123.
4. Виленский В.А., Керча Ю.Ю., Гончаренко Л.А., Глиевая Г.Е. // Докл. НАН Украины. 2000. № 2. С. 132.
5. Ziman J.M. Principles of the Theory of Solyds. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1964.
6. Иванов-Шиц А.К., Цветнова Л.А., Боровков В.С. // Электрохимия. 1978. Т. 14. № 11. С. 1689.
7. Виленский В.А., Керча Ю.Ю., Штомпель В.И., Сухорукова С.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1511.
8. Henrici-Olive G., Olive S. Coordination and Catalysis. Weinheim; New York: Verlag Chemie, 1977.
9. Виленский В.А., Гончаренко Л.А., Керча Ю.Ю., Штомпель В.И. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 11. С. 1865.
10. Виленский В.А., Косянчук Л.Ф., Гончаренко Л.А., Липатников Ю.Н. // Пат. Украины 26020 от 26.02.1999. Бюл. № 1.

**Effect of Annealing under Constant Magnetic Field  
on the Dielectric Properties of Chelate-Containing Polymers****B. A. Kuporev, V. A. Vilenskii, and L. A. Goncharenko***Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,  
Kharkovskoe sh. 48, Kiev, 02160 Ukraine*

**Abstract**—Effect of annealing temperature and constant magnetic field on the conductivity and dielectric properties was studied for chelate-containing polymers, where metal ions with various magnetic properties are used as a center for ligands. The application of magnetic field at the temperature above the glass transition of rigid blocks enhances the possibilities for controlling the dielectric properties of polyurethane semicarbazides by the appearance of induced magnetic field on the ligand. This is accompanied by an additional polarization of polar groups, a change in the shape of ion-containing ligand, and changes in the structure and dielectric properties of polymer.