

УДК 541.64:537.226

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОМ АРОМАТИЧЕСКОМ ПОЛИАМИДЕ

© 2004 г. Г. А. Лущейкин*, А. М. Щетинин**, Г. Г. Френкель**

*Московская государственная академия приборостроения и информатики
109112 Москва, ул. Стромынка, 20

**Государственное предприятие "Всероссийский научно-исследовательский институт полимерных волокон"
141009 Мытищи Московской обл., ул. Колонцова, 5

Поступила в редакцию 02.10.2003 г.

Принята в печать 09.04.2004 г.

Диэлектрическими методами изучены релаксационные переходы в сополимере фениленбензимидазолтерефталамида с терефталамидом. Обнаружены три области релаксации: α -переход в области высоких температур (выше 230°C), связанный со стеклованием; два другие перехода – β (130–170°C) и γ (50–80°C) наблюдаются и в алифатических полиамидах ПА-6, ПА-6,6. В гетероциклическом сополиамиде интенсивность двух последних релаксационных процессов значительно ниже, они носят локальный характер и вызваны подвижностью мелкомасштабных кинетических единиц (дипольно-групповой тип релаксации).

Электрофизические свойства гетероциклических ароматических полиамидов (ГЦПА) изучены мало, что обусловлено преимущественным их использованием как волокнистых термостойких и высокопрочных материалов, применяемых, в частности, для создания органопластиков – композиционных материалов. Релаксационные явления в ГЦПА исследовали ранее динамическим механическим методом на образцах волокон, получаемых из этого полимера [1, 2]. Было установлено наличие двух релаксационных переходов: в области 45–50°C (связан с разрушением водородных связей с участием сорбированной влаги) и в области 140–150°C. Часть экспериментальных результатов настоящей работы была опубликована нами ранее [3]. В исходном (невытянутом) волокне из ГЦПА наблюдаются максимумы механических потерь $\text{tg}\delta_{\max}$ при 170, 200, 240 и 280°C (при частоте около 1 Гц). После вытяжки остается лишь один максимум при 230°C. Методом ДСК определена температура стеклования в интервале 220–265°C [1].

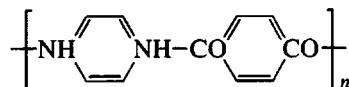
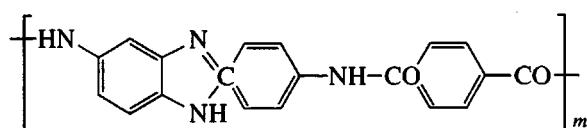
Диэлектрический метод является информативным [4] при исследовании релаксационных явлений в полярных полимерах, к которым относится и ГЦПА, поэтому представляется целе-

E-mail: MT6_lga@mgapi.edu (Лущейкин Георгий Акимович).

сообразным использовать этот метод с целью получения дополнительной информации о релаксационных явлениях в ГЦПА. Изучение диэлектрических свойств ГЦПА также целесообразно в связи с применением его как основы для создания наполненных композиций с особыми электрическими свойствами – композиционных пьезо- и пироэлектриков, радиопоглощающих материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали статистический аморфный со-полиамид на основе полидифенилен-бензимидазолтерефталамида и поли-*n*-фенилен-терефталамида



Мольные доли фрагментов составляли $m = 0.7$, $n = 0.3$. Плотность полимера 1350 кг/м³; $M = (3.5–4.0) \times 10^4$; $M_w/M_n = 1.8$.

Образцы для исследований в виде пленок получали высушиванием из раствора в ДМАА. Содержание остаточных растворителей менее 0.05 мас.%; содержание влаги в исходном полимере 4–4.5 мас.%. После обязательного кондиционирования образцов перед испытаниями (прогревание 1 ч при 100–110°C) содержание влаги менее 0.1 мас.%.

На поверхность пленок наносили электроды термическим напылением алюминия в вакууме не менее 1×10^{-4} мм рт. ст. на противоположные поверхности образцов. Диаметр электродов 25 мм.

Диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь определяли с помощью моста переменного тока Р-5073 в термокамере ТК-500 с терморегулятором-программатором БТП-78.

Электропроводность измеряли электрометрическим вольтметром ВК2-16 (в режиме измерения тока) в той же измерительной ячейке.

Измерения ϵ , $\operatorname{tg} \delta$ проводили при ступенчатом повышении температуры через 10°C, причем при каждой температуре образец предварительно выдерживали 15 мин, после чего определяли диэлектрические параметры в диапазоне частот 100 Гц–100 кГц.

Удельное объемное сопротивление ρ_V находили при постепенном повышении температуры со скоростью 1–1.5 град/мин.

Подробнее методики измерений описаны ранее [4, 5].

В области высоких температур (выше 250°C) значения $\operatorname{tg} \delta$ большие, так что при определении емкости образцов приходилось вводить соответствующие поправки [4]. Кроме того, в этой области температур значения ρ_V невысокие, поэтому рассчитывали величины потерь проводимости $\epsilon_p'' = 1/(2\pi f \epsilon_0 \rho_V)$, которые в последующем вычитали из измеряемых ϵ'' .

Построение круговых диаграмм $\epsilon''(\epsilon')$ и определение диэлектрических проницаемостей при бесконечно высокой частоте ϵ_∞ и при частоте стремящейся к нулю ϵ_s , осуществляли с использованием статистической обработки данных по методу наименьших квадратов с помощью ЭВМ по специально разработанной программе.

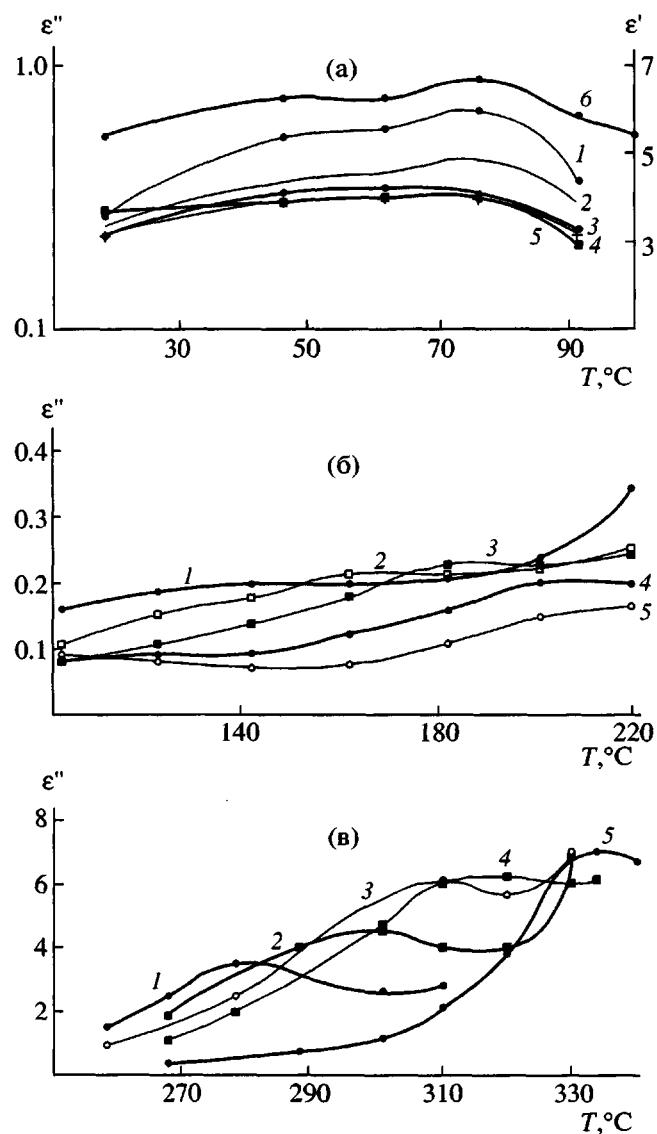


Рис. 1. Температурные зависимости ϵ'' ГЦПА в области γ - (а), β - (б) и α -релаксации (в) при частоте 0.2 (1), 1 (2), 3 (3), 10 (4) и 30 кГц (5); б – температурная зависимость ϵ' при 1 кГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены температурные зависимости диэлектрических потерь $\epsilon'' = \epsilon' \operatorname{tg} \delta$ ГЦПА. В диапазоне 18–340°C наблюдаются три максимума ϵ'' : α -максимум выше 230°C, β -максимум вблизи 150°C и γ -максимум в области 50–80°C.

С увеличением частоты измерений α - и β -максимумы диэлектрических потерь сдвигаются в сторону более высоких температур, т. е. соответствующие переходы имеют релаксационный характер. Максимум γ (рис. 1а) практически

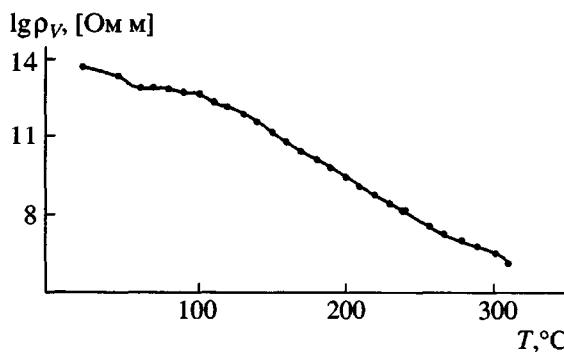


Рис. 2. Температурная зависимость логарифма удельного объемного сопротивления $\lg \rho_V$ ГЦПА.

не сдвигается по температурной шкале при изменении частоты измерений.

Согласно работам [1, 2] γ -максимум (в области $50\text{--}80^{\circ}\text{C}$) связан с перестройкой структуры из-за разрушения водородных связей и снижения влагосодержания вследствие высушивания образца. В полииамидах с алифатической цепочкой (поликапроамид ПА-6, полигексаметиладипамид ПА-6,6) эту температуру обычно принимают за температуру стеклования [6], хотя отмечают, что в данной области имеет место разрушение водородных связей. В ПА-6 интенсивность этого максимума высока, соответствующий инкремент диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon \approx 200$ [4]. В ГЦПА величина $\Delta\epsilon$ составляет только 0.53. При этом, из рис. 1а видно, что в указанной области диэлектрическая проницаемость вначале увеличивается с температурой вследствие размораживания подвижности, а затем понижается из-за удаления полярных молекул воды. Измерения ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ при охлаждении показывают на меньшие значения максимума γ вследствие дополнительного снижения остатков влаги в ГЦПА при нагревании до $200\text{--}250^{\circ}\text{C}$ в процессе измерений.

В работе [6] максимум в интервале $130\text{--}170^{\circ}\text{C}$ для ПА-6 объяснен подвижностью сегментов в областях на границе с кристаллитами (так называемая α_c -релаксация), однако ГЦПА является аморфным, поэтому разумно предположить, что максимум β обусловлен размораживанием локальной подвижности – вращательным колебанием *пара*-замещенных бензольных фрагментов [2], как, например, в полииамидах в указанной области температур [7].

Молекулярная подвижность выше 230°C и соответствующий α -максимум связан со стеклованием ГЦПА – α -релаксацией. На дипольно-сегментальный характер подвижности в этой области указывают высокое значение эффективной энергии активации ($E_a = 262$ кДж/моль) и аномально высокое значение предэкспоненциального множителя $f_0 \approx 10^{27}$ Гц, что характерно для данного типа релаксации.

На стеклование указывают данные ДСК и динамические механические измерения [1]. На рис. 2 приведена температурная зависимость удельного объемного сопротивления ρ_V . Значение ρ_V при 20°C составляет 3×10^{13} Ом м; с повышением температуры ρ_V медленно понижается при 100°C до 5×10^{12} Ом м, а затем более быстро до 10^8 Ом м при 240°C . Таким образом, излом на зависимости $\lg \rho_V$ от температуры наблюдается при температуре размораживания локальной подвижности в области β -перехода.

Удельное объемное сопротивление при температурах выше 120°C зависит от температуры по экспоненциальному закону

$$\rho_V = \rho_0 e^{W/RT}$$

Эффективная энергия активации электропроводности 50 кДж/моль.

При комнатной температуре и до 110°C значения ρ_V высоки (порядка 10^{14} Ом м) и сравнимы с величинами ρ_V таких высококачественных диэлектриков, как ПС, ПК, ПТФЭ. На рис. 3 приведена обобщенная зависимость логарифма частоты максимума потерь $\lg f_{\max}$ от обратной абсолютной температуры. Видно, что экспериментальные зависимости удовлетворительно описываются экспоненциальными зависимостями, характерными для релаксационных процессов

$$f_{\max} = f_0 \exp(-E_a/RT),$$

где E_a – кажущаяся энергия активации релаксации, f_0 – предэкспоненциальный множитель, соответствующий частоте собственных колебаний элементов структуры.

Криволинейности зависимости $\lg f_{\max}$ от $1/T$ в области α -релаксации (типичной для сегментальной подвижности) наблюдать не удается из-за ма-

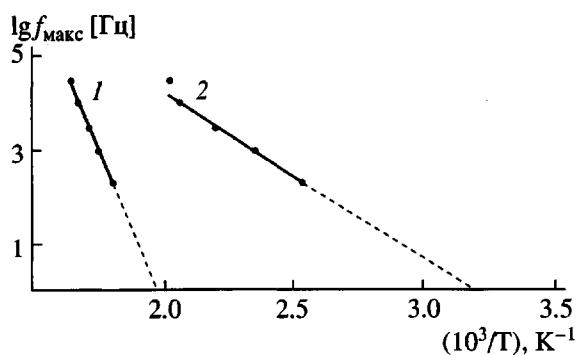


Рис. 3. Зависимости логарифма максимума диэлектрических потерь $\lg f_{\maxc}$ ГЦПА от обратной абсолютной температуры: 1 – α-релаксация, 2 – β-релаксация.

лого интервала температур, в котором имеют место максимумы ϵ'' . Трудности такого рода характерны при изучении релаксационных процессов в жесткоцепных полимерах [5, 7].

По наклону зависимости $\lg f_{\maxc}$ от $1/T$ для β-релаксации определено значение энергии активации процесса релаксации $E_a = 68$ кДж/моль, предэкспоненциальный множитель $f_0 \approx 2 \times 10^{11}$ Гц. Величина f_0 типична для дипольно-групповых видов релаксации.

В области β-релаксации при 160°C построена зависимость ϵ'' от ϵ' – круговая диаграмма (рис. 4). По точкам пересечений круговой диаграммы с осью абсцисс (ϵ') были найдены значения статической диэлектрической проницаемости ϵ_s и диэлектрической проницаемости при бесконечно высокой частоте ϵ_∞ , а также значение $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$, характеризующее интенсивность релаксации (таблица). Значение температуры стеклования, полученное экстраполяцией зависимости $\lg f_{\maxc}$ от $1/T$ для α-релаксации на $\lg f_{\maxc} = 0$ ($f_{\maxc} = 1$ Гц), составляет 235°C.

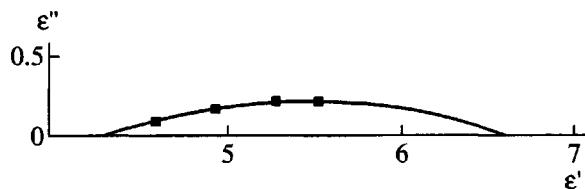


Рис. 4. Зависимость ϵ'' от ϵ' для ГЦПА при 160°C в области β-релаксации.

В таблице приведено значение дипольного момента кинетического элемента, принимающего участие в β-релаксации. Расчет дипольных моментов проводили по формуле Онзагера [4].

Сопоставление значения эффективного дипольного момента μ амидных групп (3.34×10^{-30} Кл м) и найденного значения μ позволяет сделать заключение о неполной возможности ориентации диполей, что соответствует представлению о локальной подвижности, связанной с ограниченным колебанием (вращением) бензольных фрагментов с частичным участием амидных групп в этой подвижности.

Анализ диэлектрических свойств ГЦПА показывает, что электроизоляционные свойства ГЦПА высокие. Наблюдаемый в полиамидах β-переход в ГЦПА, невелик по интенсивности, но именно размораживание этого вида молекулярной подвижности стимулирует повышение интенсивности диффузии ионов – ионную проводимость.

Таким образом, при переходе от полиамидов с небольшой алифатической цепочкой между амидными группами (ПА-6, ПА-6,6) к полиамидам с массивными гетероциклическими группами области температурных переходов (50–80°C и 150°C) сохраняются, хотя их интенсивность резко уменьшается. Однако меняется полимер. Сегментальная подвижность при 50–80°C трансформируется в один из видов внутримолекулярной подвижности, связанный с разрушением

Параметры релаксационных процессов в гетероциклическом ароматическом полиамиде

| Переход | $T^*_{\maxc}, ^\circ\text{C}$ | $f_0, \text{Гц}$ | $E_a, \text{кДж/моль}$ | ϵ_s | ϵ_∞ | $\Delta\epsilon$ | $1 - \alpha$ | $\mu \times 10^{-30}, \text{Кл м}$ |
|---------|-------------------------------|--------------------|------------------------|--------------|-------------------|------------------|--------------|------------------------------------|
| α | 298/235 | $\sim 10^{27}$ | 262 | – | – | – | – | – |
| β | 150/110 | 2×10^{11} | 68 | 6.61 | 4.3 | 2.31 | 0.24 | 2.13 |

* В числителе – при $f = 1$ кГц, в знаменателе – при $f = 1$ Гц.

водородных связей (и удалением влаги). Переход в области $\sim 150^{\circ}\text{C}$, обусловленный размораживанием сегментальной подвижности на границе раздела фаз (α_c -релаксация) сохраняется лишь как переход, при котором происходит размораживание вращения бензольных фрагментов (β -релаксация в ГЦПА) и интенсификация ионной подвижности (излом на температурной зависимости ρ_V). В то же время при более высоких температурах появляется и новый переход – область размораживания сегментальной подвижности (α -релаксация в ГЦПА).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калаиник А.Т., Журавлева А.И., Френкель Г.Г., Щетинин А.М., Кузнецова Л.К. // Хим. волокна. 2000. № 4. С. 25.
2. Кузнецова Л.К., Брусенцова В.Г., Трифонова Н.П., Сорокин В.Е., Глазунов В.Б., Щетинин В.М. // Хим. волокна. 1986. № 2. С. 45.
3. Лущейкин Г.А., Абдурахманов Г.М., Щетинин А.М., Френкель Г.Г. // Матер. Междунар. науч.-техн. конф. "Тонкие пленки и слоистые структуры". М.: МИРЭА, 2002. Т. 1. С. 55.
4. Лущейкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров. М.: Химия, 1988.
5. Древаль В.Е., Лущейкин Г.А., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 12. С. 1958.
6. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973. С. 188.
7. Лущейкин Г.А., Сурова В.В., Воробьев В.Д., Доброхотова М.Л., Емельянова Л.Н., Шкурова Е.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 2. С. 159.

Dielectric Relaxation in a Heterocyclic Aromatic Polyamide

G. A. Lushcheikin*, A. M. Shchetinin**, and G. G. Frenkel**

*Moscow State Academy of Instrument Engineering and Computer Science,
ul. Stromynka 20, Moscow, 109112 Russia

**State Enterprise, All-Russian Research Institute of Polymer Fibers,
ul. Kolontsova 5, Mytishchi, Moscow oblast, 141009 Russia

Abstract—Relaxation transitions in the copolymer of phenylenebenzimidazole terephthalamide and terephthalamide are studied by dielectric methods. Three relaxation regions are found: the α transition in the high-temperature region (above 230°C) is related to the glass transition, and the other two relaxation transitions (the β transition at $130\text{--}170^{\circ}\text{C}$ and the γ transition at $50\text{--}80^{\circ}\text{C}$) are also observed in the aliphatic polyamides PA-6 and PA-6,6. In the heterocyclic copolyamide, the intensity of the latter two relaxation processes is much lower; they are local and induced by the mobility of small-scale kinetic units (dipole–group relaxation type).