

СТРУКТУРА
И СВОЙСТВА

УДК 541.64:539.199

РЕЛАКСАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО
ПОЛИИМИДА Р-ОДФО В АМОРФНОМ СОСТОЯНИИ

© 2020 г. А. М. Камалов^{а,*}, М. Э. Борисова^а, А. Л. Диденко^б, Н. А. Никонорова^б,
В. М. Светличный^б, В. Е. Смирнова^б, Р. А. Кастро^с, В. Е. Юдин^б

^а Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
195251 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29, Россия

^б Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия

^с Российский государственный педагогический университет имени А.И. Герцена
191186 Санкт-Петербург, наб. реки Мойки, 48, Россия

*e-mail: spb.kamalov@gmail.com

Поступила в редакцию 11.04.2019 г.

После доработки 06.05.2019 г.

Принята к публикации 13.07.2019 г.

Методами термостимулированных токов деполяризации и диэлектрической спектроскопии исследована молекулярная подвижность пленок поли((4,4'-бис-(4-аминофенокси)бифенила) имидо-1,3-бис-(3,3'-4,4'-дикарбоксифенокси)бензола). Обнаружено существование двух областей релаксации дипольной поляризации (β и α), обусловленных локальной подвижностью в стеклообразном состоянии и кооперативной сегментальной подвижностью в высокоэластическом состоянии соответственно. Температурные зависимости времени релаксации для β -процесса подчиняются уравнению Аррениуса, а для α -процесса – уравнению Фогеля–Таммана–Гессе. Появление третьего пика β^1 связано с релаксацией объемного гомозаряда. Идентифицированы молекулярные механизмы всех наблюдаемых процессов.

DOI: 10.31857/S2308112020010058

ВВЕДЕНИЕ

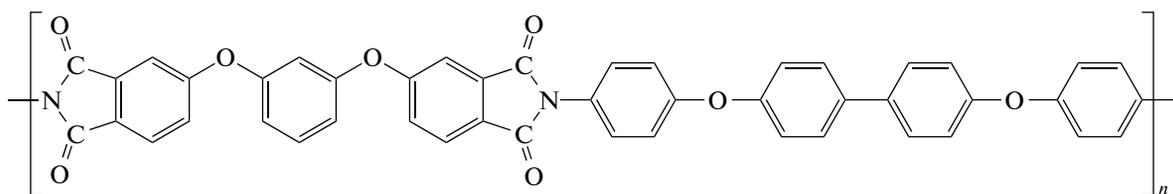
В настоящее время хорошо разработанные методики синтеза позволяют получать полиимиды самой разнообразной химической структуры и с большой вариацией физических свойств [1, 2]. Особый интерес представляют термопластичные ароматические полиимиды, используемые в микроэлектронике, электротехнике, перспективные в качестве газоразделительных мембран, электретов, связующих для получения композиционных материалов [3–6]. Разработанный в Институте высокомолекулярных соединений РАН термопластичный частично-кристаллический полиимид Р-ОДФО на основе 1,3-бис-(3,3'-4,4'-дикарбоксифенокси)бензола (диангидрид Р) и 4,4'-бис-(4-аминофенокси)бифенила (диамин ОДФО) имеет отличительную способность к рекристаллизации с воспроизводимой степенью кристалличности. Полиимид Р-ОДФО может служить основой для совершенно новых материалов в качестве матрицы или молекулы, поэтому важно изучить молекулярное движение Р-ОДФО в широком спектре частот воздействия электрического поля.

Свойства полиимидов и полимерных композитов на их основе хорошо исследованы методами динамического механического анализа, дифференциально сканирующей калориметрии. Определены их механические, теплофизические характеристики и температурный интервал их применения [4–6]. Большой интерес представляет изучение ПИ методом диэлектрической спектроскопии и термостимулированных токов деполяризации (ТСД), которые могут предоставить дополнительную информацию о структуре и молекулярной подвижности полимерных цепей на всех уровнях их молекулярной организации. Времена релаксации и энергии активации релаксационных процессов зависят от молекулярных взаимодействий и определяются химической структурой и природой полимера [7, 8]. С помощью методов диэлектрической спектроскопии и ТСД в ПИ различной химической структуры обнаружены три области дипольной релаксации: γ -, β - и α -процессы [9–12]. Дополнительная информация о релаксационных явлениях в ПИ может быть получена путем изучения их объемно-зарядовой поляризации [13, 14].

Цель настоящей работы – установление особенностей процессов диэлектрической релаксации и переноса заряда в термопластичном полиимиде Р-ОДФО на основе диангирида Р и диамина ОДФО методами диэлектрической и термоактивационной спектроскопии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе исследованы релаксационные процессы в аморфных пленках термопластичного полиимида Р-ОДФО [15]



Для измерений использовали пленки толщиной ~50–100 мкм, полученные из 20%-ного раствора полиаминокислоты молекулярной массы $M_w \sim 30 \times 10^3$, высушенные при 60°C в течение 1 суток [16]. Термообработку пленок ПАК для перевода их в ПИ проводили на стекле в режиме ступенчатого прогревания при 100, 200 и 300°C с выдержкой образцов в термостате при каждой температуре в течение одного 1 ч. Перед измерениями пленки дополнительно прогревали до 250°C. Температуру переходов определяли на динамическом калориметре “DSC 204 Phoenix” фирмы “NETZSCH” в инертной среде при скорости подъема температуры 5 град/мин [16, 17].

Термостимулированные токи деполяризации для образца Р-ОДФО измеряли в короткозамкнутой и в открытой цепи. При измерении в открытой цепи между диэлектриком и измерительным электродом помещали изолирующую прокладку из пленки ПТФЭ толщиной 20 мкм. Спектры ТСД получали с помощью электрометра В7-30. Поляризацию пленок с алюминиевыми фольговыми электродами толщиной 10 мкм проводили в электрическом поле $E = 10^7$ В/м в течение 80 мин при температуре 200°C и последующим охлаждением со скоростью 10 град/мин до комнатной температуры. Затем при нагревании образца со скоростью 2 град/мин измеряли токи деполяризации в отсутствие внешнего электрического поля.

Диэлектрические спектры получали на широкополосном диэлектрическом спектрометре “Concept-21” (“Novocontrol Technologies GmbH”) с автоматическим частотным анализатором высокого разрешения ALPNA-ANB. Пленки прессовали между алюминиевыми электродами (диаметр верхнего электрода 20 мм) при температуре на ~30°C выше температуры стеклования. Температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' , фактора диэлектрических потерь ϵ'' , угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ получали в интервале частот 10^{-1} –(3×10^6) Гц и температур 20–350°C.

ТЕРМОАКТИВАЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК Р-ОДФО

Поляризация пленки Р-ОДФО в сильном электрическом поле приводила к накоплению как гомо- так и гетерозаряда (рис. 1). Гомозаряд образовался в пленке за счет внедрения носителей заряда из электрода. Механизм возникновения заряда в пленке связан либо с инъекцией носителей из электрода ($E \sim 10^7$ В/м), либо с поляризацией Максвелла–Вагнера за счет повышенной проводимости приповерхностных слоев пленки. Образование гетерозаряда может быть обусловлено различными видами поляризации – дипольно-ориентационной и приэлектродной.

Спектры токов ТСД полиимиды Р-ОДФО, полученные при измерении в различных контактных режимах (в короткозамкнутой и открытой цепи), приведены на рис. 2. Измерения в режиме короткозамкнутой и открытой цепи позволяют уточнить механизмы релаксационных процессов [19].

На спектре ТСД, измеренном в режиме короткозамкнутой цепи (рис. 2, кривая 1), имеется три максимума, которые обозначены как β -, β_1 - и α -процессы. Сопоставление с данными работ [9–12] по диэлектрической релаксации в полиимидах позволяют отождествить пики β и α на спектре ТСД с локальной подвижностью диаминной и диангидридной частей макромолекулы и с ее сегментальной подвижностью. Кроме того, на спектре тока ТСД наблюдается β_1 -максимум (рис. 2). Направление тока ТСД в короткозамкнутой цепи соответствует направлению тока разрядки образца, что обусловлено разрушением поляризации (гетерозаряд) и движением носителей заряда (гомозаряд) через приповерхностный слой, обладающей повышенной проводимостью (рис. 1а).

Для уточнения природы максимума β_1 токи ТСД измерены в режиме как открытой, так и замкнутой цепи (рис. 2, кривые 2 и 1 соответственно). В режиме короткого замыкания носители перемещаются через приповерхностный

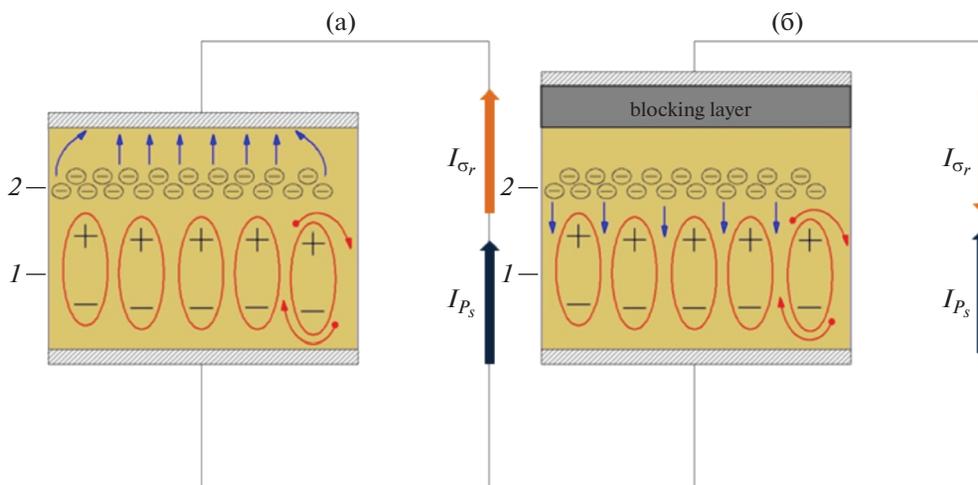


Рис. 1. Схематическое описание релаксации заряда в режиме короткозамкнутой (а) и открытой (б) цепи. 1 – гетерозаряд P_s , 2 – гомозаряд σ_r .

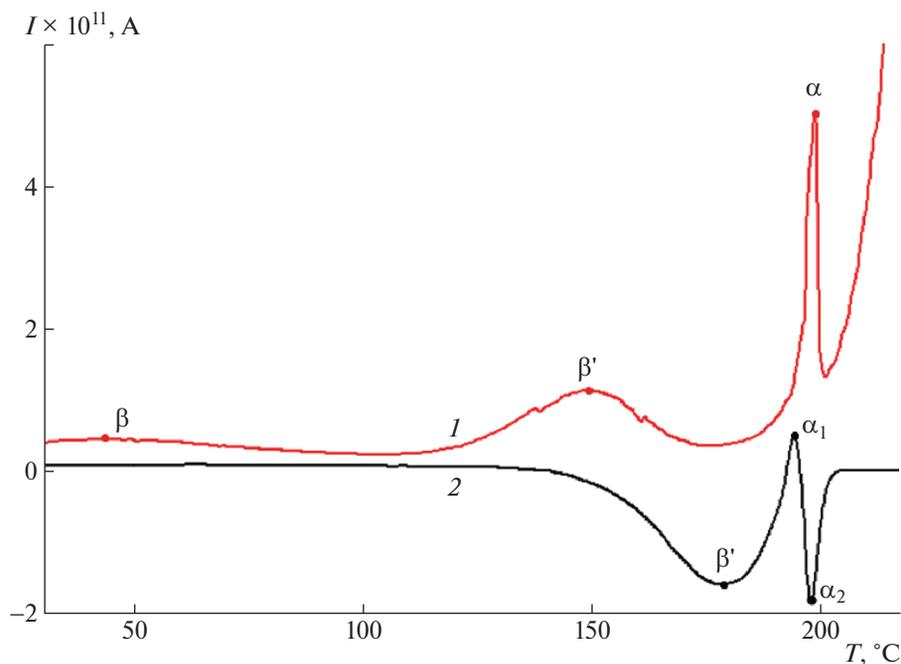


Рис. 2. Зависимости токов ТСД пленки Р-ОДФО, измеренные в режимах короткозамкнутой (1) и открытой (2) цепи.

слой диэлектрика, а в режиме открытой цепи – через толщу диэлектрика. Направления движения носителей объемного заряда, следовательно, тока I_{σ_r} во внешней цепи определяются контактными условиями. При измерении в открытой цепи направления тока ТСД во внешней цепи совпадает с током зарядки. Из сравнения токов ТСД, определенных в различных контактных условиях, видно, что имеет место инверсия направления тока ТСД и смещение максимума β_1 в область высоких температур (рис. 2) при переходе от режима

закороченной к режиму открытой цепи. Это позволяет связать максимум β_1 с релаксацией гомозаряда, когда носители движутся через толщу полимера [20, 21] (рис. 1б). Смещение максимума β_1 в область высоких температур свидетельствует о пониженной проводимости толщи ПИ по сравнению с приповерхностной слоем полимера.

Пик α обусловлен двумя механизмами релаксации заряда: разрушением дипольно-сегментальной поляризации (пик α_1) и релаксацией

Таблица 1. Параметры разложения спектра на элементарные пики

Рассчитанные максимумы	$J_{\text{макс}} \times 10^{-7}$, А/м ²	$T_{\text{макс}}$, К	W_a , эВ
J_{11}	2.2	317	0.2
J_{12}	5.6	422	1.0
J_{13}	27.3	469	7

Примечание. $J_{\text{макс}}$ – максимальная плотность тока ТСД, $T_{\text{макс}}$ – температура при $J_{\text{макс}}$, W_a – энергия активации.

объемного заряда (пик α_2), что следует из частичной инверсии α максимума (рис. 2. кривая 2). Температура максимумов, измеренная в режиме короткозамкнутой цепи, характеризующая релаксационные переходы в полиимиде для β -, β_1 - и α -пиков, составляет 44, 149 и 198°C соответственно.

Анализ спектров токов ТСД проводили на основе представлений о суперпозиции дискретных элементарных дебаевских максимумов $\sum_{1,2,3}^n J_k$, описываемых кинетикой первого порядка [22]. В данном случае для каждого максимума величина плотности тока ТСД $J_{\text{ТСД}}$ может быть представлена на выражением

$$J_{\text{ТСД}} = J_{\text{макс}} \exp\left[\frac{W}{k} \left(\frac{1}{T_{\text{макс}}} - \frac{1}{T}\right)\right] \times \exp\left\{-\frac{W}{kT_{\text{макс}}^2} \int_{T_{\text{макс}}}^T \exp\left[\frac{W}{k} \left(\frac{1}{T_{\text{макс}}} - \frac{1}{T'}\right)\right] dT'\right\} \quad (1)$$

Здесь плотность тока в максимуме $J_{\text{макс}}$ выражается как

$$J_{\text{макс}} = \frac{P_0 \beta W}{kT_{\text{макс}}^2} \times \exp\left\{-\frac{W}{kT_{\text{макс}}^2} \int_{T_0}^{T_{\text{макс}}} \exp\left[\frac{W}{k} \left(\frac{1}{T_{\text{макс}}} - \frac{1}{T'}\right)\right] dT'\right\}, \quad (2)$$

где k – постоянная Больцмана, T_0 , T' – начальная и текущая температура соответственно, $T_{\text{макс}}$ – температура максимума плотности тока $J_{\text{макс}}$, P_0 – начальное значение вектора поляризованности, $\tau_{\text{макс}}$ – время релаксации при температуре максимума, β – скорость нагревания образца, W – энергия активации.

Время релаксации τ описывается выражением

$$\tau = \tau_{\text{макс}} \exp\left(\frac{W}{kT} - \frac{W}{kT_{\text{макс}}}\right) \quad (3)$$

Зависимость вектора поляризованности от времени

$$P(t) = P_0 \exp\left(-\int_0^t \frac{dt}{\tau}\right). \quad (4)$$

В основе расчета энергии активации лежат характерные значения плотности тока в максимуме $J_{\text{макс}}$ и температуры максимума $T_{\text{макс}}$, которые определяются по экспериментальным спектрам токов ТСД; при этом значение энергии активации W варьируется. Результат математического моделирования представлен в табл. 1.

Экспериментально измеренные (сплошная линия) и рассчитанные (точки) спектры ТСД для аморфной пленки представлены на рис. 3.

Из максимумов спектров токов ТСД были рассчитаны температурные зависимости времен ре-

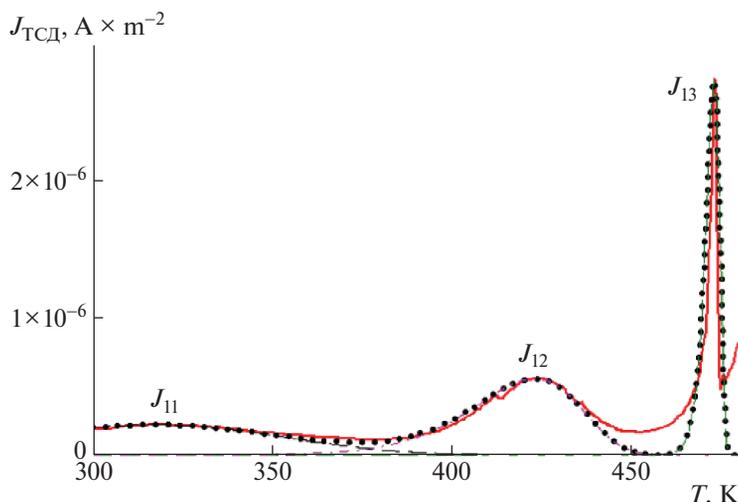


Рис. 3. Экспериментальная (сплошная линия) и расчетная (точки) зависимости плотности тока от температуры.

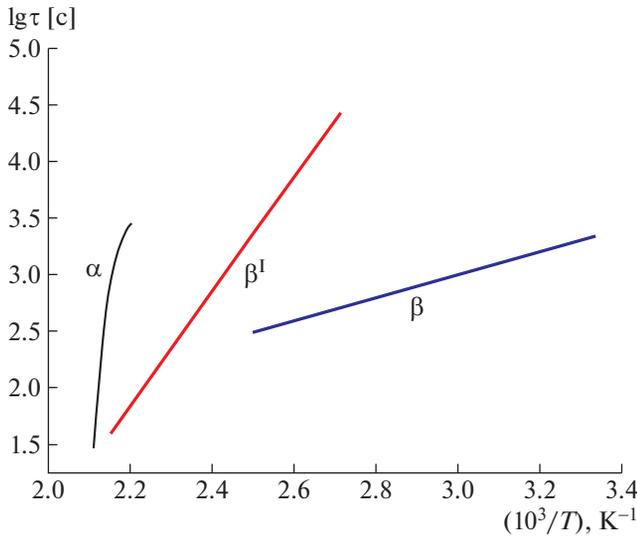


Рис. 4. Зависимости времен релаксации от обратной температуры.

лаксации. Зависимости $\lg \tau = f(1000/T)$, полученные по формуле (5), приведены на рис. 4.

$$\tau(T) = \frac{Q(T)}{J(T)} = \frac{\frac{1}{r} \int_T^\infty J(T) dT}{J(T)}, \quad (5)$$

где $Q(T)$ – заряд, оставшийся в образце при текущей температуре $T = r \cdot t$.

Наклон прямых соответствует энергиям активации, которые оценены методом математического моделирования.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ Р-ОДФО

Температурные зависимости тангенса дельта $\text{tg} \delta = f(T)$ для Р-ОДФО при различных частотах представлены на рис. 5. На зависимости $\text{tg} \delta_{\text{макс}}$ видны два релаксационных максимума β (в стеклообразном состоянии) и α (в высокоэластическом состоянии). Эти области связаны с процессами релаксации дипольно-релаксационной поляризации, что подтверждается смещением максимумов с ростом частоты в сторону высоких температур. При температурах, превышающих α -процесс, наблюдали резкий рост диэлектрических потерь и область $\text{tg} \delta_{\text{макс}}$, обусловленную проводимостью диэлектрика.

Анализ диэлектрических спектров проводили, описывая комплексную диэлектрическую проницаемость ϵ^* эмпирическим уравнением Гаврилика–Негами [23]:

$$\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty = \sum_{k=1}^n \frac{\Delta \epsilon_k}{\{1 + (i\omega \tau_{ГН_k})^{\alpha_k}\}^{\beta_k}} \quad (6)$$

Здесь $\epsilon^* = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$, $\omega = 2\pi f$, $\Delta \epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$ – инкремент диэлектрической проницаемости ($\epsilon_s = \epsilon'$ при $\omega \rightarrow 0$, $\epsilon_\infty = \epsilon'$ при $\omega \rightarrow \infty$); $\tau_{ГН}$ – характеристическое время релаксации Гаврилика–Негами; $\alpha_{ГН}$ и $\beta_{ГН}$ – расчетные параметры, отвечающие расширению и асимметрии распределения времен релаксации соответственно. При температурах выше T_c в формуле (6) учитывали вклад,

обусловленный проводимостью $\frac{\sigma_{dc} a}{\epsilon_v \omega^s}$, где σ_{dc} – удельная проводимость на постоянном токе, a – постоянная, имеющая размерность $[a] = [\text{Гц}]^{s-1}$,

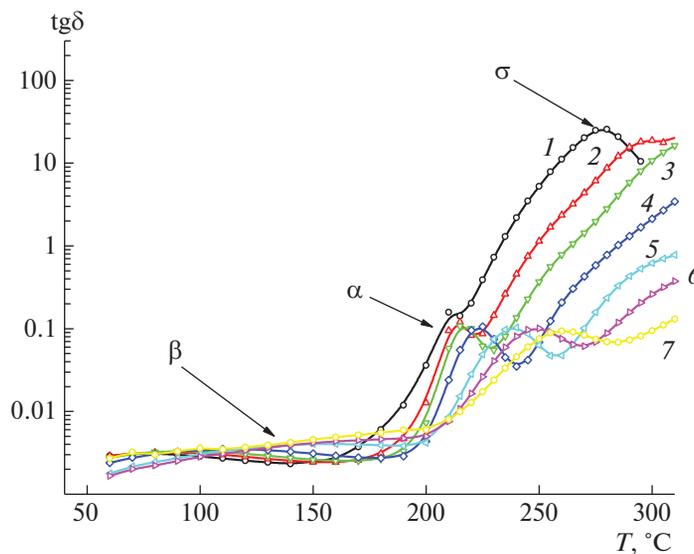


Рис. 5. Температурные зависимости $\text{tg} \delta$ для Р-ОДФО при частоте 0.1 (1), 1 (2), 10 (3), 10^2 (4), 10^3 (5), 10^4 (6) и 10^6 Гц (7).

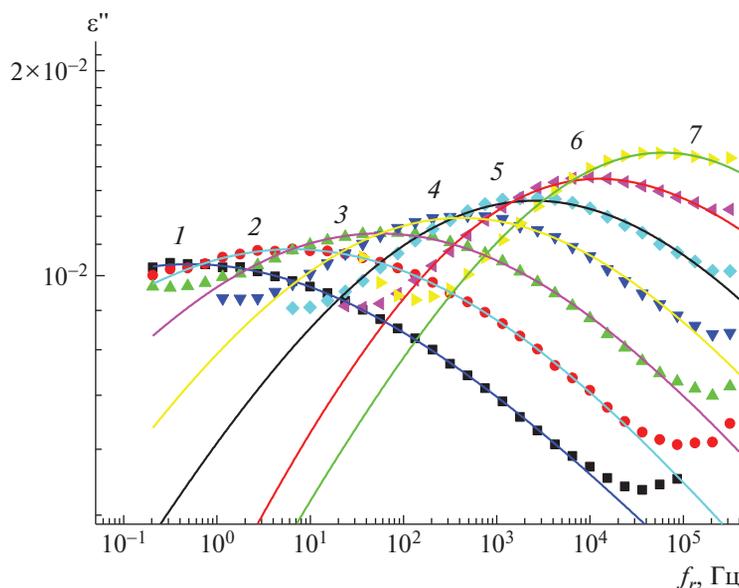


Рис. 6. Частотные зависимости ϵ'' в области β -процесса для Р-ОДФО при 60 (1), 80 (2), 100 (3), 120 (4), 140 (5), 160 (6) и 180°C (7). Точки – эксперимент, сплошные линии – расчет по формуле Гаврилиака–Негами.

$s < 1$, ϵ_v – диэлектрическая проницаемость вакуума [24]; $\tau_{\text{макс}}$ определяли из частотных зависимостей $\epsilon'' = \varphi(f)$ по частотному положению $\epsilon''_{\text{макс}}$ по формуле (2) [24]:

$$\tau_{\text{макс}} = \tau_{\text{ГН}} \left[\frac{\sin\left(\frac{\pi(\alpha_{\text{ГН}})\beta_{\text{ГН}}}{2(\beta_{\text{ГН}} + 1)}\right)}{\sin\left(\frac{\pi(\alpha_{\text{ГН}})}{2(\beta_{\text{ГН}} + 1)}\right)} \right]^{1/(\alpha_{\text{ГН}})} \quad (7)$$

Диэлектрические спектры (частотные зависимости $\epsilon'' = \varphi(f)$) для Р-ОДФО в области β -процесса надежно описаны одним процессом Гаврилиака–Негами (рис. 6).

В области α -процесса диэлектрические спектры описаны в интервале температур 220–340°C как сумма вкладов за счет α -процесса и проводимости, а в интервале температур 260–320°C как сумма трех компонентов: α -процесса, проводимости и поляризации Максвелла–Вагнера–Силларса (рис. 7).

Значения $\tau_{\text{макс}}$, рассчитанные по формуле Гаврилиака–Негами для Р-ОДФО в области β -, α -процессов и поляризации Максвелла–Вагнера–Силларса, приведены на рис. 8.

Для β -процесса зависимость $-\lg\tau_{\text{макс}}$ от обратной температуры линейная и описывается уравнением Аррениуса

$$\tau(T)_{\text{макс}} = \tau_0 \exp\left(\frac{W_a}{RT}\right), \quad (8)$$

в котором $\tau_0 = \tau_{\text{макс}}$ при $T \rightarrow \infty$, W_a – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная. Параметры уравнения (3): $-\lg\tau_0 = 19.4$ с и $W_a = 1.26$ эВ. Линейная зависимость $-\lg\tau_{\text{макс}} = \varphi(1/T)$ типична для локальных форм молекулярной подвижности, описываемых моделью Дебая, когда процесс переориентации диполей определяется только внутримолекулярными взаимодействиями; при этом значения энергии активации не зависят от температуры.

Для α -процесса зависимость $-\lg\tau_{\text{макс}} = \varphi(1/T)$ криволинейна и хорошо описывается эмпирическим уравнением Фогеля–Таммана–Гессе [26, 27]:

$$\tau(T)_{\text{макс}} = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right), \quad (9)$$

где τ_0 , B и T_0 – расчетные параметры, не зависящие от температуры (τ_0 – предэкспоненциальный множитель, B – активационный параметр, T_0 – так называемая температура Фогеля). Для Р-ОДФО параметры уравнения (9) τ_0 , B и T_0 составляют 12.0 с, 1917 и 414 К соответственно.

Методы диэлектрической спектроскопии и токов термостимулированной деполяризации являются “внутренне” связанными, поскольку процессы релаксации дипольной поляризации кинетических единиц, несущих полярирующую группу, дают области максимума на зависимостях диэлектрических потерь $\epsilon'' = \varphi(f)$ и на температурных зависимостях тока деполяризации $I = \varphi(T)$, а результаты обоих методов могут быть сопоставлены при эквивалентной частоте f_e [28–30].

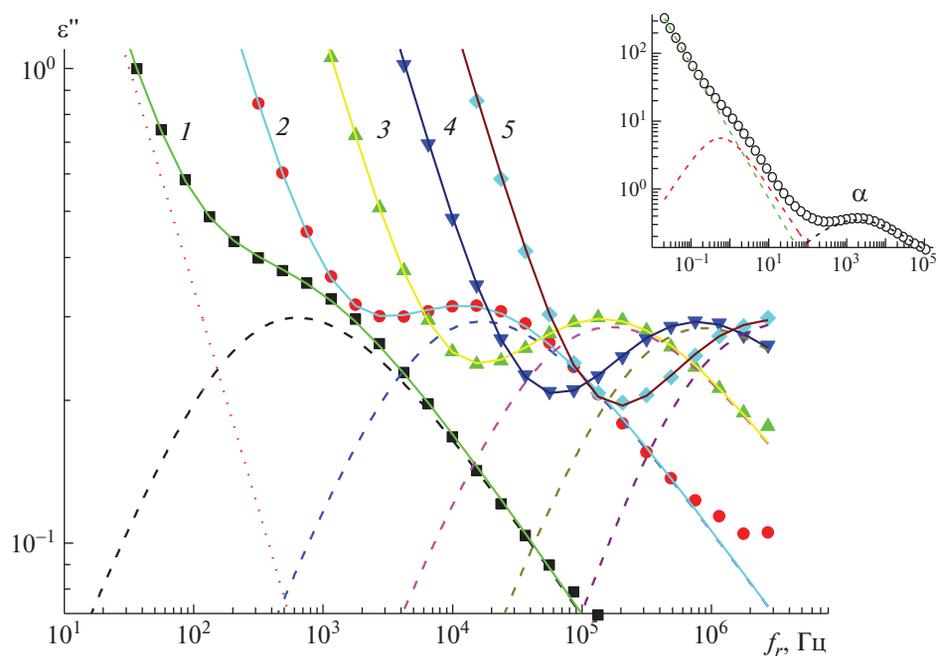


Рис. 7. Частотные зависимости ε'' в области α -процесса для Р-ОДФО при 240 (1), 260 (2), 280 (3), 300 (4) и 320°C (5). Точки — экспериментальные точки, сплошные линии — описание по формуле Гаврилика–Негами, штриховые линии — вклад за счет α -процесса; пунктирная линия — вклад за счет проводимости при 240°C. На вставке — разделение диэлектрического спектра при 260°C на α -процесс и поляризацию Максвелла–Вагнера–Силларса.

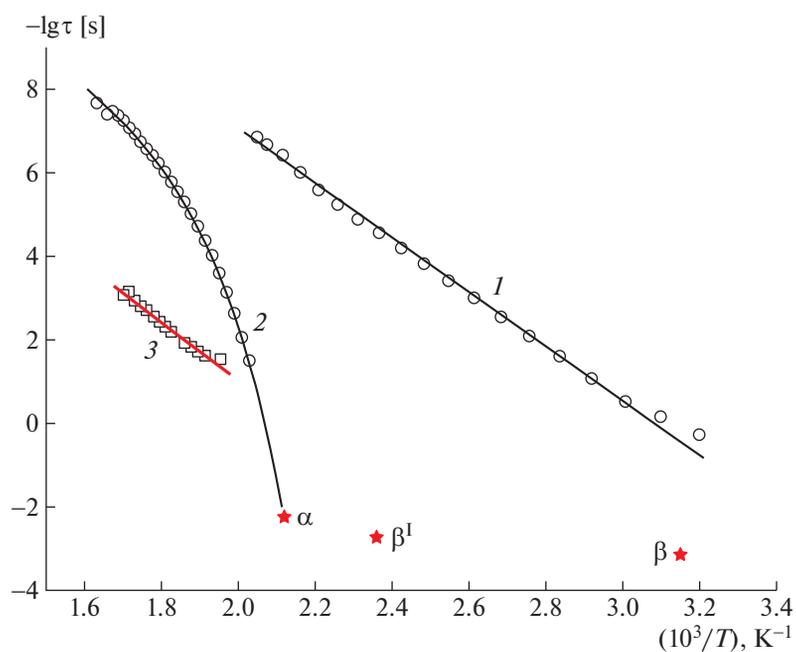


Рис. 8. Зависимости $-\lg \tau_{\max}$ от обратной температуры для Р-ОДФО для β - (1), α - (2) процессов и поляризации Максвелла–Вагнера–Силларса (3). Точки — вычисления τ_{\max} по формуле Гаврилика–Негами. Звездочкой отмечены значения f_e , вычисленные из спектров ТСД для β -, β_1 - и α -процессов.

Когда температурная зависимость времени релаксации подчиняется уравнению Аррениуса, f_e определяется как [28, 29]:

$$f_e = \frac{W_a r}{2\pi R T_{\max}^2} \quad (10)$$

(r – скорость нагревания, T_{\max} – температура максимума пика на спектре тока деполяризации). Согласно расчету, для β -процесса $f_e = 1.22e-4$, т.е. $-\lg\tau_{\max} = -3.9$, для $\beta 1$ -процесса $f_e = 3.45e-4$, т.е. $-\lg\tau_{\max} = -3.46$.

Для кооперативных форм молекулярной подвижности и, в частности, для α -процесса, эквивалентная частота определяется как [30]:

$$f_e = \frac{W_a r}{2\pi R (T_{\max} - T_0)^2} \quad (11)$$

Обозначения те же, что и в формулах (9) и (10). Для α -процесса расчет по формуле (11) дает значение $f_e = 1.96e-3$, т.е. $-\lg\tau_{\max} = -2.7$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании полиимидов, различающихся большой вариацией структуры, диэлектрическим методом обнаружены по крайней мере три релаксационных процесса: α , β и γ , для которых были предложены молекулярные механизмы [9–12]. Полагали, что γ -процесс обусловлен локальной подвижностью фенильных колец с примыкающими к ним простыми эфирными группами в диаминной части макромолекулы, а также подвижностью связанных молекул воды [11, 12]. Для γ -процесса температура $\text{tg}\delta_{\max}$ не зависела от строения ПИ и составляла примерно -100°C (при 1 Гц). В настоящей работе условия эксперимента были за пределами проявления γ -процесса.

Относительно молекулярного механизма β -процесса высказывали предположения, что он связан с подвижностью в диангидридной части макромолекулы [11], вращением *para*-фенильных звеньев в диаминной части [9] или коррелированными локальными движениями в обеих частях макромолекулы [9, 11, 12]. Для β -процесса температура $\text{tg}\delta_{\max}$ зависит от строения, термической предыстории и морфологии образца и лежит в интервале $50-150^\circ\text{C}$ (при 1 Гц). Исходя из химической структуры Р-ОДФО, можно полагать, что β -процесс отражает локальные движения фенильных колец в диаминной и диангидридной частях макромолекулы с примыкающими к ним эфирными и амидными полярными группами. Иными словами, β -процесс является наложением нескольких мод молекулярной подвижности с близкими временами релаксации.

Что касается α -процесса, его можно однозначно связать с переходом через температуру стеклования. На это прежде всего указывает нелиней-

ность температурных зависимостей $-\lg\tau_{\max} = \varphi(1/T)$ и большая кажущаяся энергия активации, что характерно для кооперативных форм молекулярной подвижности, когда энергия активации изменяется с температурой. К кооперативной форме молекулярной подвижности относится в первую очередь сегментальная подвижность, связанная с переходом в высокоэластическое состояние. Молекулярным источником α -процесса является крупномасштабная сегментальная подвижность хребта макромолекулы. Температурно-частотные координаты α -процесса (зависимости $-\lg\tau_{\max} = \varphi(1/T)$) отделяют область стеклообразного состояния полимера (справа) от высокоэластического состояния (слева). Температура стеклования исследованных образцов, определенная традиционной для диэлектрического метода процедурой – экстраполяцией зависимости $-\lg\tau_{\max} = \varphi(1/T)$, описанной уравнением Фогеля–Таммана–Гессе, к $\lg\tau_{\max} = 0$ ($\tau_{\max} = 1$ с) оказалась равна 210°C .

Значения f_e для β -, $\beta 1$ - и α -процесса для ТСД спектров Р-ОДФО приведены на рис. 8. Видно, что для α -процесса, наблюдаемого диэлектрическим методом, есть хорошая корреляция с данными ТСД. Это позволяет утверждать, α -пик на кривой ТСД обусловлен сегментальной подвижностью. Для β -процесса различие между температурами пиков на ТСД и диэлектрической кривой составляет $\sim 35^\circ\text{C}$. При этом, $\beta 1$ -процесс, связанный с релаксацией объемного гомозаряда, не имеет аналога на диэлектрических зависимостях. Можно полагать, что объемный гомозаряд, накапливаемый при длительной поляризации образца в сильном электрическом поле при температуре, близкой к T_c , существенно изменяет спектр токов ТСД и непосредственно влияет на β -процесс, что приводит к отличию энергий активаций и времен релаксаций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом термоактивационной и диэлектрической спектроскопии исследована молекулярная подвижность пленок термопластичного ароматического полиимид Р-ОДФО. Диэлектрические и ТСД-спектры свидетельствовали о наличии β - и α -процессов в стеклообразном и высокоэластическом состоянии соответственно. Сопоставление значений времен релаксации и эквивалентных частот, определенных для β - и α -процессов, показывает, что они обусловлены локальной подвижностью в диаминной и диангидридных частях макромолекулы и сегментальной подвижностью соответственно.

Кроме того, в спектрах токов ТСД имеет место третий релаксационный $\beta 1$ -процесс, который вызван релаксацией объемного гомозаряда. Вли-

яние объемного гомозаряда приводит к появлению широкого пика на спектре ТСД, который накладывается на β -процесс и смещает его температуру относительно β -релаксации, наблюдаемой на диэлектрических спектрах.

Спектры ТСД и диэлектрической спектроскопии аморфного Р-ОДФО дают информацию о диэлектрических характеристиках в широком интервале температур и частот электрического поля, что необходимо при расчете и эксплуатации электроизоляционных конструкций и устройств. Накопленный объемный заряд в полиимиде Р-ОДФО определяет электрическую прочность и ресурс работы изоляции [31].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bryant R.G.* Polyimides. New York: Wiley, 2002.
2. *Sroog C.E.* // Encyclopedia of Polymer Science and Technolog. New York: Wiley, 1969. V. 11. P. 247.
3. *Perena J.M.* // Angew. Makromol. Chem. 1982. V. 106. P. 61.
4. *Yudin V.E., Svetlichnyi V.M.* // Polymer Science C. 2016. V. 58. № 1. P. 16.
5. *Юдин В.Е., Светличный В.М.* // Рос. хим. журн. 2009. Т. 53. № 4. С. 75.
6. *Yudin V.E., Svetlichnyi V.M., Shumakov A.N., Schechter R., Harel H., Marom G.* // Composites. A. 2008. V. 39. P. 85.
7. *Hedvig P.* Dielectric Spectroscopy of Polymers. Budapest: Akademiai Kiado, 1977.
8. *Riande E., Diaz-Calleja R.* Electrical properties of Polymers. New York: Marcel Dekker, Inc. 2004. P. 638.
9. *Sun Z., Dong L., Zhuang Y., Cao L., Ding M., Feng Z.* // Polymer. 1992. V. 33. P. 4728.
10. *Cheng S.Z.D., Chalmes T.M., Gu Y., Yoon Y., Harris F.W., Cheng J., Fone M., Koenig J.L.* // Macromole. Chem. Phys. 1995. V. 196. P. 1439.
11. *Chisca S., Musteata V.E., Sava I., Bruma M.* // Eur. Polym. J. 2011. V. 47. P. 1176.
12. *Jacobs J.D., Arlen M.J., Wang D.H., Ounaies Z., Berny R., Tan L., Garrett P.H., Vaia R.A.* // Polymer. 2010. V. 51. P. 3139.
13. *Gaur M.S., Tiwari R.K.* // J. Plastic Film Sheeting. 2009. V. 25. P. 271.
14. *Lu S.X., Cebe P., Capel M.* // J. Appl. Polym. Sci. 1995. V. 57. P. 1359.
15. *Svetlichnyi V.M., Kudryavtsev V.V.* // Polymer Science B. 2003. V. 45. № 6. P. 140.
16. *Smirnova V.E., Gofman I.V., Ivan'kova E.M., Didenko A.L., Krestinin A.V., Zvereva G.I., Svetlichnyi V.M., Yudin V.E.* // Polymer Science A. 2013. V. 55. № 4. P. 268.
17. *Yudin V.E., Svetlichnyi V.M., Gubanova G.N., Grigor'ev A.I., Sukhanova T.E., Gofman I.V., Didenko A.L., Popova E.N., Fedorova G.N., Kudryavtsev V.V.* // Polymer Science A. 2002. V. 44. № 2. P. 148.
18. *Borisova M.E., Kamalov A.M., Smirnova V.E., Yudin V.E.* // Polymer Science A. 2018. V. 60. № 3. P. 278.
19. *J. van Turnhout* // Polym. J. 1971. V. 2. № 2. P. 173.
20. *Khare P.K., Keller J.M., Datt S.C.* // Bull. Mater. Sci. 1999. V. 22. P. 109.
21. *Tiwari A., Gupta A.K., Bajpai R., Keller J.M.* // Indian J. Phys. 2011. V. 85. P. 1581.
22. *Борисова М.Э., Койков С.Н.* Физика диэлектриков. Л.: ЛГУ, 1979.
23. *Havriliak S., Negami S.* // Polymer. 1967. V. 8. P. 161.
24. *Vallerien S.U., Kremer F., Boeffel C.* // Liq. Cryst. 1989. V. 4. P. 79.
25. *Diaz-Calleja R.* // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 8924.
26. *Vogel D.H.* // Phys. Z. 1921. V. 22. P. 645.
27. *Donth E.* The Glass Transition: Relaxation Dynamics in Liquids and Disordered Materials. Berlin: Springer, 2001. P. 418.
28. *Mano J.F., Mura-Ramos J.J.* // Thermochim. Acta. 1998. V. 323. P. 65.
29. *Mura-Ramos J.J., Mano J.F.* // Thermochim. Acta. 1996. V. 285. P. 347.
30. *Boersma A., Turnhout J. van, Wubbenhorst M.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 21. P. 7453.
31. *Fu M., Dissado L. A., Chen G., Fothergill J.* // IEEE Trans. Dielectrics Electrical Insulation. 2008. V. 15. № 3. P. 851.