ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том А IX 1967 № 1

УДК 678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЭЛАСТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В НЕКОТОРЫХ ПОЛИИМИДАХ

М. И. Бессонов

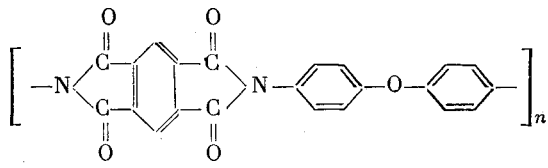
Многие из полученных в последние годы полимеров нового класса полиимидов обладают комплексом полезных свойств и обеспечивают решение крупных технических проблем [1]. Свойства этих полимеров интересны и с принципиальной точки зрения, но исследованы они в этом смысле слабо. Например, замечательным, но до сих пор не объясненным фактором представляется отсутствие хрупкости у некоторых ароматических полиимидов при температурах жидкого азота и гелия [3, 6]. Мало сведений имеется о фазовом состоянии, о закономерностях связи между химическим строением цепи и свойствами полимера. Нет данных о физических молекулярных характеристиках. Исследования осложняются нерастворимостью полиимидов и необходимостью учитывать и разделять эффекты, связанные с многостадийностью их синтеза. Такие же трудности возникают и для других циклоцепных полимеров, получаемых поликонденсацией в растворе.

В данной работе излагаются результаты исследования фотоупругости двух ароматических полиимидов с резко отличающимися термомеханическими свойствами.

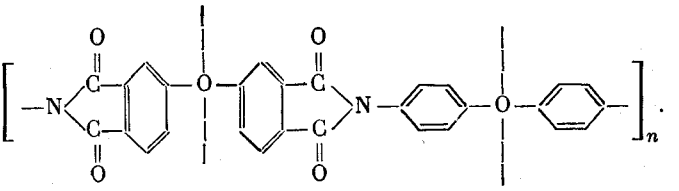
Методика эксперимента

Установка для исследования фотоэластического эффекта представляла собой поляризационный микроскоп МП-4 с длиннофокусными объективами и со смонтированной на его столике термокамерой. Окна камеры изготавливали из хорошо отожженного стекла. Микроскоп закрепляли на специальном штативе так, чтобы плоскость столика была вертикальна. Нагружение образцов — полимерных пленок размером $\sim 30 \times 4 \times 0{,}05$ *мм* — осуществляли прямым подвешиванием гирь к тяге нижнего зажима. Вес нижнего зажима с тягой $\sim 0{,}1$ *г*. Минимальная нагрузка $\sim 0{,}1$ *г*, максимальная ~ 100 *г*, удельные нагрузки $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ и ~ 50 *кГ/см*^{2} соответственно. Разность хода определяли компенсатором Берека. Измерения вели в белом свете, пропущенном через светофильтр из полиимидной пленки. Каждый опыт состоял из измерения разностей хода и деформаций образца при 7—10 различных значениях нагрузки. Величину нагрузок определяли температурой опыта и ограничивали сверху так, чтобы относительная деформация образца не превышала 3%. Деформацию регистрировали по сетке окуляра микроскопа с точностью ± 10 μ. По данным измерений рассчитывали коэффициент фотоэластичности (фотоупругости) и модуль упругости. Температуру регулировали электронным пропорциональным регулятором ЭПП-15. Время установления заданной температуры составляло 3—5 мин. Полная длительность каждого опыта — 15—25 мин.

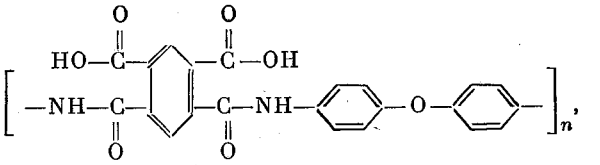
В качестве исследуемых материалов использовали полиимид ПМ

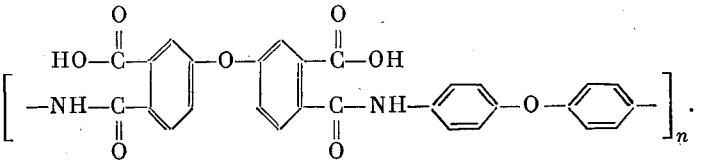


и полиимид ДФО



Исследовали также соответствующие им исходные полимеры — полиамидокислоты:





Полиамидокислоты получали при поликонденсации диаминодифенилового эфира с диангидридами пиромеллитовой кислоты и дифенилоксидтетракарбоновой кислоты в диметилформамиде [2, 3]. Из полученных лаков отливали пленки, которые высушивали при 20 и 80°, а затем имидизировали ступенчатым нагревом от 80 до 300° (ДФО) и до 400° (ПМ). Пленки были прозрачными, имели светло-коричневую окраску.

Полимеры синтезировал Ф. С. Флоринский в лаборатории М. М. Котона.

Результаты экспериментов

Как правило, в опытах, данные которых анализировались численно, двулучепреломление было пропорционально нагрузке (рис. 1) и устанавливалось практически сразу после приложения нагрузки.

Временны́е обратимые эффекты типа [4] наблюдались отчетливо только в области перехода из твердого в высокоэластическое состояние (ДФО). Для ПМ наблюдалось возникновение необратимого остаточного двулучепреломления при температурах $\gtrsim 300°$, тем больше, чем выше была температура опыта. Здесь при расчете коэффициента фотоупругости остаточный эффект исключался. В обоих случаях при всех температурах двулучепреломление было положительным.

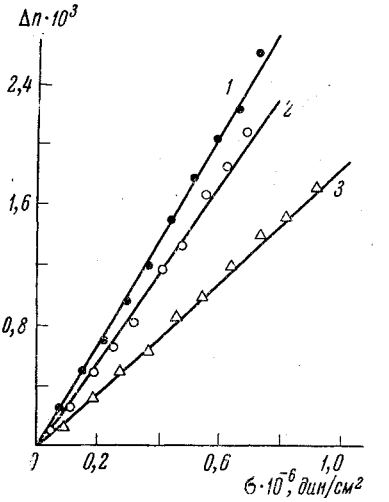


Рис. 1. Примеры зависимости двулучепреломления от удельной нагрузки при разных температурах для полиимида ДФО:
1 — 284, *2* — 323, *3* — 361°

На рис. 2 приводятся данные по температурным зависимостям коэффициента фотоупругости (ε) и модуля упругости (E) для полиамидокислоты и полиимида ПМ. До 140° коэффициент фотоупругости последнего в 1,5—2 раза больше, чем для поликислоты. Было прослежено, как меняется ε при комнатной температуре после различных стадий термообработки. В [5] такие эксперименты были проведены по отношению к другим характеристикам ПМ. Оказалось (рис. 3), что $\varepsilon_{20°}$ изменяется после термообработки примерно так же, как коэффициент

поглощения ИК-спектров ПМ на полосе 1780 $см^{-1}$, отвечающей колебаниям C=O-группы в имидном цикле [5]. Сопоставляя рис. 3 и данные [5], можно предполагать, что величина ε при низких температурах непосредственно связана с содержанием циклических группировок в макроцепях. В том, что наличие циклов в цепях приводит к значительному изменению

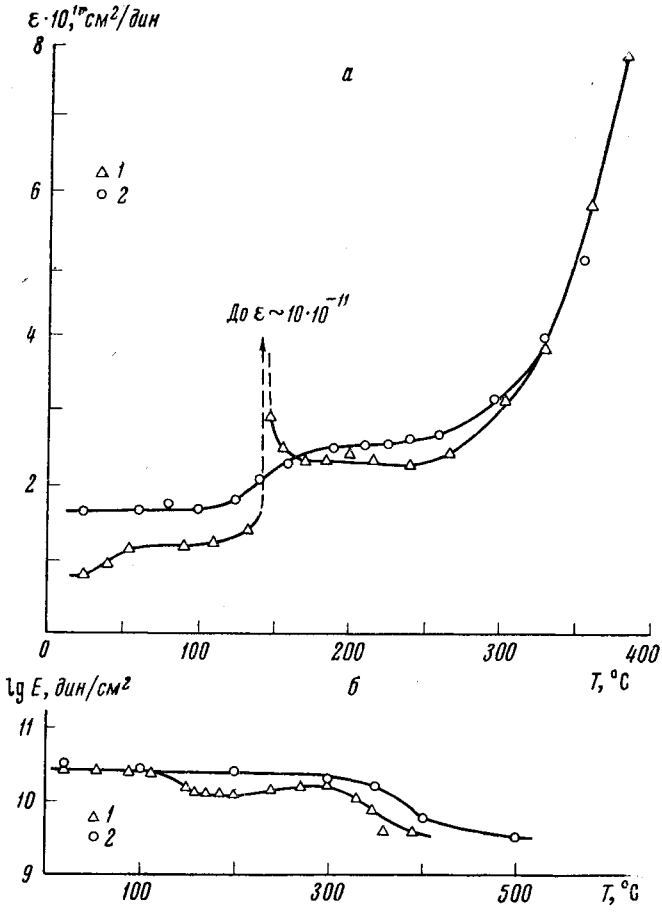


Рис. 2. *а* — Зависимость фотоупругой константы от температуры для полимера ПМ: *1* — полиамидокислотный образец, *2* — полиимидный образец; *б* — зависимость модуля упругости от температуры для полиамидокислоты (*1*) и полиимида (*2*) ПМ

коэффициента фотоупругости при низких температурах, убеждает также сопоставление этих величин для исследуемых полимеров, для полистирола, содержащего циклы в качестве боковых радикалов, и полиметилметакрилата — ациклического полимера; ПМ — $\varepsilon_{20}^{\circ} = +1{,}6 \cdot 10^{-11}$ *см²/дин*; ДФО — $\varepsilon_{20}^{\circ} = +1{,}2 \cdot 10^{-11}$ *см²/дин*; полистирол [4] — $\varepsilon_{20}^{\circ} = +9 \cdot 10^{-13}$ *см²/дин*; полиметилметакрилат [7] — $\varepsilon_{20}^{\circ} = +2 \cdot 10^{-13}$ *см²/дин*.

Для полиамидокислоты ПМ при ~145° наблюдается небольшой скачок коэффициента фотоупругости и модуля упругости (рис. 2).

Этот эффект можно связать с размягчением поликислоты, которая, однако, затормаживается идущей в процессе опытов реакцией имидизации. Последняя приводит к естественному уменьшению подвижности цепей за счет образования имидных внутримолекулярных циклов и, вероятно, межмолекулярных связей. Следы размягчения остаются на темпера-

турном ходе ε для полиимидного образца (подъем при 150—160°). В этой же области температур для полиимида наблюдается небольшой максимум диэлектрических потерь [3, 6]. Видимо, какая-то часть полимера существует в полиамидокислотной форме даже после прогрева при 400°.

При температурах больше 200° величины ε и E практически одинаковы для поликислотного и полиимидного образцов ПМ. Это можно объяснить тем, что, как показано в [5], процесс имидизации к 250° практически завершается, а каждый опыт по фотоупругости с полиамидокислотой был достаточно длительным.

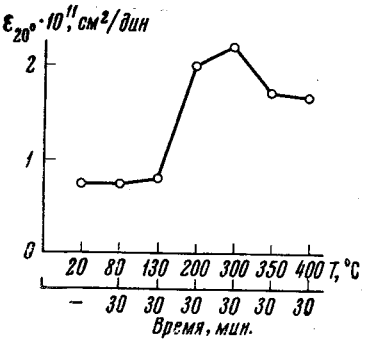


Рис. 3. Значения фотоупругой константы для полимера ПМ при 20° после завершения различных этапов термообработки

По оси абсцисс — температура и время термообработки

Рост ε и спад E при 300—350° свидетельствует о заметном увеличении подвижности полиимидных цепей в этом диапазоне температур. Явного перехода в высокоэластическое состояние, однако, не происходит. По абсолютным величинам модуля упругости в диапазоне 350—500° можно судить о том, что полиимид ПМ — сильно структурированный полимер.

Данные по зависимостям коэффициента ε и модуля упругости от температуры для полиимида ДФО (рис. 4) качественно подобны тому, что наблюдается обычно для линейных или слабосшитых полимеров, хотя и здесь есть свои особенности. Как и в случае ПМ, ε при низкой температуре для полиимида больше, чем для полиамидокислоты ($1{,}45 \cdot 10^{-11}$ против $0{,}8 \cdot 10^{-11}$ *см²/дин*). Размягчение полиамидокислоты ДФО, также «замазывающееся» имидизацией, наблюдается при ~140°. При 250° начинается переход из твердого в высокоэластическое состояние. Коэффициент ε * возрастает (оставаясь положительным) в сотни раз. Модуль упругости снижается до величин, характерных для мягких резин и каучуков (25—100 *кГ/см²*). На рис. 4 приведены данные нескольких последовательных циклов температурных измерений для одного и того же образца полиимида ДФО. Видно, что область размягчения постепенно расширяется, а температура размягчения повышается. Высокоэластический модуль упругости возрастает, фотоэластическая константа уменьшается. Наблюдается гистерезис этих характеристик при нагреве — охлаждении (ср. I и III циклы). Гистерезис наблюдается отчетливо только тогда, когда максимальная температура опыта больше 350°. Если эта температура не превышает 330—340°, то значения ε и E в области размягчения воспроизводятся прежними при неоднократном снижении и повышении температуры. Главной причиной гистерезиса ε и E можно считать процесс распада имидных циклов и образование межмолекулярной сетки. Другой мыслимый эффект — кристаллизация, которая также существенно сказывается на фотоэластичности [8] и модуле упругости, вряд ли имел место. Действительно, даже при 6-часовом прогреве ДФО при 350° не удалось заметить характерного для кристаллизации явления деполяризации света. Плотность полиимидного образца ДФО также не изменилась после всех описанных испытаний ($\rho_{20°} = 1{,}378$ *г/см³*, по флотационному методу).

Высокие значения фотоупругих постоянных у полиимидов позволяют предполагать, что эти материалы при известных условиях (тонкие слои и строгая фиксация режимов термообработки) можно использовать для решения технических задач методом фотоупругости.

---

* В области высокоэластического состояния ε можно именовать «коэффициентом фотоэластичности».

Оценка сегментной анизотропии

Как видно из изложенного выше, по данным о фотоупругости для ПМ трудно судить о строении этого полимера, возможно лишь установить эмпирическую зависимость между ε и степенью имидизации, что, однако, требует использования независимого метода определения последней.

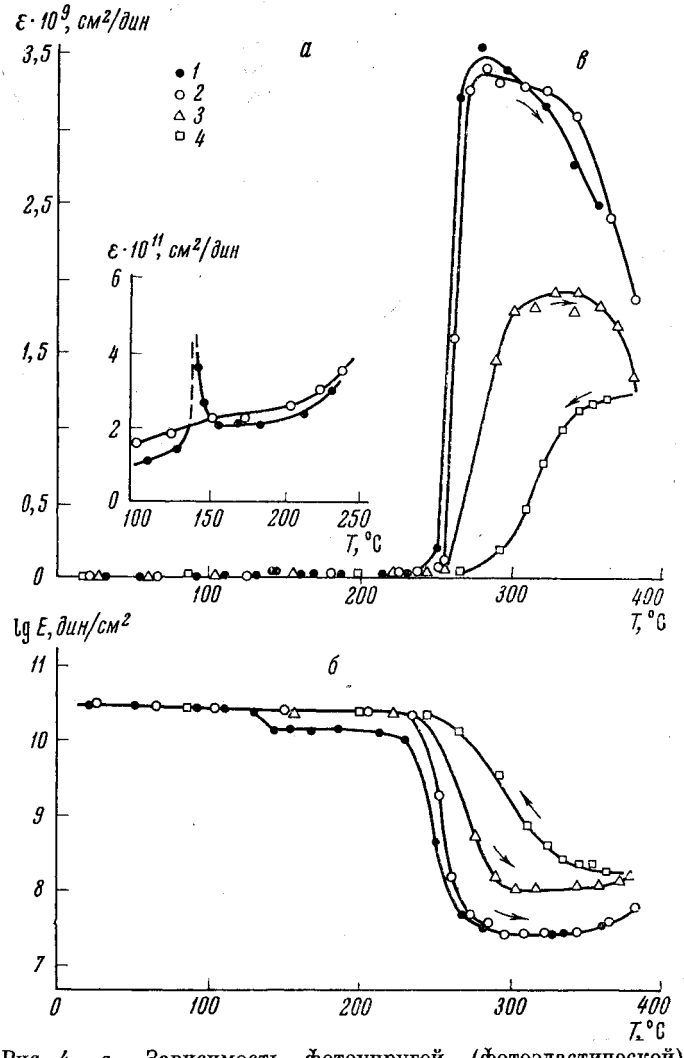


Рис. 4. *а* — Зависимость фотоупругой (фотоэластической) константы от температуры для полимера ДФО; *б* — то же для области 100—250° в увеличенном масштабе; *в* — зависимость модуля упругости от температуры:

1 — полиамидокислота, режим — последовательный подъем температуры, *2* — полиимид, I цикл, подъем температуры, *3* — полиимид, тот же образец, II цикл, подъем температуры, *4* — полиимид, тот же образец, III цикл, снижение температуры

Полиимид ДФО переходит в высокоэластическое состояние. В известном смысле это состояние неустойчиво, так как характеристики полимера при высоких температурах изменяются. Однако при умеренных температурах (до 340°) эти изменения невелики. Поэтому представляется возможным оценить для этого полимера анизотропию $(\alpha_1 - \alpha_2)$ сегмента цепи по формуле Куна — Грюна [9]:

$$\varepsilon = \frac{2\pi}{45kT} \frac{(n^2+2)^2}{n} (\alpha_1 - \alpha_2), \qquad (1)$$

где n — средний показатель преломления, T — абсолютная температура, ε — коэффициент фотоэластичности.

Показатель преломления определялся на пленках ДФО в иод-метилене с помощью рефрактометра Аббе и иммерсионным методом, $n_{изм} = 1{,}68$. Показатель, рассчитанный по аддитивной схеме [10], оказался равным $n_{расч} = 1{,}64$.

Оценка сегментной анизотропии ДФО

Циклы	T, °С	$\varepsilon \cdot 10^9$, $см^2/дин$	$\varepsilon T \cdot 10^6$, $см^2/дин$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25}$, $см^3$	$E \cdot 10^{-7}$, $дин/см^2$	$\frac{E}{T} \cdot 10^{-4}$, $дин/см^2$
I	259	1,60	0,85	610	14,5	27,0
	273	3,25	1,80	1290	—	—
	284	3,40	1,90	1360	2,90	5,20
	292	3,35	1,90	1360	2,60	4,60
	308	3,25	1,90	1360	2,70	4,65
	323	3,25	1,95	1390	2,70	4,55
	343	3,10	1,90	1360	2,75	4,50
	364	2,40	1,50	1070	3,50	5,50
II	290	1,45	0,80	570	16,0	28,0
	303	1,80	1,05	750	11,5	20,0
	316	1,80	1,05	750	11,0	18,5
	329	1,90	1,15	820	11,5	19,0
	344	1,90	1,15	820	11,0	18,0
	359	1,80	1,15	820	11,5	18,0
	371	1,70	1,10	790	12,5	10,5
	380	1,30	0,85	610	13,5	21,0

В таблице приводятся результаты оценок анизотропии для первых двух циклов опытов (рис. 4). Видно, что в обоих случаях имеется область температур, где в соответствии с (1) произведение εT постоянно. Сохраняется примерно постоянным и отношение E / T в соответствии с основной формулой кинетической теории упругости:

$$E = 3gNkT, \qquad (2)$$

где N — число цепей в 1 $см^3$, g — множитель, учитывающий особенности строения полимерной сетки.

Анизотропия сегментов $(\alpha_1 - \alpha_2)$ положительная и по абсолютной величине значительно больше, чем для полимеров с циклами в боковых радикалах (полистирол, $(\alpha_1 - \alpha_2)_{фэ} = -126 \cdot 10^{-25}$ $см^3$ [11]). Близкие по величинам $(\alpha_1 - \alpha_2)$ наблюдались только для производных целлюлозы [12].

Анизотропия сегмента по данным II цикла опытов на 40% меньше, чем I цикла. Это, как уже указывалось, может быть связано с распадом части имидных циклов и структурированием. Такого же порядка изменения анизотропии сегментов наблюдаются, однако, даже тогда, когда структурирование заведомо не связано с резким изменением строения цепи (например, вулканизация каучука [9]).

Пользуясь валентно-оптической аддитивной схемой и данными о поляризуемости связей [13, 14], были рассчитаны составляющие тензора поляризуемости для плоской жесткой модели мономерного звена ДФО *. Оказалось, что $a_1 = 621{,}1$; $a_2 = 571{,}2$; $a_3 = 248{,}4 \cdot 10^{-25}$ $см^3$: 1) направление, связывающее в мономерном звене крайние атомы кислорода, 2) перпендикулярное ему в плоскости звена, 3) перпендикулярное плоско-

* Данные по поляризуемости для С—О- и С—N-связей взяты из [14], для остальных связей — из [13]. Модель строилась по данным для кристаллических ароматических веществ [16]. Углы и длины связей в имидных циклах взяты по данным для изатина. Углы С—О—С определяли по условию максимального сближения соседних к связям С—О атомов водорода (оказалось, что угол С—О—С = 138°).

сти звена. Анизотропия мономерного звена равна

$$\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} = a_1 - \frac{a_2 + a_3}{2} = +211{,}3 \cdot 10^{-25}\ см^3.$$

Такой же результат получается, если за единицу цепи брать половину мономерного звена, которое, как видно по структурной формуле, состоит из двух оптически эквивалентных группировок (выделено пунктиром в химической формуле ДФО). Если допустить полную свободу вращения бензольных колец вокруг С—О- и С—N-связей, то $\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ снижается до $206 \cdot 10^{-25}\ см^3$. Сравнивая анизотропию мономерного звена с анизотропией сегмента (таблица), можно определить, что на один сегмент ДФО приходится от 4 до 6 мономерных звеньев (8—12 групп —О—). Это говорит о том, что гибкость цепей полиимида ДФО примерно такая же, как у цепей большинства алифатических полимеров [12].

Оценка густоты молекулярной сетки в ДФО по (2) менее законна, так как множитель g неизвестен. Если полагать $g = 1$, то концентрация цепей N получается равной $\sim 1—4 \cdot 10^{20}\ 1/см^3$. Такова же концентрация цепей в мягких резинах [9] и сшитых химическими сшивателями полистироле, метилметакрилате и других полимерах, обладающих в этом состоянии высокоэластической упругостью [15]. Законность оценок по (2) сомнительна еще и потому, что полиимид ДФО, в отличие от резин, при больших нагрузках переходит в вязкотекучее состояние. Это говорит о том, что сетка в нем лабильна, способна к перестройкам.

Выводы

1. Исследованы упругие и фотоупругие свойства в широком интервале температур полиамидокислот и полиимидов на основе диангидридов пиромеллитовой и дифенилоксидтетракарбоновой кислот и диаминодифенилового эфира.

2. Оценена сегментная анизотропия и гибкость молекулярных цепей полиимида на основе диангидрида дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и диаминодифенилового эфира.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
24 XII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Гусев, Э. Абдула-Заде, Химия и технол. полимеров, 1965, № 11, 93.
2. C. E. Sroog, A. L. Endrey, C. V. Abramo, C. E. Berr, W. M. Edwards, K. L. Oliver, J. Polymer Sci., **A3**, 1373, 1965.
3. М. М. Котон, Б. И. Яковлев, А. П. Рудаков, М. И. Бессонов, Т. С. Князева, Ф. С. Флоринский, Л. А. Лайус, Г. А. Толпарова, М. М. Кулева, Ж. прикл. химии, 38, 2728, 1965.
4. О. Н. Трапезникова, Ж. техн. физ., 22, 395, 1948.
5. А. П. Рудаков, М. И. Бессонов, М. М. Котон, Е. И. Покровский, Е. Ф. Федорова, Докл. АН СССР, 163, 1143, 1965.
6. L. Amborski, Industr. Engng. Chem. 2, 189, 1963.
7. В. Н. Цветков, Вестн. ЛГУ, 1947, № 1, 51.
8. О. В. Каллистов, Е. В. Корнеева, Высокомолек. соед., 2, 1056 1960.
9. Л. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд. иностр. лит., 1953.
10. S. Nase, J. Polymer Sci., **B2**, 1127, 1964.
11. В. Н. Цветков, И. А. Крым, Вестн. ЛГУ, 1956, № 16, 5.
12. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, Изд. «Наука», М., 1964.
13. М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, Изд. АН СССР, 1955, стр. 315.
14. М. Ф. Вукс, Оптика и спектроскопия, 2, 494, 1957.
15. A. Tobolski, D. Katz, M. Takahashi, R. Schafhauser, J. Polymer Sci., **A2**, 2749, 1964.

STUDY OF PHOTOELASTIC EFFECT IN POLYMERS

M. I. Bessonov

Summary

It have been described the results on temperature dependences of elasticity modulus and photoelastic coefficient of polyimides based an dianhydrides of pyromellic (PM) and diphenyloxidetetracarboxylic (DPO) acids and diaminodiphenyl ether. For DPO it has been estimated segmental optical anisotropy and number of monomeric units on each stabistical segment.