

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1976

УДК 541.64:539.3.535.3

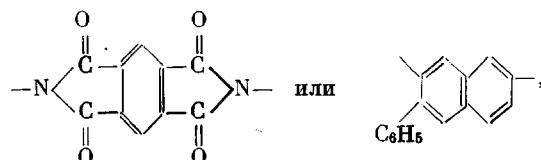
ОПТИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ ТЕПЛОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ

A. A. Аскадский, С. Н. Прозорова, Г. Л. Слонимский

Определены коэффициенты оптической чувствительности по напряжению C_o и показателей преломления n ряда полиарилатов, ароматических полиамидов, полизимидов и др. систем. Разработана расчетная схема для оценки C_o и n , исходя из химического строения повторяющегося звена полимера, и показано, что по оптической чувствительности ароматические системы существенно превосходят традиционные пластики.

В данной работе нами впервые изучены оптические свойства теплостойких ароматических систем, в основном кардовых полимеров. Кардовые полимеры представляют собой системы, которые содержат в повторяющемся звене основной цепи элемент, входящий также в состав боковой циклической группировки [1–7]. Кардовые ароматические полимеры – жесткоцепные теплостойкие системы, способные работать длительное время при высоких нагрузках и температурах. В результате этого исследования обнаруживается еще одна специфическая особенность данных систем – высокая оптическая чувствительность. Оказалось, что оптическая чувствительность данных систем на порядок выше оптической чувствительности всех изученных ранее полимеров. В табл. 1 приведены оптико-механические свойства исследованных полимеров, которые расположены в порядке убывания коэффициента оптической чувствительности по напряжению C_o *.

Известно, что на упругое механическое поведение стеклообразных полимеров, характеризуемое модулем упругости E и температурой стекловования T_c , могут влиять два фактора: жесткость цепей и энергия межмолекулярного взаимодействия. Если в состав полимера входят группировки типа



приводящие к увеличению скелетной и кинетической жесткости, то такие полимеры, как правило, имеют высокий модуль упругости.

Высокая оптическая чувствительность этих полимеров обусловлена их строением: наличием большого числа конденсированных ядер, характеризуемых значительной анизотропией поляризуемости. Соединения, насыщенные атомами азота, серы и ароматическими ядрами, как это следует из табл. 1, обладают наиболее высокими значениями C_o . Большое влияние на оптическую чувствительность оказывает также тип замещения арома-

* Все представленные в табл. 1 ароматические теплостойкие полимеры были любезно предоставлены для испытания В. В. Коршаком, С. В. Виноградовой, С. Н. Салазкиным, Я. С. Выгодским и Е. С. Кронгауз, которым авторы выражают свою благодарность.

Таблица 1

Оптико-механические свойства исследованных полимеров

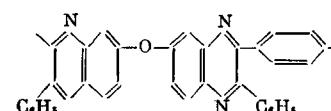
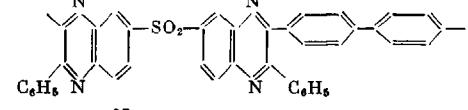
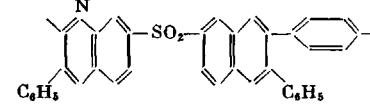
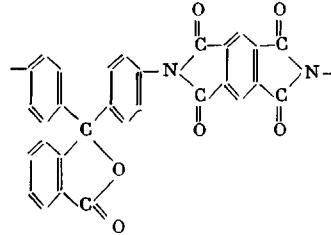
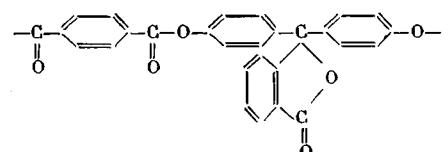
№ п/п	Повторяющееся звено	Т. размягч., °C	$E \cdot 10^{-4}$, кГ/см ²	C_σ , см ² /кГ		$N_A \Sigma \Delta V_i$, см ³ /моль
				найдено	вычислено	
1.		—	1,9	161,1	156,9	276,5
2.		—	1,4	152,0	142,8	334,1
3.		—	1,1	150,1	150,8	288,6
4.		515	3,1	111,2	110,7	245,1
5.		320	2,9	92,7	85,5	234,7

Таблица 1 (продолжение)

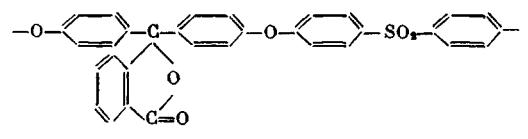
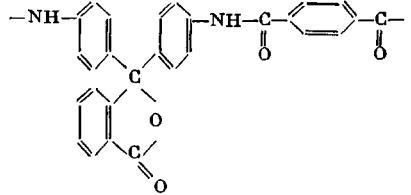
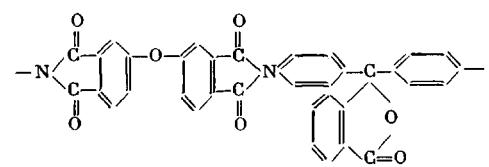
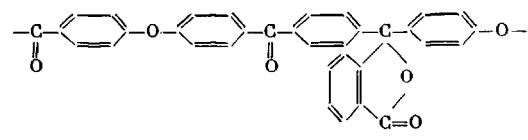
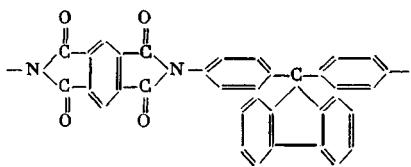
№ п/п	Повторяющееся звено	Т. размягч., °C	$E \cdot 10^{-4}$, кГ/см ²	C_σ , см ² /кГ		$N_A \Sigma \Delta V_i$, см ³ /моль
				найдено	вычислено	
6.		-	1,6	72,8	72,0	262,6
7.		-	1,2	90,4	87,0	237,7
8.		350	2,4	88,9	91,8	296
9.		320	2,45	88,4	94,0	285,4
10.		450	3,67	86,6	75,0	319,3

Таблица 1 (продолжение)

№ п/п	Повторяющееся звено	Т. размягч., °C	$E \cdot 10^{-4}$, кГ/см ²	C_σ , см ² /кГ		$N_A \sum \Delta V_i$, см ³ /молъ
				найдено	вычислено	
11.		350–400	4,3	82,5	82,1	335,4
12.		250–280	1,57	82,1	78,6	310,0
13.		—	1,26	77,4	84,0	266,4
14.		350–400	3,75	75,3	75,6	330,1

Таблица 1 (продолжение)

№ п/п	Повторяющееся звено	Т. размягч., °C	$E \cdot 10^{-4}$, кГ/см ²	$C_a, \text{см}^2/\text{нГ}$		$N_A \sum \Delta V_i, \text{см}^3/\text{моль}$
				найдено	вычислено	
15.		500	2,7	73	76,2	290,8
16.		450	3,5	67,2	63,6	355,7
17.		-	1,2	62,0	59,0	266,4
18.		-	1,3	61,5	51,0	277,3

Таблица 1 (продолжение)

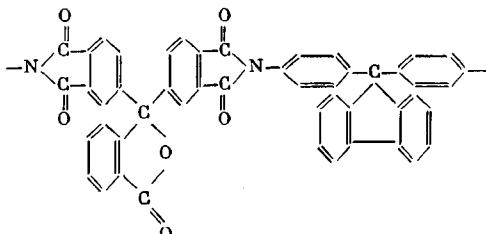
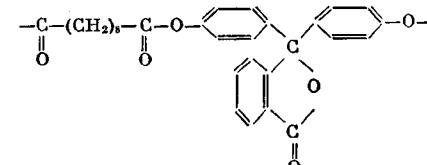
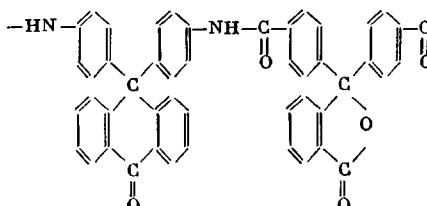
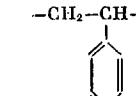
№ п/п	Повторяющееся звено	Т. размягч., °C	$E \cdot 10^{-4}$, кГ/см ²	C_α , см ² /кГ		$N_A \sum_i \Delta V_i$, см ³ /моль
				найдено	вычислено	
19.		520	1,9	56,2	63,6	384,2
20.		100	1,5	55,8	58,7	271,5
21.		—	1,4	53,0	60,0	387,6
22.		80–90	—	10,7	16,9	66,0

Таблица 1 (продолжение)

№ п/п	Повторяющееся звено	Т. размягч., °C	$E \cdot 10^{-4}$, кГ/см ²	C_σ , см ² /кГ		$N_A \sum \Delta V_i$, см ³ /моль
				найдено	вычислено	
23.		135	2,1	-3,3	-4,0	58,5
24.		-	3,5	-2,0	-9,6	76,6
25.		150	1,4	111,0	115,5	144,3
26.		-	-	45,7	21,5	76,2
27.		-	3,5	7,3	13,2	82,6

Таблица 1 (окончание)

№ п/п	Повторяющееся звено	Т. размягч., °C	$E \cdot 10^{-4}$, кГ/см ²	C_σ , см ² /кг*		$N_A \sum_i \Delta V_i$, см ³ /моль
				найдено	вычислено	
28.		—	2,6	22,9	15,3	74,4
29.		—	—	24,5	22,0	103,9
30.		—	—	22,4	20,0	104,6
31.		—	—	57,5	57,8	111,7

*
—* Значение C_σ дано в см²/кг·10⁷.

тических ядер в основной цепи. Так, полимер 13 (табл. 1), у которого заместитель находится в *пара*-положении, обладает более высокой оптической чувствительностью, чем полимер 17, у которого ароматический цикл в основной цепи замещен в *мета*-положении.

Наличие большого числа полярных групп приводит к снижению оптической чувствительности. Для данного ряда полимеров такая закономерность наблюдается в отношении С=О-группы. Обладая большой отрицательной анизотропией поляризуемости, она снижает общий положительный эффект. То, что С=О-группа является носителем отрицательного эффекта, отмечено в работе [8] и подтверждено нами при изучении оптико-механических свойств гидрохлорида каучука.

Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что между химическим строением полимеров и их оптико-механическими свойствами существует вполне определенная связь, которой мы попытались дать количественную оценку.

Значения оптического коэффициента по напряжению, приведенные в табл. 1, были определены нами при 25°. Зависимость коэффициента оптической чувствительности C_σ от температуры выражена слабо. Это позволило нам рассматривать полученные значения C_σ при 25° в первом приближении в виде констант полимерных тел, что особенно справедливо в случае жесткоцепных ароматических полимеров, имеющих достаточно большой температурный интервал стеклообразного состояния в области высоких температур.

При количественной оценке влияния химического строения повторяющегося звена полимеров на коэффициент оптической чувствительности нам удалось показать, что зависимость C_σ от параметров строения полимерной цепи может быть получена по аддитивной схеме, аналогичной примененной ранее в работе [9] для оценки температуры стеклования T_g . В результате обработки большого количества экспериментальных данных нами предложено соотношение, связывающее C_σ с параметрами химического строения повторяющегося звена полимера

$$C_\sigma = \frac{\sum C_i}{N_A \sum_i \Delta V_i} + \Pi, \quad (1)$$

где C_i – инкременты, характеризующие вклад каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия в коэффициент оптической чувствительности (табл. 2);

$\sum_i \Delta V_i$ – вандерваальсовый объем повторяющегося звена, складывающийся из

объемов всех атомов, входящих в это звено; N_A – число Авогадро; $\Pi = 0,3544 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{кГ}$ – универсальный параметр.

Таблица 2

Значения инкрементов C_i для различных атомов и типов межмолекулярного взаимодействия

Элемент или тип межмолекулярного взаимодействия	Условное обозначение	$C_i \cdot 10^4$	Элемент или тип межмолекулярного взаимодействия	Условное обозначение	$C_i \cdot 10^4$
С	C_C	-2,0492	Cl	C_{Cl}	-3,4760
H	C_H	-0,5227	S	C_S	-0,7900
О в основной цепи	C_{O_0}	3,1980	Диполь-дипольное взаимодействие *	C_d	-2,5120
О в боковой группе	C_{O_b}	-0,7568	Водородная связь	C_h	-6,2100
N в основной цепи	C_{N_0}	7,1750	Симметричность **	C_n	6,7910
N в боковой группе	C_{N_b}	4,3030			

* Инкремент C_d вводится для каждой полярной группы любой природы; если при одном и том же атome находятся две одинаковые полярные группы, то они учитываются как одна.

** Инкремент C_n вводится в том случае, если все ароматические ядра в основной цепи расположены относительно нее симметрично.

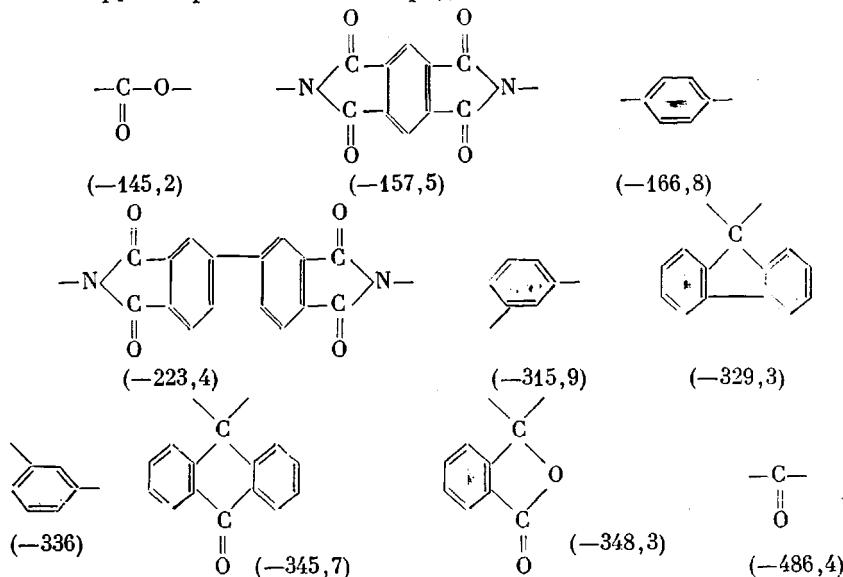
Для определения инкрементов C_i решали избыточную систему уравнений, составленную на основе уравнения (1) для полимеров, приведенных в табл. 1. Решение проводили на БЭСМ-3 по методу наименьших квадратов с использованием теории матриц*. Расчет показал, что для достаточно хорошей оценки влияния различных атомов на C_σ необходимо знать по крайней мере 11 инкрементов, которые приведены в табл. 2. Проверка, проведенная по уравнению (1), показала, что расчетные значения C_σ достаточно хорошо совпадают с экспериментальными (табл. 1). Отдельный расчет показал, что для бензольного кольца, находящегося в боковой цепи, $C_6 = -1,7 \cdot 10^{-4}$. Зная численные значения C_i (табл. 2), можно рассчитать C_σ для полимеров, в состав которых входят атомы, приведенные в табл. 2.

Приведем ход расчета для двух полимеров, имеющих один простое, а другой сложное строение. В качестве примеров можно взять ПС и ароматический полиимид на основе пиromеллитового диангидрида и анилинфталеина (полимер 4, табл. 1). В случае ПС $\sum_i C_i = 8C_c + 8C_h + C_6 = -22,275$.

В случае ароматического полиимида $\sum_i C_i = 30C_c + 14C_h + 6C_{o_0} + 2C_{o_6} + 2C_{N_0} + 3C_d + C_n = -59,73$.

Значения вандерваальсовых объемов (табл. 1) определяли по методике, изложенной в работах [10, 11].

На основании уравнения (1) можно также произвести количественную оценку вклада каждой группы в коэффициент оптической чувствительности. Этот вклад характеризуется значением $\sum_i C_i / N_A \sum_i \Delta V_i$, причем, поскольку это отношение отрицательно, то меньшему абсолютному значению $\sum_i C_i / N_A \sum_i \Delta V_i$ соответствует большее значение C_σ . По вкладу $\left(\sum_i C_i / N_A \sum_i \Delta V_i \right) \cdot 10^7$ в коэффициент оптической чувствительности отдельные группы располагаются в ряд



Таким образом, приведенная расчетная схема для определения коэффициента оптической чувствительности дает возможность оценить ожидаемую оптическую чувствительность полимера и имеет определенное значение для синтеза полимеров с заранее заданными свойствами.

* Расчет проведен В. Г. Дащевским, которому авторы выражают благодарность.

Таблица 3

Результаты расчета значений показателя преломления

Мономерное звено	$\rho_{\text{расч}}, \text{г/см}^3$	$n_{\text{эксп}}$	$n_{\text{расч}}$
	1,314	1,493	1,491
	1,346	1,552	1,553
	1,326	1,512	1,516

В заключение рассмотрим возможность расчета показателя преломления полимеров. Для этого воспользуемся известным уравнением Лорентц-Лоренца

$$\frac{(n^2-1)M}{(n^2+2)\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha = R, \quad (2)$$

где M — молекулярная масса, ρ — плотность, α — поляризуемость, зависящая от строения молекул, R — мольная рефракция, не зависящая от температуры. Отсюда

$$n^2 = \frac{1+2\rho R/M}{1-\rho R/M} \quad (3)$$

Таким образом, для определения показателя преломления необходимо вычислить значения ρ и R . Ранее было установлено, что коэффициент упаковки k аморфных полимеров самого разнообразного строения практически не зависит от химического строения повторяющегося звена, поэтому плотность может быть рассчитана по уравнению [10]

$$\rho = \frac{kM}{N_A \sum_i \Delta V_i} \quad (4)$$

Для монолитных блоков $k=0,685$, для пленок, полученных из раствора, $k=0,695$. Мольная рефракция может быть рассчитана на основании известного принципа аддитивности

$$R = \frac{1}{M} \sum_i m_i A_i r_i, \quad (5)$$

где A_i — атомная масса, r_i — удельная рефракция атомов, m_i — числа атомов i -го сорта в молекуле. Учитывая соотношение (4), уравнение Лорентц-Ло-

ренца для аморфных полимеров приобретает вид

$$\frac{(n^2-1) N_A \sum_i \Delta V_i}{(n^2+2) k} = R \quad (6)$$

Результаты расчета показателя преломления, полученные по уравнению (6), для некоторых пленочных образцов приведены в табл. 3, из которой видно, что расчетные данные хорошо согласуются с экспериментальными. Таким образом, основные оптические свойства аморфных полимерных тел могут быть оценены исходя из данных по химическому строению повторяющегося звена полимера.

В заключение отметим, что высокая оптическая чувствительность термостойких полимеров может иметь большое практическое значение при использовании их в качестве моделей при поляризационно-оптическом исследовании напряжений. Недостатки обычных полимерных материалов заключаются, с одной стороны, в отчетливо выраженных релаксационных процессах при механическом нагружении и с другой — в малой оптической чувствительности. Для того чтобы получить отчетливую картину распределения напряжений в конструкции, необходимо прилагать достаточно большие напряжения, которые нежелательны вследствие интенсивно развивающихся релаксационных процессов (ползучесть и релаксация напряжения). Наличие материалов, обладающих чрезвычайно высоким коэффициентом оптической чувствительности, позволяет применять их при сравнительно малых нагрузках, при которых релаксационные процессы слабо выражены и практически выполняется закон Гука.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11 VI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Салазкин, Диссертация, 1965.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 4, 339, 1962.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Полиарилаты, «Наука», 1964.
4. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», 1969.
5. В. В. Коршак, Химическое строение и температурные характеристики полимеров, «Наука», 1970.
6. А. А. Аскадский, Физико-химия полиарилатов, «Химия», 1968.
7. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Успехи химии, 42, 1225, 1973.
8. Н. М. Баженов, М. И. Быков, Л. А. Волкова, М. В. Волькенштейн, Физика твердого тела, 1, 1179, 1959.
9. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, Высокомолек. соед., A13, 1917, 1971.
10. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., A11, 494, 1969.
11. А. А. Аскадский, Деформация полимеров, «Химия», 1973.