

УДК 541.64:535.3

## МОРФОЛОГИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИИМИДОВ И ПОЛИЭФИРИМИДОВ

*A. B. Кенаров, A. B. Сидорович*

Изложены результаты микроскопического исследования структуры и оптических свойств некоторых полiamидокислот (ПАК), полизифирамидокислот (ПЭАК) и соответствующих им полииимидов (ПИ), полизифириимидов (ПЭИ). Обнаружено, что кристаллической структуре ПИ и ПЭИ, образующейся при повышенных температурах, предшествует достаточно совершенная (на оптическом масштабном уровне) структура исходных ПАК и ПЭАК (аморфная по рентгенографическим данным). Согласно валентно-оптической аддитивной схеме проведен расчет составляющих тензора поляризуемости мономерного звена ПАК и их ПИ. Показано, что коноскопические исследования позволяют контролировать процессы имидизации ПАК, ПЭАК, кристаллизации ПИ и ПЭИ, а также оценивать положение оси макромолекул (относительно поверхности пленки) и конфигурацию мономерного звена в процессе фазового превращения.

Кристаллизация полииимидов (ПИ) и полизифириимидов (ПЭИ) приводит к образованию высокоупорядоченных кристаллических структур. В неориентированных пленках наблюдается аксиальная или аксиально-плоскостная текстура с преимущественной ориентацией оси макромолекул параллельно поверхности пленки [1], а также эффект самоориентации макромолекул в области температур стеклования [2]. Самоориентация макромолекул, хорошая кристаллизуемость, образование аксиальной или аксиально-плоскостной текстур ПИ и ПЭИ, видимо, подготовлены укладкой макромолекул в аморфном состоянии в структуры с предкристаллизационным упорядочением.

В настоящей работе структура и оптические свойства неориентированных пленок ПИ и ПЭИ, а также соответствующих им полiamидокислот (ПАК) и полизифирамидокислот (ПЭАК) исследованы методом оптической микроскопии. Отметим, что имеющиеся в литературе сведения о закономерностях связи между химическим строением макроцепи, фазово-агрегатным состоянием и оптическими свойствами ПИ, ПЭИ, ПАК, ПЭАК крайне скучны. В одной из таких работ [3], в частности, были рассчитаны составляющие тензора поляризуемости для плоской модели мономерного звена полииимида ДФО.

Исследование оптических свойств полииимидов (ПМ, ПМР, ПМБ, ПМПФ), полизифириимидов (ПЭИ-II, ПЭИ-III, ПЭИ-IV, ПЭИ-V), а также соответствующих им ПАК, ПЭАК (табл. 1) проводили на образцах пленок толщиной 40–100  $\mu\text{м}$ . Образцы готовили отливкой 10–15%-ного раствора ПАК и ПЭАК соответствующих полимеров в ДМФ на плоское стекло и последующей сушкой в течение 1 суток при 40°. Наблюдения проводили в поляризационном микроскопе МИН-8 при скрещенных поляроидах в двух режимах – ортоскопическом и коноскопическом. Воздушный нагревательный столик микроскопа позволял проводить исследования при температурах до 300°.

Ортоскопическое изучение растворов ПЭАК показывает, что в начальный период сушки они оптически пусты. По мере сушки ПЭАК образуются оптически анизотропные структуры размером от нескольких микрометров до нескольких десятков микрометров (остаточная критическая концентрация растворителя не определялась). Полное затемнение (про-

светление) анизотропных структур происходит при различных углах поворота столика микроскопа.

Образцы ПАК имеют более мелкозернистую структуру, чем ПЭАК. Поворачивая столик микроскопа, можно заметить слабое изменение интенсивности поля наблюдения. Нагревание образцов приводит к значительному увеличению интенсивности проходящего света и окрашиванию анизотропных структур.

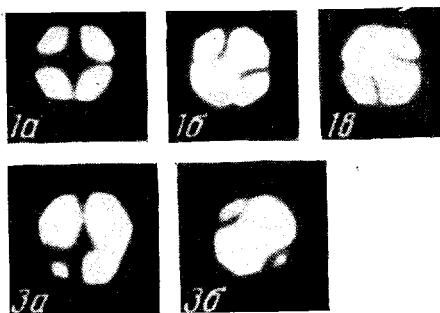


Рис. 1. Коноскопические фигуры ПАК при  $20^\circ$  и различных положениях столика микроскопа:  $a - 0$ ,  $b - 45$ ,  $c - 135^\circ$

Рис. 3. Коноскопические фигуры ПЭАК при  $90^\circ$  (а) и  $115^\circ$  (б)

Идентификация структур осуществлялась в коноскопическом режиме наблюдения согласно кристаллографической методике для неорганических монокристаллов [4]. Для ПЭАК и ПАК исследованных полимеров характерны коноскопические фигуры (рис. 1), соответствующие разрезу, перпендикулярному к острой биссектрисе отрицательного двухосного эллипсоида поляризуемости (рис. 2, а, б). Темный крест (рис. 1, а), ветви которого параллельны главным сечениям николей, при вращении столика микроскопа распадается на две гиперболы, уходящие в противоположные симметричные квадранты коноскопической фигуры

(рис. 1, б, в). При смене точки наблюдения образца темный крест может смениться гиперболами и при фиксированном столике микроскопа, причем, угол расхождения гипербол, пропорциональный углу  $2V$  между оптическими осями, может значительно меняться.

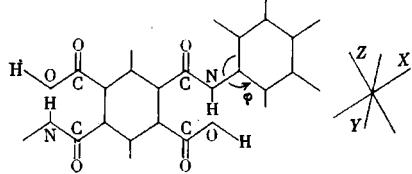
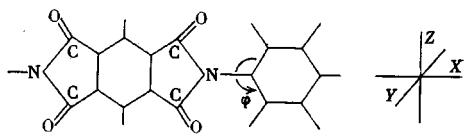
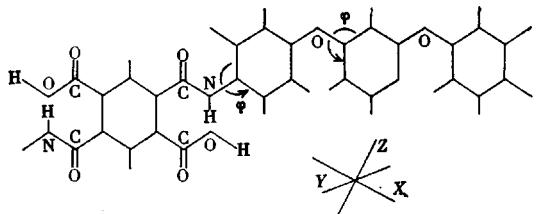
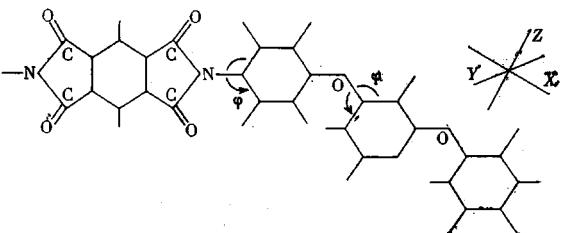
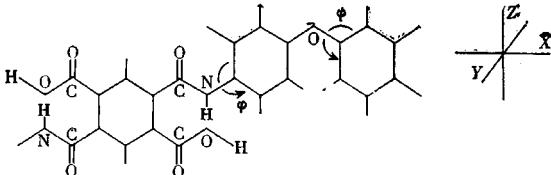
Температурные наблюдения коноскопических фигур (исходная фигура — темный крест) при неизменном положении образца и фиксированном столике микроскопа представлены на рис. 3 для ПЭИ-II, находящегося в двух состояниях — в виде ПЭАК и химически имидизованного аморфного ПЭИ-II. Подъем температуры образца ПЭАК до  $75^\circ$  практически не меняет коноскопической картины. При более высоких температурах происходят следующие изменения коноскопической фигуры: а) смещение центра креста к периферии поля наблюдения, б) крест сменяется расходящимися гиперболами (рис. 3, а и б соответственно). В терминах эллипсоида поляризуемости это означает: а) поворот эллипсоида, в результате которого острая биссектриса не совпадает с оптической осью микроскопа, б) разворот эллипсоида вокруг острой биссектрисы. С дальнейшим повышением температуры коноскопическая фигура принимает вид светлого пятна, сложно окрашенного в различные интерференционные цвета.

Коноскопические фигуры (крест или гиперболы) химически имидизованного ПЭИ-II устойчивы в широком интервале температур. При температурах выше  $200^\circ$  просветленные квадранты исходной коноскопической картины принимают цветную окраску, а затем коноскопическая фигура принимает вид темной балки, появляющейся в поле зрения поочередно в противоположных квадрантах при неизменном направлении вращения столика микроскопа. Такая коноскопическая фигура соответствует сечению, перпендикулярному оптической оси двухосного кристалла.

Коноскопические фигуры свидетельствуют о том, что оптически анизотропные структуры аморфных ПАК и ПЭАК имеют достаточно совершенное внутреннее строение. Различные углы полного затемнения (просветления), изменение коноскопической фигуры при смене точки наблюдения — следствие хаотического (в плоскости пленки) направления анизотропии соседних структурных образований. Характер коноскопиче-

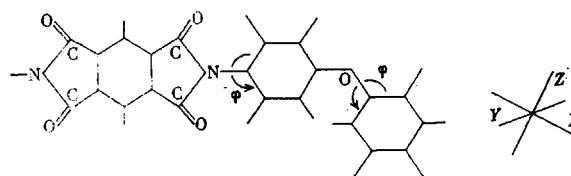
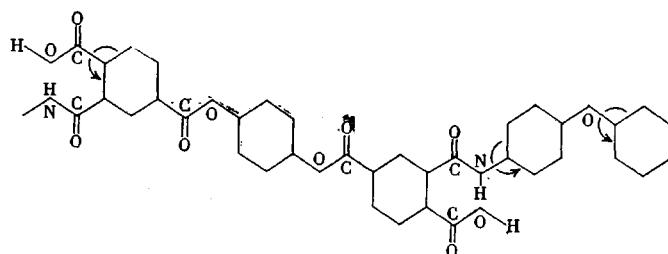
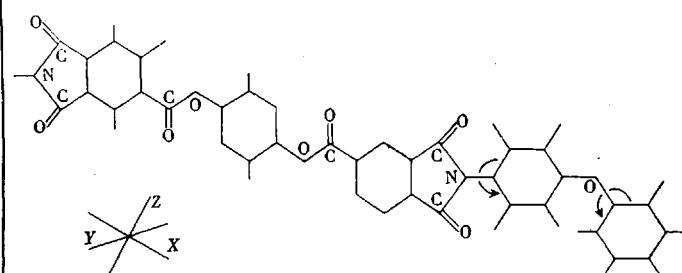
Таблица 1

## Химическая структура исследованных полимеров

Наименование полимера	Химическое строение
ПАК ПМПФ *	
ПМПФ *	
ПАК ПМР	
ПМР	
ПАК ПМ	

\* В отличие от ПАК ПМПФ и ПМПФ диаминная составляющая ПАК ПМБ и ПМБ содержит два фенильных ядра.

Таблица 1 (продолжение)

Наименование полимера	Химическое строение
ПМ	
ПЭАК-II **	
ПЭИ-II **	

\*\* Диаминная составляющая ПЭАК-III, ПЭАК-IV, ПЭАК-V и ПЭИ-III, ПЭИ-IV, ПЭИ-V содержит соответственно 3, 4, 5 фенильных ядер, соединенных посредством атома кислорода.

ских фигур позволяет отнести наблюдаемые образования к «квазикристаллам» (не обнаруживаемых рентгенографически) низших сингоний. Следовательно, здесь возможна оптическая индикатриса, имеющая геометрический образ в виде эллипсоида (поляризуемостей, показателей преломления) с тремя неравными осями (рис. 2, а). Поскольку структура пленок ПАК и ПЭАК рентгенографически не расшифрована, дальнейшая интерпретация оптических свойств предкристаллической и кристаллической структур дана нами с помощью эллипсоида поляризуемости мономерного звена исследованных полимеров. Качественное совпадение с экспериментом делает правомерной такую интерпретацию.

В табл. 2 приведены расчетные значения  $\alpha_x$ ,  $\alpha_y$ ,  $\alpha_z$  составляющих теплозора поляризуемости мономерного звена ряда полимеров, углов  $2V$  между оптическими осями, а также знаки эллипсоидов поляризуемости. Значения поляризуемостей были рассчитаны согласно валентно-оптической аддитивной схеме [5, 6]. Данные о поляризуемости связей и углах поворота составляющих мономерного звена взяты из работ [7–9]. Ввиду отсутствия сведений о конфигурации мономерного звена ПАК и ПЭАК, а также большинства соответствующих им ПИ и ПЭИ, эллипсоид поляризуемости рассчитан для двух моделей мономерного звена. Считая плоской

диангидридную составляющую, для одной модели принято, что диаминная и диангидридная составляющие находятся в одной плоскости ( $XZ$ ,  $\phi=0$ , табл. 1). Для другой модели плоскости диангидридной ( $XZ$ ) и диаминной ( $XY$ ) составляющих перпендикулярны ( $\phi=90^\circ$ ), что показано рентгенографически для элементарной решетки кристаллического ПМПФ. Координатные системы табл. 1 указывают, что  $X$  – ось макромолекулы,  $Y$  – направление, перпендикулярное  $X$  и плоскости диангидридной компоненты,  $Z$  находится в плоскости диангидридной компоненты перпендикулярно  $X$ .

Характер коноскопических фигур позволяет утверждать, что направление наблюдения (оптическая ось микроскопа), перпендикулярное по-

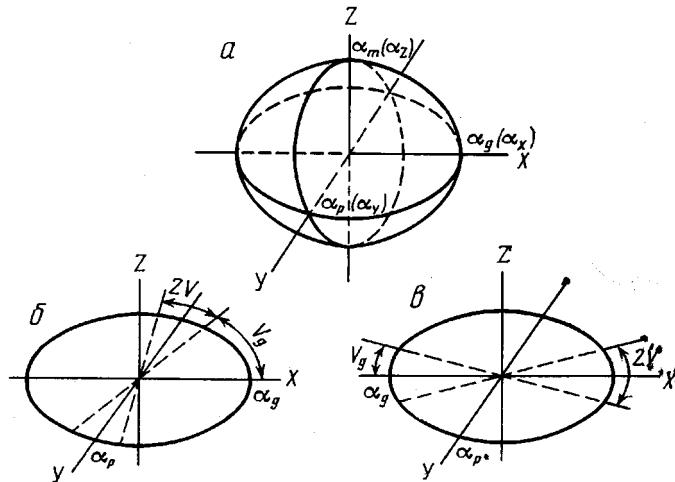


Рис. 2. Условные обозначения и оптические знаки эллипсоидов поляризуемости: *a* – двухосный эллипсоид поляризуемости ( $\alpha_g > \alpha_m > \alpha_p$  – полуоси эллипсоида); *b* – главное сечение ( $\alpha_p, \alpha_g$ ) эллипсоида отрицательного знака,  $V_g > 45^\circ$ , острая биссектриса  $\alpha_p$ ; *c* – главное сечение ( $\alpha_p, \alpha_g$ ) эллипсоида положительного знака,  $V_g < 45^\circ$ , острая биссектриса  $\alpha_g$

верхности образца, совпадает с меньшей полуосью  $\alpha_y$ , являющейся острой биссектрисой эллипсоидов с отрицательным знаком (рис. 2, *b*). Из этого следует, что макроцепь, параллельная оси  $X$ , направлена вдоль поверхности пленки.

Для моделей ( $\phi=90^\circ$ ) ПАК ПМБ и кристаллического ПМБ острой биссектрисой является  $\alpha_x$ , а эллипсоид имеет положительный оптический знак (рис. 2, *c*). В этих случаях ось макромолекулы должна быть ортогональна поверхности пленки, что, казалось бы, противоречит рентгеновским данным [1]. Однако необходимо учесть хаотическое расположение анизотропных структур и неизбежное, вследствие этого, усреднение эллипса с полуосами  $\alpha_x$ ,  $\alpha_z$  в круг. Оптический знак реальной квази- и кристаллической структуры будет отрицательным, поскольку анизотропия  $\alpha_y - (\alpha_x + \alpha_z)/2 < 0$ , а коноскопическая фигура соответствовать сечению, перпендикулярному острой в таком случае биссектрисе  $\alpha_y$ . Из полученных расчетных данных также следует, что в зависимости от угла  $\phi$  между диаминной и диангидридной составляющими может происходить инверсия знака эллипсоида поляризуемости плоской ( $\phi=0^\circ$ ) модели мономерного звена ПАК и кристаллического ПМБ. Решая неравенство [10]

$$\sin V_g = \sqrt{\frac{\alpha_z - \alpha_y}{\alpha_x - \alpha_y}} < 45^\circ, \quad (4)$$

Таблица 2

Составляющие тензора поляризуемости моделей мономерного звена полимеров

Наименование полимера	$\alpha \cdot 10^{28}, \text{см}^2$			Соотношение полуосей эллипсоида $\alpha_X : \alpha_Y : \alpha_Z$	Оптический знак эллипсоида	$2V$
	$\alpha_X$	$\alpha_Y$	$\alpha_Z$			
ПАК ПМПФ, $\phi=0^\circ$	382	173,6	387,2	2,2:1,0:2,3	—	$18^\circ 12'$
То же, $\phi=90^\circ$	382	231,2	327,6	1,65:1,0:1,42	—	$73^\circ 44'$
ПМПФ, имидизован, $\phi=0^\circ$	352,4	146,4	339,7	2,41:1,0:2,32	—	$29^\circ 0'$
То же, $\phi=90^\circ$	352,4	206,0	280,1	1,71:1,0:1,36	—	$89^\circ 26'$
ПАК ПМБ, $\phi=0^\circ$	505,8	225,3	498,5	5,25:1,0:2,22	—	$19^\circ 0'$
То же, $\phi=90^\circ$	505,8	344,5	379,3	1,47:1,0:1,1	+	$55^\circ 24'$
ПМБ, имидизован, $\phi=0^\circ$	476,2	223,5	451,0	2,4:1,0:2,275	—	$36^\circ 52'$
То же, $\phi=90^\circ$	476,2	317,3	331,8	1,5:1,0:1,045	+	$34^\circ 54'$

П р и м е ч а и е.  $\alpha_X$ ,  $\alpha_Y$ ,  $\alpha_Z$  — поляризуемости вдоль координатных осей X, Y, Z, указанных в табл. 1.

где  $V_g$  — угол между большей из полуосей (в данном случае  $\alpha_X$ ) и оптической осью эллипсоида относительно угла  $\phi$ , функцией которого являются  $\alpha_Y$ ,  $\alpha_Z$ , можно показать, что инверсия знака происходит при критическом угле  $\phi_{kp}=51^\circ 21'$ . Это указывает на возможность определения реальной конфигурации мономерного звена путем определения оптического знака и угла  $2V$ .

Смена креста гиперболами, наблюдаемая при вращении столика микроскопа, изменении точки наблюдения образца и повышении температуры, означает, что в результате вращения эллипсоида вокруг оси Y изменилось положение главного сечения относительно плоскости поляризации проходящего света. При этом ось X макроцепей остается параллельной поверхности пленки.

Для коноскопической фигуры (балка), соответствующей кристаллографическому сечению, перпендикулярному оптической оси, вращение эллипсоида поляризуемости плоской ( $\phi=0^\circ$ ) модели происходит вокруг оси X, для остальных случаев — вокруг оси Z. Соответственно этому ось X макромолекул остается параллельной поверхности пленки или будет наклонена к ней в пределах угла  $V$ .

Как видно из табл. 2, угол  $2V$ , который можно сопоставить с экспериментально наблюдаемым углом расхождения гипербол, значительно отличается для разных полимеров и моделей их мономерного звена. Следовательно, микроскопический метод исследования может быть широко использован для расшифровки внутренней структуры полимеров данного класса. Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию 28 VII 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адрюса, А. И. Артюхов, Ю. Г. Баклагина, Т. И. Борисова, М. М. Котон, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, Высокомолек. соед., A15, 153, 1973.
2. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 219, 1382, 1974.
3. М. И. Бессонов, Высокомолек. соед., A9, 206, 1967.
4. Н. М. Меланхолин, С. В. Грум-Гржимайло, Методы исследования оптических свойств кристаллов, Изд-во АН СССР, 1954.
5. K. G. Denbigh, Trans. Faraday Soc., 36, 963, 1940.
6. D. Kudy, J. Powers, R. Stein, J. Appl. Phys., 31, 1911, 1960.
7. М. Ф. Букс, Оптика и спектроскопия, 2, 494, 1957.
8. Ю. Г. Баклагина, И. С. Милевская, Н. В. Ефанова, А. В. Сидорович, В. А. Зубков, Высокомолек. соед., A18, 1235, 1976.
9. C. S. Petersen, Acta Chem. Scand., 23, 2389, 1969.
10. В. Б. Татарский, Кристаллооптика и иммерсионный метод, «Недра», 1965, стр. 64.