

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIX

1977

№ 7

УДК 541.64 : 539.199

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЛИИМИДЕ В БЛИЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ ЖИДКОГО ГЕЛИЯ

Перепечко И. И., Волошинов Е. Б.

Показано, что результаты измерения скорости ультразвука в полиииде на основе диангидрида дифенилоксидетракарбоновой кислоты и диаминодифенилового эфира вблизи 0° К позволяют сделать вывод о реориентационном движении фениленовых групп. Из акустических измерений рассчитаны динамический модуль Юнга, динамический модуль сдвига, динамический модуль всестороннего сжатия, коэффициенты Пуассона, а также дебаевская температура, удельные теплоемкости, коэффициенты теплового расширения, параметры Грюнайзена. Установлено, что динамические модули и теплофизические характеристики определяются особенностями химического строения исследованного полииимида.

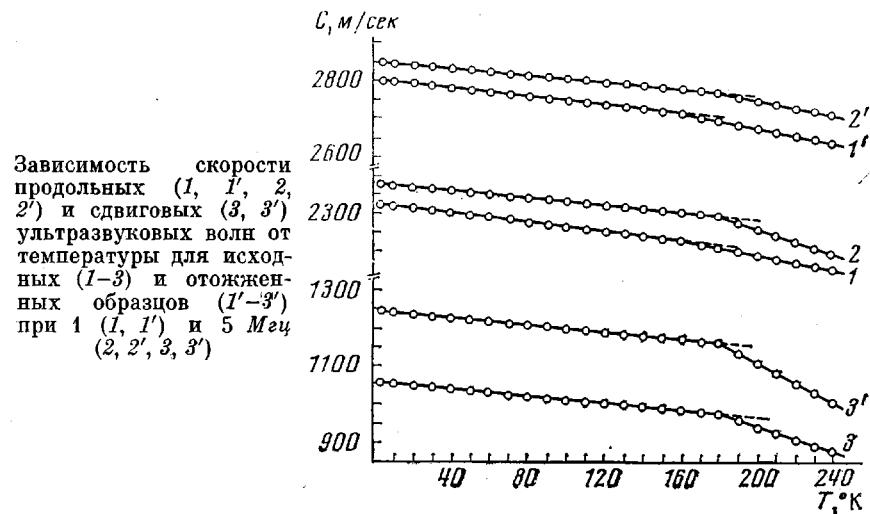
В последние годы полииимида находят все более широкое применение. Обычно они используются как термостойкие материалы в различных областях современной техники. Между тем химическое строение полииимидов таково, что можно ожидать, что они будут обладать хорошими эксплуатационными качествами и при очень низких температурах. В пользу такого предположения говорит тот факт, что в повторяющемся звене полииимидов, как правило, содержатся громоздкие группы, наличие которых при гелиевых температурах должно приводить к сохранению значительного свободного объема. В этом случае можно предполагать, что такие полимеры при очень низких температурах не будут слишком хрупкими, как многие гибкоцепные полимеры. Однако вязкоупругое поведение полииимидов и молекулярная подвижность, ответственная за это поведение, при гелиевых температурах практически не изучались.

В связи с этим нами была предпринята попытка изучить основные параметры, характеризующие вязкоупругое поведение полииимидов, путем измерения скорости продольных и поперечных ультразвуковых волн в широком интервале температур, начиная от комнатной и вплоть до температуры жидкого гелия ($4,2^{\circ}$ К).

Экспериментальная установка, криостат, аппаратура и метод измерения скорости ультразвука были описаны ранее [1, 2]. Относительная погрешность измерения скорости ультразвука составляла примерно 1%. Температура измерялась термопарой медь-константан с точностью $0,2^{\circ}$ К. Относительная погрешность регулирования температуры исследуемого образца составляла $0,1^{\circ}$ К. В качестве объекта исследования был выбран типичный представитель класса полииимидов — полииимид на основе диангидрида дифенилоксидетракарбоновой кислоты и диаминодифенилового эфира (ДФО). Образцы представляли собой плоскопараллельные диски диаметром 20 и толщиной 3 мм. Были исследованы два типа образцов: исходный полииимид, имевший плотность $\rho=1,392 \text{ г}/\text{см}^3$ и отожженный при температуре 382° ($\rho=1,401 \text{ г}/\text{см}^3$). Скорость продольных и поперечных ультразвуковых волн измеряли на частотах 1 и 5 Мгц.

Результаты измерений приведены на рисунке, из которого видно, что в каждом из образцов скорость ультразвука линейно зависит от температуры и лишь в одной точке изменяется скачком температурный коэффициент $|\Delta C/\Delta T|$. Такое изменение температурного коэффициента скорости ультразвука при измерениях на частоте 5 Мгц наблюдалось нами

во всех образцах при температуре 180°К как на продольных, так и на сдвиговых волнах. Известно [1], что изменение температурного коэффициента скорости ультразвука характеризует один из возможных температурных переходов в полимерах и связан обычно с изменением молекулярного движения. Оказалось, что с повышением частоты ультразвуковых колебаний этот температурный переход смещается в сторону высоких температур. Например, при измерениях на частоте 1 Мгц этот температурный переход во всех образцах наблюдается при 160°К, а при измерениях на 5 Мгц при 180°К. Этот факт позволяет утверждать, что данный температурный переход связан с релаксационным процессом,



обусловленным «размораживанием» какого-либо вида молекулярного движения. Пользуясь результатами измерений, проведенными на двух частотах, мы по формуле

$$U = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{\omega_1}{\omega_2}}{T_1 - T_2},$$

где ω_1 и ω_2 — частоты ультразвука, T_1 и T_2 — температуры переходов, измеренных на этих частотах, R — универсальная газовая постоянная, рассчитали величину энергии U соответствующего релаксационного процесса, которая оказалась равной 4,6 ккал/моль. Анализ химического строения данного полимера показывает, что наиболее вероятным видом молекулярного движения, которое «размораживается» при 180°К, является заторможенное вращение фениленовых групп в цепи полииамида ДФО. Заметим, что положение этого перехода на шкале температур хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными в работе [3]. Известно, что температура этого перехода зависит от плотности и степени кристалличности полииамида, увеличиваясь при возрастании этих параметров. Так как в работе [3] исследовали образцы полииамида более высокой плотности, то не удивительно, что температура перехода, измеренная на ультразвуковых частотах, в нашем случае оказалась близкой к температуре перехода, обнаруженной при измерениях на низких частотах. Несколько неожиданным оказалось то, что энергия активации релаксационного процесса, соответствующая этому температурному переходу, оказалась вдвое меньше, чем в случае низкочастотных измерений [3]. Возможно, это связано с тем, что при низких температурах разрешающая способность низкочастотных методов невелика, что может приводить к наложению нескольких релаксационных процессов. Таким образом, полу-

ченные нами значения энергии активации представляются нам наиболее оправданными.

Весьма интересен тот факт, что ниже 180° К скорость ультразвука в полиимиде ДФО продолжает возрастать при понижении температуры и при 0° К стремится к значениям, равным 2385 и 1065 м/сек соответственно для продольных и сдвиговых волн ($f=5 \text{ МГц}$) в исходном образце. Интересно, что при этом, вплоть до 4,2° К, сохраняется дисперсия (частотная зависимость) скорости ультразвука, причем величина дисперсии уменьшается с понижением температуры. Это убедительно указывает на то, что и при столь низких температурах в полиимиде ДФО сохраняется релаксационный процесс термоактивационного типа (на что указывает уменьшение величины дисперсии скорости ультразвука при понижении температуры). Ответственным за этот процесс является реориентационное движение (небольшие крутильные колебания возле положения равновесия) фениленовых групп в цепи полиимида. Не исключено, что если бы удалось провести измерения на более высоких, гиперзвуковых частотах, то этот релаксационный процесс оказался бы «вымороженным».

Неожиданным оказался тот факт, что скорость ультразвука в полиимиде ДФО при температуре, стремящейся к 0° К, очень низка. Например, в исходном образце полиимида при 4,2° К скорость продольных ультразвуковых волн ($f=5 \text{ МГц}$) составляет 2390, а поперечных 1030 м/сек. Для сравнения можно отметить, что соответствующие скорости ультразвуковых волн в полиэтилене высокого давления составляют 3740 и 2015 м/сек, в поликапроамиде 3470 и 1610 м/сек, в полизлоксида ЭД-5 3360 и 1630 м/сек. Чрезвычайно низкие значения скорости ультразвука при гелиевых температурах в исследуемом полимере указывают на то, что этот полимер и при столь низких температурах, по-видимому, способен испытывать деформацию без хрупкого разрушения. Оказалось, что такое предположение хорошо согласуется с экспериментальными данными работы [4], в которой приведены результаты измерений механических характеристик ряда полимеров (при 4,2° К), в том числе и полиимида. Соголова и Демина [4] обнаружили, что полимеры, содержащие в главной цепи ароматические циклы, обладают более высокой разрывной деформацией (от 2,5 до 6,6%) по сравнению с другими изученными полимерами (от 0,5 до 2,3%). Очень сильное влияние на величину скорости ультразвука при температуре, стремящейся к 0° К, оказывает на полиимид ДФО термическая обработка. Отжиг этого полимера при температуре 382° С, который лишь незначительно изменяет плотность полиимида ρ (от 1,392 до 1,401 г/см³) приводит к возрастанию скорости ультразвука при $T=4,2^{\circ}\text{K}$ на 450 м/сек (рисунок). Можно ожидать, что при таком отжиге происходит кристаллизация, сопровождающаяся более плотной упаковкой цепей полиимида, что и приводит к существенному возрастанию скорости ультразвука. Еще более сильно в результате отжига изменились величины основных модулей упругости в полиимиде ДФО, рассчитанных на основе акустических измерений. Такие важные параметры, характеризующие вязкоупругое поведение, как динамический модуль Юнга E' , динамический модуль сдвига G' , динамический модуль всестороннего сжатия K_s' и динамический коэффициент Пуассона σ' были рассчитаны по известным формулам [1] на основе экспериментально полученных значений скорости продольных и поперечных ультразвуковых волн. Если в исходном полиимиде ДФО при 4,2° К $E'=4,1 \cdot 10^{10} \text{ дин}/\text{см}^2$, то в отожженном полимере $E'=6,1 \cdot 10^{10} \text{ дин}/\text{см}^2$. При этих же условиях в исходном образце полиимида $G'=1,48 \cdot 10^{10} \text{ дин}/\text{см}^2$, $K_s'=5,98 \cdot 10^{10} \text{ дин}/\text{см}^2$, а в отожженном образце $G'=2,2 \cdot 10^{10} \text{ дин}/\text{см}^2$, а $K_s'=8,4 \cdot 10^{10} \text{ дин}/\text{см}^2$. Таким образом, даже незначительные изменения плотности в результате отжига приводят к изменению всех модулей упругости в 1,5 раза. Обращает на себя внимание следующая закономерность: при повышении температуры от 4,2 до 240° К наиболее сильно величины

G' и E' изменяются у отожженного образца, например величина динамического модуля Юнга E' изменяется при этом от $6,1 \cdot 10^{10}$ до $4,7 \cdot 10^{10}$ дин/ см^2 , в то время как у исходного полиимида величина E' при этом изменяется от $4 \cdot 10^{10}$ до $3,4 \cdot 10^{10}$ дин/ см^2 . Заметим, что полиимид ДФО имеет при низких температурах сравнительно невысокие значения модулей упругости по сравнению с другими полимерами. Так, полизтилен при $4,2^\circ\text{K}$ имеет $E'=10,8 \cdot 10^{10}$, поликарбонат — $8 \cdot 10^{10}$, эпоксидная смола ЭД-5 — $8,6 \cdot 10^{10}$ дин/ см^2 .

Ранее было установлено [5], что существует корреляция между величиной коэффициента Пуассона, измеренного при низких температурах, и свободным объемом полимера. Учитывая химическое строение полиимида ДФО, который содержит громоздкие атомные группы, можно предполагать, что этот полимер при низких температурах должен сохранять большой свободный объем. В этом случае можно было ожидать, что этот полимер должен иметь при температуре, стремящейся к 0°K , большую величину коэффициента Пуассона [5]. Расчет значений коэффициента Пуассона производили по формуле

$$\sigma' = \frac{(C_l/C_s)^2 - 2}{2(C_l/C_s)^2 - 2}$$

где C_l — скорость продольных ультразвуковых волн, C_s — скорость сдвиговых ультразвуковых волн. Рассчитанные на основе акустических измерений значения σ' подтверждают это предположение. В исходном полиимиде при $4,2^\circ\text{K}$ $\sigma'=0,39$, в отожженном образце, в котором свободный объем должен уменьшиться в результате кристаллизации, σ' при этой же температуре равен 0,38. Интересно, что в интервале температур $4,2$ – 240°K коэффициент Пуассона у исходного полиимида практически не изменяется, а у отожженного образца σ' возрастает от 0,38 до 0,4. Такое небольшое изменение коэффициента Пуассона указывает на то, что в этом температурном интервале очень незначительно изменяется (или практически не меняется) свободный объем полимера. Этот факт свидетельствует о том, что в данном интервале температур могут «размораживаться» лишь такие виды молекулярного движения, возникновение которых требует крайне незначительного изменения свободного объема. Для сравнения заметим, что при изменении температуры поликарбоната от $4,2$ до 240°K его коэффициент Пуассона меняется от 0,36 до 0,41.

Важным параметром, определяющим тепловые свойства полимеров, является характеристическая температура Дебая, которая может быть выражена соотношением

$$\theta_D = \frac{h\nu_{\max}}{k}$$

где h — постоянная Планка, k — постоянная Больцмана, ν_{\max} — максимальная частота колебаний твердого тела, рассматриваемого как упругий континуум. Следует отметить, что для полимеров сведения о дебаевских температурах немногочисленны. Это связано с тем, что θ_D полимеров, как правило, определяется в результате прямых калориметрических измерений, которые очень трудоемки. Этих трудностей можно избежать, используя акустические методы исследования [1], с помощью которых рассчитываются многие теплофизические константы, в том числе и температура Дебая. Дебаевскую температуру изотропного поликристаллического твердого тела можно рассчитывать, используя следующую формулу [6]:

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left(\frac{3P}{4\pi} \frac{N}{M} \sigma \right)^{1/3} \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{C_s^3} + \frac{1}{C_l^3} \right) \right]^{-1/3}, \quad (1)$$

где N — число Авогадро, P — число атомов в молекуле, M — молекулярная масса вещества. Величина $\left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{C_s^3} + \frac{1}{C_l^3} \right) \right]^{-1/3} = C_m$ называется средней

скоростью звука. Таким образом, имеющиеся данные по скорости распространения продольных C_l и сдвиговых C_s волн в исследуемом полимере могут быть использованы для расчета дебаевской температуры в полиииде ДФО. В выражение (1) входят значения молекулярной массы вещества M и числа атомов в молекуле P , определение которых для полимеров затруднительно. Задача упрощается, если исходить из следующих соображений [1]. Пусть среднее число повторяющихся элементов цепи в одной макромолекуле будет n , а молекулярная масса одного такого элемента M_0 , тогда молекулярную массу полимера M можно определить как $M=M_0n$. Аналогично $P=P_0n$, где P_0 – число атомов в повторяющемся элементе цепи. В этом случае $M/P=M_0/P_0$. Если известна структурная формула полимера, то нахождение величин P_0 и M_0 не вызывает затруднений.

Соотношение (1) было использовано нами для расчета дебаевской температуры в полиииде ДФО. Оказалось, что величина θ_d в температурном интервале 4,2–240° К меняется на 10%. В этом отношении исследуемый полимер ведет себя как низкомолекулярные вещества, так как высокомолекулярным веществам, как правило, соответствует значительное изменение параметра θ_d от температуры (например, у капрона параметр θ_d при изменении температуры от 4,2 до 240° К меняется в 1,4 раза [2]). Следует также отметить, что температура Дебая у отожженного образца несколько выше, чем у исходного. Так, при 4,2° К у исходного образца $\theta_d=163$ ° К, при 240° К – 147° К, а у отожженного образца при 4,2° К $\theta_d=199$ ° К, при 240° К – 173° К. Интересно, что абсолютная величина θ_d у полииида ДФО меньше, чем у других полимеров. Так, у исходного образца полииида при 4,2° К $\theta_d=163$ ° К, в то время как при тех же условиях у капрона $\theta_d=265$ ° К, у ПВХ – 203° К, у полистирола – 227° К. Это указывает на то, что при температуре, стремящейся к 0° К, удельная теплоемкость полииида ДФО должна быть больше, чем у перечисленных выше полимеров.

Используя значения дебаевской температуры, можно рассчитать теплоемкость C_v вблизи 0° К по формуле Дебая

$$C_v = \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\theta_d} \right)^3, \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная. В ряде работ [7, 8] было установлено, что, начиная от 20–30° К и вплоть до комнатных температур, теплоемкость возрастает по линейному закону $C \sim T$. Поэтому, опираясь на значения температуры Дебая, по известным формулам [7] могут быть рассчитаны значения удельной теплоемкости. Для таких расчетов можно использовать, например, теорию Тарасова [8].

Основываясь на экспериментальных данных по скорости продольных и сдвиговых ультразвуковых волн, можно рассчитать модули упругости полииида ДФО. Это позволяет, воспользовавшись соотношением Баркера [9], рассчитать температурную зависимость коэффициента линейного расширения α . Баркер установил приближенную зависимость между параметром α и модулем Юнга E'

$$E' \alpha^2 = 150 \text{ эрг/см}^3 \cdot \text{град}^2$$

Оказалось, что коэффициент линейного расширения α в интервале температур 4,2–240° К имеет более низкие значения у образца с большей плотностью. Так, при 20° К у исходного образца $\alpha=6,1 \cdot 10^{-5}$, а у отожженного – $5 \cdot 10^{-5}$ град $^{-1}$. С повышением температуры до 240° К $\alpha_{\text{исх}}=6,7 \cdot 10^{-5}$ град $^{-1}$, а $\alpha_{\text{отж}}=5,7 \cdot 10^{-5}$ град $^{-1}$. Следует отметить, что полииид ДФО имеет довольно большое (по абсолютной величине) значение коэффициента линейного расширения. Так, при 20° К у капрона $\alpha=4,3 \cdot 10^{-5}$, у ПВХ – $4,6 \cdot 10^{-5}$, у полистирола – $5,1 \cdot 10^{-5}$ град $^{-1}$.

Одной из величин, описывающих тепловые свойства полимеров, является параметр Грюнайзена γ , который характеризует потенциал межмолекулярного взаимодействия. Для полимеров с жесткими цепями и вандерваальсовым взаимодействием между ними можно записать: $\gamma = m + n + 2/4$, где m и n — показатели степени в потенциале взаимодействия. Для изотропно-упругой среды параметр Грюнайзена определяется либо из данных по скорости продольных и поперечных волн при различных давлениях: $\gamma = -\partial \ln \theta_d / \partial \ln V$, либо через коэффициент линейного расширения по уравнению состояния твердых тел

$$\gamma = \frac{3\alpha K_s'}{\rho C_p}, \quad (3)$$

где C_p — удельная теплоемкость, K_s' — динамический модуль всестороннего сжатия. Воспользовавшись формулой (3), мы рассчитали параметр Грюнайзена при разных температурах. Значение теплоемкости, входящее в выражение (3), было рассчитано нами по формуле, предложенной Тарасовым, для случая невзаимодействующих цепей. При 240° К значения γ у исходного и отожженного образцов равны 4,6 и 7,3 соответственно. Это не удивительно, так как отожженный образец имеет более плотную упаковку. Таким образом, у более закристаллизованного образца параметр Грюнайзена выше.

Авторы выражают благодарность В. И. Участкину за образцы, предоставленные для исследования.

Московский областной педагогический
институт им. Н. К. Крупской

Поступила в редакцию
10 XII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973.
2. И. И. Перепечко, П. Д. Голубь, Высокомолек. соед., А16, 275, 1974.
3. И. И. Перепечко, А. Мирзакаримов, В. В. Родионов, В. Д. Воробьев, Высокомолек. соед., А16, 1648, 1974.
4. Т. И. Соголова, М. И. Демина, Механика полимеров, 1975, 771.
5. В. Е. Сорокин, И. И. Перепечко, Механика полимеров, 1974, 18.
6. Дж. Алерс, Физическая акустика, под ред. У. Мэзона, т. 3, ч. Б, «Мир», 1968.
7. Б. Вундерлих, Г. Баур, Теплоемкость линейных полимеров, «Мир», 1972.
8. В. В. Тарасов, Ж. физ. химии, 24, 111, 1950.
9. R. E. Barker, J. Appl. Phys., 38, 4234, 1967.