

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1978

УДК 541.64 : 536.58

## О ТЕМПЕРАТУРАХ ПЕРЕХОДОВ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ И ФИЗИЧЕСКИХ ОСНОВАХ ИХ ХИМИЧЕСКОЙ КЛАССИФИКАЦИИ

Бессонов М. И., Кузнецов Н. П., Котон М. М.

Расчетом и экспериментально определены температуры плавления  $T_{\text{пл}}$  четырех основных типов ароматических полииimidов, в том числе тех, которые плавятся значительно выше температур разложения. Наибольшими  $T_{\text{пл}}$  (до 1000° С) обладают полииimidы со стержневидными макромолекулами. Проведен теоретический анализ  $T_{\text{пл}}$  разных типов полииimidов. Показано, что  $T_{\text{пл}}$  определяется энтропией плавления, главную роль в которой играют члены, связанные с движением циклов. Предполагается, что это распространяется и на другие термодинамические функции и свойства полииimidов и других циклоцепных полимеров.

Предложенная ранее [1, 2] классификация ароматических полииimidов по химическому строению основана на учете: а) наличия и б) места расположения «шарнирных» атомов и связей, вокруг которых возможно внутреннее вращение с изменением конформации цепи. Согласно этой классификации, полииimidы делятся на четыре группы: в группе А цепи вовсе не имеют «шарниров», в группах Б и В «шарниры» имеются только в одной (ангидридной или аминной) компоненте звена, в группе Г они есть в обеих частях звена. Физическим основанием классификации являются среди других признаков резкие различия полииimidов разных групп по способности размягчаться и плавиться. Четкие переходы обоих типов наблюдались только для группы Г. Для полииimidов группы В они выражены слабо. Для полииimidов групп Б и А наличие переходов не было установлено. С чем это связано — с принципиальным отсутствием температур стеклования  $T_c$  и плавления  $T_{\text{пл}}$  или с экспериментальными трудностями — оставалось неясным.

Многими авторами [3, 4] показано, что  $T_c$  и  $T_{\text{пл}}$  могут быть рассчитаны по эмпирическим формулам, содержащим универсальные вклады в  $T_c$  и  $T_{\text{пл}}$  типичных атомов, групп и связей. В [3] продемонстрирована их применимость для циклоцепных полимеров. Такие расчеты особенно эффективны для оценок температур переходов еще несинтезированных полимеров, в случаях, когда есть экспериментальные затруднения при их определении, и для других задач [3].

Представлялось интересным рассчитать температуры переходов для полииimidов групп А—В и показать, являются ли они физически реальными величинами. Ответ на этот вопрос был бы важен для понимания физических основ классификации полииimidов.

Мы использовали универсальную формулу Аскадского — Слонимского

$$\lg T_c = \frac{\sum n_i K_i^*}{N_A \sum \Delta V_i} + A, \quad (1)$$

в которой  $K_i^*$  — инкременты атомов и взаимодействий  $i$ -го сорта,  $n$  — их число на одно звено,  $\sum \Delta V_i$  — суммарный вандерваальсов объем атомов звена,  $A=1,435$ . Величины  $K_i^*$  и  $\Delta V_i$  табулированы в [3, 5]. Для полииimidов группы Г и некоторых из исследованных их производных (поли-

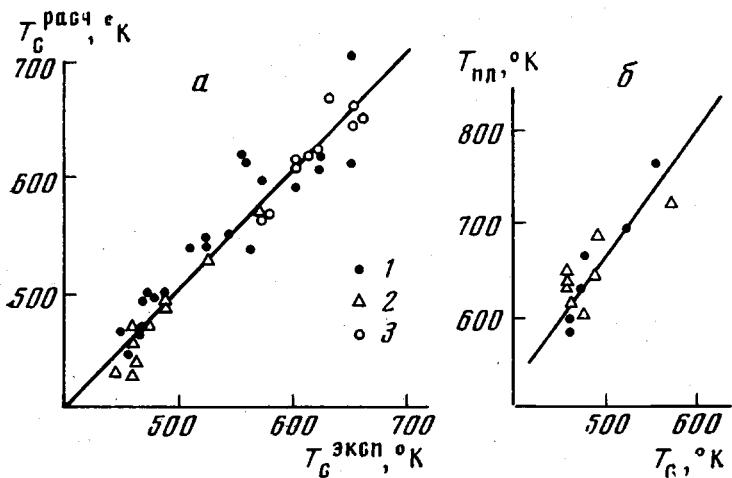


Рис. 1. Температуры переходов ароматических полиимидов и их производных:

а — сопоставление экспериментальных и рассчитанных величин  $T_c$  (угол между прямой и осью абсцисс равен  $45^\circ$ ); б — зависимость температуры плавления от температуры стеклования; прямая отвечает уравнению  $T_{\text{пл}}=4/3 T_c$ ; 1 — полиимиды, 2 — полизифиримиды, 3 — полипиррона;  $T_c$  и  $T_{\text{пл}}$  определяли по термомеханическим кривым (при  $\alpha=0$ ) и по температурным зависимостям модуля упругости на образцах пленок толщиной 10–20 мкм

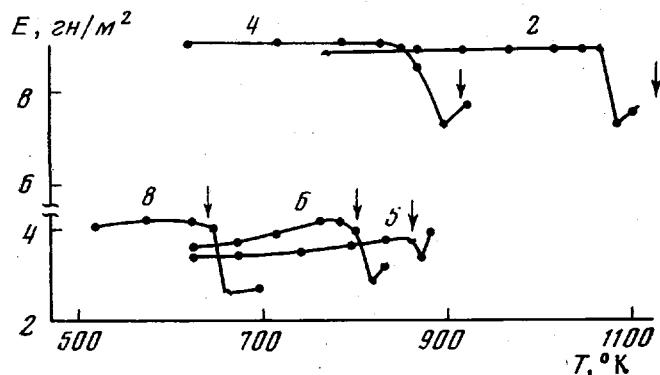


Рис. 2. Зависимость модуля упругости  $E$  (измеряли при комнатной температуре) от температуры закалки  $T$  для полиимидов А – Г

Цифры у кривых — номера полимеров в табл. 1; стрелками указаны расчётные величины  $T_{\text{пл}}$ ; время выдержки образцов при температуре закалки 1–3 сек.; образцы — полоски пленок толщиной 20 мкм

эфиримидов и полипирронов) рассчитанные значения  $T_c$  можно сопоставить с экспериментальными. Хорошая согласованность между расчетом и опытом демонстрируется на рис. 1, а. На рис. 1, б для полиимидов группы Г и полизифиримидов сопоставлены экспериментальные значения  $T_c$  и  $T_{\text{пл}}$ . Видно, что между ними существует корреляция в форме закона Бимена [4]

$$T_{\text{пл}} = a T_c \quad (2)$$

По методу наименьших квадратов коэффициент  $a = 4/3$ .

Пользуясь формулами (1) и (2), можно рассчитать  $T_c$  и  $T_{\text{пл}}$  любого полиимида с точностью  $\sim 20–40^\circ$ . Далее основное внимание будет уделяться температурам плавления.

Рассчитанные значения  $T_{\text{пл}}$  для ряда полиимидов всех четырех групп приведены в табл. 1. Видно, что при переходе от группы к группе рассчи-

Таблица 1

Рассчитанные и экспериментальные температуры переходов полиилиминидов

Группа	Полимер, №	Полимер и его условное обозначение	$T_{\text{расч.}}$ , $T_{\text{с}}^{\circ}\text{К}$	$T_{10}^{\circ}\text{К}$	Тпл, $^{\circ}\text{К}$		
					расчет	обычный опыт	«быст- рый» опыт
А	1		975	-	1300	-	-
	2	 (ПМ-Б)	850	790	1130	-	1100
Б	3	 (ДФО-ПФ)	720	-	970	-	-
	4	 (ДФО-Б)	685	790	915	-	900
В	5	 (ПМ)	710	780	865	-	870
	6	 (ПМ-4)	590	730	805	-	820
Г	7	 (ДФО)	550	770	725	700	-
	8	 (ДГ-ФГ)	500	750	630	660	660

танская  $T_{\text{пл}}$  возрастает на 100–400°, достигая для полиилиминидов группы А 1100–1300° К. Представитель группы Г – полиилиминид ДГ-ФГ – является контрольным. Для него  $T_{\text{пл}}$  рассчитана и надежно определена на опыте двумя способами – по температурной зависимости модуля упругости [2] и по тепловому эффекту при плавлении [6]. Расчет и опыт хорошо совпадают.

Обращает на себя внимание, что только для полиилиминидов группы Г  $T_{\text{пл}}$  меньше температуры  $T_{10}$ , отвечающей 10%-ной потере в весе при

термогравиметрических испытаниях [7] (см. табл. 1). Во всех других случаях рассчитанные  $T_{пл}$  больше и часто существенно больше, чем  $T_{10}$ . Поэтому естественно предположить, что отмеченная выше «неспособность» полиимидов групп А–В плавиться связана просто с тем, что в обычных условиях этому препятствует разложение – резкое изменение строения полимера до того, как он перейдет точку плавления. Чтобы доказать это, необходимо ставить опыт так, чтобы влияние разложения было сведено к минимуму.

Можно воспользоваться явлением закалки, как это было сделано для определения  $T_{пл}$  поливинилового спирта [8]. Пленки полиимидов групп А–В обычно имеют частично кристаллическую структуру [2]. Поэтому, подвергая их кратковременному нагреванию при последовательно повышающихся температурах и быстро охлаждая, можно рассчитывать, что по достижении  $T_{зак} \approx T_{пл}$  будет закаливаться аморфная структура. Это можно легко обнаружить по любому свойству, чувствительному к кристалличности (плотности, модулю упругости, светопропусканию и т. д.). Поскольку для полного прогревания полимерной пленки толщиной 10–20 мкм достаточно 0,01–0,1 сек. [9], разложение может быть сильно подавлено.

Такой опыт показал на контрольном полимере ДГ-ФГ, что переход через  $T_{пл}$  действительно может быть четко зафиксирован. На рис. 2 (кривая 8) хорошо видно, что модуль упругости, измерявшийся при комнатной температуре каждый раз после закалки, резко падает, начиная с  $T_{зак} \approx T_{пл} = 660^{\circ}\text{K}$ . Точно такой же эффект наблюдался для всех испытанных полиимидов групп А–В (кривые 2, 4–6 на рис. 2). При этом во всех случаях температура спада модуля упругости приходится на  $T_{зак} \approx T_{пл}^{расq}$  с той точностью этой величины, о которой говорилось выше. Температуру резкого спада модуля в этих «быстрых» опытах можно считать экспериментальной  $T_{пл}$  (табл. 1). Судя по результатам такого опыта для контрольного полимера, ошибки в определении  $T_{пл}$ , связанные с кинетикой плавления, невелики. Измерения плотности, расчеты степени кристалличности и рентгенограммы подтвердили, что при закалке от  $T \approx T_{пл}$  полиимиды аморфизуются.

Таким образом, можно считать установленным, что ароматические полиимиды любого химического строения способны к температурным переходам. Температуры переходов могут уверенно оцениваться по аддитивным схемам. Во многих случаях  $T_{пл}$  находится значительно выше температуры разложения. Поэтому можно говорить, что полиимиды имеют дополнительный потенциал работоспособности, как термостойкие твердые полимеры. Реализация этого потенциала возможна, однако, лишь на путях поиска эффективных термостабилизаторов. Все сказанное может относиться и ко многим другим полигетероциклам.

Следующая задача заключается в том, чтобы понять причины количественных различий в  $T_{пл}$  полиимидов разных классификационных групп. Можно исходить из известного термодинамического условия плавления

$$T_{пл} = \Delta H_{пл} / \Delta S_{пл}, \quad (3)$$

которое справедливо и для полимеров [10]. Банн и Волькенштейн показали [11], что  $T_{пл}$  карбоцепных полимеров определяется главным образом энтропией плавления  $\Delta S_{пл}$ . Можно уверенно полагать, что это справедливо и в нашем случае. Теплота плавления  $\Delta H_{пл}$  зависит преимущественно от межмолекулярных взаимодействий. Поскольку цепи рассматриваемых полимеров собраны из одинаковых циклов (табл. 2),  $\Delta H_{пл}$  должна быть примерно одинакова для всего ряда [10]. Значит,  $T_{пл}$  должна зависеть в основном от величины  $\Delta S_{пл}$ , которую и надлежит оценить.

Энтропия плавления полимеров по существующим представлениям

Таблица 2

## Некоторые характеристики циклов в цепях полииленов

Формула	$I \cdot 10^{-38}$ $\text{э} \cdot \text{см}^2$	Модельное соединение	
		$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{К}$	$\Delta H_{\text{пл.}}$ ккал/моль
	1,3	278	2,3
	4,8	507	5,5
	8,1	~715	~13

определяется преимущественно энтропией дезориентации  $S_{\text{дез}}$  скелета цепи [11, 12].

Для свободносочлененной цепи из  $n$  сегментов

$$S_{\text{дез}} = k \left\{ \ln n + (n-1) \ln \frac{\gamma-1}{e} \right\},$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $e$  — основание логарифмов.

При большом  $n$  и обычном координационном числе  $\gamma$  (6–12)

$$S_{\text{дез}} \approx 1,0kn \quad (4)$$

По формуле (4) можно оценить  $S_{\text{дез}}^{(\text{Б, В, Г})}$  для полиимидов группы Б, В, Г. Напомним, что внутреннее вращение вокруг типичных «шарниров» в этих цепях ( $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{CO}-$  и др.) слабозаторможено [13]. За сегмент можно принимать жесткий участок цепи между ближайшими «шарнирами». При этих условиях оценка  $S_{\text{дез}}^{(\text{Б, В, Г})}$  будет завышенной.

Для цепи — жесткого стержня

$$S_{\text{дез}} = k \left\{ \ln \frac{\gamma}{2} + \ln x - (x-1) \right\},$$

где  $x$  — осевое отношение цепи, равное в нашем случае полному числу циклов в цепи  $N_0$ . При большом  $N_0$  получим соотношение

$$S_{\text{дез}} \approx -1,0kN_0, \quad (5)$$

пригодное для оценки энтропии дезориентации  $S_{\text{дез}}^{(\text{А})}$  для полиимидов группы А.

Расчеты по формулам (4) и (5) показывают, что предположение  $\Delta S_{\text{пл.}} = S_{\text{дез}}$  не оправдывается, по крайней мере, по двум причинам. Первая — неравенство  $S_{\text{дез}}^{(\text{A})} < 0$  невозможно согласовать с существованием положительной и конечной  $T_{\text{пл.}}$  для полиимидов группы А; вторая — величины  $S_{\text{дез}}^{(\text{Б, В, Г})}$  не выдерживают количественной проверки: вычисленные по ним  $\Delta H_{\text{пл.}}$  оказываются много меньше реальных теплот плавления (см. ниже), хотя оценки  $S_{\text{дез}}^{(\text{Б, В, Г})}$ , как отмечалось, заведомо завышены. Последнее показывает, что в энтропию плавления должны входить дополнительные положительные члены, отвечающие разупорядочиванию не только по скелетным (конформационным), но и по другим внутренним степеням свободы. Такие степени свободы в цепях полиимидов и других линейных полигетероциклов связаны прежде всего с вращением и коле-

банием циклов вокруг одинарных связей. Наиболее просто учесть вращение. Это снова даст завышенную оценку  $\Delta S_{\text{пл}}$ , так как более реалистичным является вращательно-колебательный механизм плавления [11], на который приходится меньшее число состояний.

Для полиимидных цепей, модели которых изображены в табл. 3, энтропию плавления можно записать как  $\Delta S_{\text{пл}} = S_{\text{дез}} + S_1 + S_2$ .

Здесь  $S_2$  — суммарная по цепи энтропия внутреннего разупорядочивания сегментов цепи за счет вращения циклов вокруг коллинеарных одиночных связей. Такие связи имеют фенильный и пиromеллитимидный циклы. На моделях табл. 3 они изображены незаштрихованными прямоугольниками. Циклы, не способные к такому типу вращения (фталимидные), изображены заштрихованными прямоугольниками. Член  $S_1$  — суммарная по цепи энтропия взаимного разупорядочивания сегментов за счет вращения сразу всех циклов сегмента вокруг концевых одинарных связей, примыкающих к «шарнирам».

$S_1$  и  $S_2$  можно оценить методами, развитыми для расчета термодинамических функций простых молекул. Учитываемые в  $S_1$  и  $S_2$  группировки можно считать [11, 14] «симметричными соосными свободно вращающимися волчками с числом симметрии 2». Для цепи из таких независимых волчков статистическая сумма по состояниям внутреннего вращения равна

$$Q_{\text{вн.вр}} = \left( \frac{2\pi^2 k T I}{h^2} \right)^{t/2},$$

а соответствующая ей энтропия разупорядочивания

$$S_{\text{вн.вр}} = kt \{ \ln C + \frac{1}{2} \ln T + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln I \},$$

где  $t$  — число вращательных степеней свободы на цепь, постоянная  $C = (2\pi^2 k / h^2)^{1/2}$ ,  $I$  — момент инерции рассматриваемых волчков. Для простоты все волчки-циклы можно считать одинаковыми и имеющими момент инерции  $I_0 = 5 \cdot 10^{-38} \text{ г} \cdot \text{см}^2$  (табл. 2). Для волчков-сегментов  $I = \Sigma I_0$  по числу циклов в сегменте. Приняв, что  $T = 1000^\circ \text{ К}$ , получим формулу

$$S_{\text{вн.вр}} \approx kt (47,5 + \frac{1}{2} \ln I), \quad (6)$$

по которой можно оценить  $S_1$  и  $S_2$  для любой цепи, если выразить  $t$  соответственно через  $n_0$  — число волчков-сегментов и через  $m_0$  — число волчков-циклов в цепи. Для цепей в табл. 3 эти оценки выглядят следующим образом:

$$\left. \begin{array}{l} S_1^{(A)} = 0; \quad S_1^{(B)} = S_1^{(B)} = 5,1kn_0; \\ S_1^{(F_1)} = 4,9kn_0; \quad S_1^{(F_2)} = 4,9k(n_0/2) + 4,5k(n_0/2) \end{array} \right\} \quad (6a)$$

$$S_2^{(A)} = S_2^{(B)} = S_2^{(B)} = S_2^{(F_1)} = S_2^{(F_2)} = 4,5km_0 \quad (6b)$$

Вращение циклов внутри сегментов в отличие от вращения сегментов вокруг связей, примыкающих к «шарнирам», несвободно; барьер вращения составляет  $\sim 10 \text{ ккал/моль}$  [15]. Это обстоятельство можно учесть, введя поправку в  $S_2$  по таблицам Питцера [14]. Окончательные результаты расчетов приведены в табл. 3.

Легко убедиться, что явный учет наличия циклов в цепях приводит к лучшим количественным результатам. Исчезает физическая неопределенность при расчете  $\Delta S_{\text{пл}}^{(A)}$ . Обратные величины рассчитанных энтропий плавления образуют ряд чисел, хорошо соответствующий ряду эмпирических температур плавления

$$\frac{1}{\Delta S_{\text{пл}}^{(A)}} : \frac{1}{\Delta S_{\text{пл}}^{(B)}} : \frac{1}{\Delta S_{\text{пл}}^{(B)}} : \frac{1}{\Delta S_{\text{пл}}^{(F_1)}} : \frac{1}{\Delta S_{\text{пл}}^{(F_2)}} = 1,80 : 1,55 : 1,11 : 1,04 : 1,0;$$

$$T_{\text{пл}}^{(A)} : T_{\text{пл}}^{(B)} : T_{\text{пл}}^{(B)} : T_{\text{пл}}^{(F_1)} : T_{\text{пл}}^{(F_2)} = 1,97 : 1,47 : 1,32 : 1,06 : 1,0.$$

Таблица 3

## Расчеты энтропии и теплоты плавления полиариленимидов

Группа, №	Полимер и модель цепи	$\frac{n}{N_0}$	$\frac{n_0}{N_0}$	$\frac{m_0}{N_0}$	$\frac{S_{\text{дез}}}{kN_0}$	$\frac{S_1}{kN_0}$	$\frac{S_2}{kN_0}$	$\frac{\Delta S_{\text{пл}}}{kN_0}$	$\Delta S_{\text{пл}}$ , кал/моль усл. цикл. <sup>o</sup> К		$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{К}$	$\Delta H_{\text{пл}}$ , ккал/моль усл. циклов	
								вращение					
		свободное	заторможенное										
A		0	0	1	-1	0	4,5	3,5	7,0	5,6	1300	7,3	
Б		$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{5,1}{3}$	$\frac{4,5}{3}$	3,5	7,0	6,5	970	6,3	
В		$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{5,1}{3}$	$\frac{2 \cdot 4,5}{3}$	5,0	10,0	9,1	870	7,9	
Г <sub>1</sub>		$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{4,9}{2}$	$\frac{4,5}{2}$	5,2	10,4	9,7	700	6,8	
Г <sub>2</sub>		$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{4,9+4,5}{3}$	$\frac{4,5}{3}$	5,3	10,6	10,1	660	6,7	

В соответствии с исходными соображениями, рассчитанная теплота плавления оказывается примерно постоянной и равной  $\approx 7$  ккал/моль условных циклов табл. 3. Это близко к экспериментальной  $\Delta H_{\text{пл}}$  для фталимида (табл. 2). Наконец, по данным [6] можно подсчитать, что для полииамида ДГ-ФГ экспериментальная  $\Delta H_{\text{пл}} \approx 14$  ккал/моль звеньев  $= 2,4$  ккал/моль условных циклов. Это величина находится между двух расчетных ( $\approx 0,7$  и  $\approx 6,7$  ккал/моль), которые определяются соответственно из условий  $\Delta S_{\text{пл}} = S_{\text{дез}}$  и  $\Delta S_{\text{пл}} = S_{\text{дез}} + S_1 + S_2$ . Лучшего соответствия опытных и расчетных величин, учитывая неточности в экспериментах и полуоколичественный характер расчетов, ожидать невозможно.

Полученные результаты означают, что с физической точки зрения суть влияния химического строения на температуру плавления полииамида при переходе от одной группы к другой заключается в изменении запаса энтропии (внутренних степеней свободы цепи). При этом основной вклад в энтропию вносит не чисто полимерный конформационный член, определяемый конструкцией скелета цепи, а члены, связанные со степенями свободы внутри мономерного звена, его конструкцией, т. е. именно с тем, что обычно называется химическим строением полимера. Роль этих членов тем больше, чем жестче скелет цепи (табл. 3).

По-видимому, учет «мономерных» вкладов в термодинамические функции обязателен при рассмотрении любых равновесных (и неравновесных) свойств любых полимеров с циклами в цепях.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
10 V 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Рудаков, Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 172, 899, 1967.
2. Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полииамиды – новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968, гл. III.
3. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Успехи химии, 44, 1688, 1975.
4. Д. В. Ван-Кревелен, Свойства и химическое строение полимеров, «Химия», 1976, гл. VII.
5. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., A12, 494, 1970.
6. В. Е. Смирнова, М. И. Бессонов, Ф. С. Флоринский, А. П. Рудаков, Ю. Г. Баклагина, Высокомолек. соед., A13, 531, 1971.
7. М. М. Котон, Ю. Н. Сазанов, Высокомолек. соед., A15, 1654, 1973; A17, 1469, 1975.
8. М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, Физика твердого тела, 6, 1333, 1964.
9. А. В. Лыков, Теория теплопередачи, ГИТЛ, 1959, § 19.
10. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966, гл. V.
11. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959, гл. I, V.
12. Р. J. Flory, Proc. Roy. Soc., A234, 73, 1956.
13. В. А. Зубков, Т. М. Бирштейн, И. С. Милевская, Высокомолек. соед., A16, 2438, 1974; A17, 1955, 1975.
14. И. Н. Годнев, Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным, ГТТИ, 1956, гл. IX, X.
15. Ю. Г. Баклагина, И. С. Милевская, Н. В. Ефанова, А. В. Сидорович, В. А. Зубков, Высокомолек. соед., A18, 1235, 1976.

#### ON THE TRANSITION TEMPERATURES OF AROMATIC POLYIMIDES AND THE PHYSICAL PRINCIPLES OF THEIR CHEMICAL CLASSIFICATION

Bessonov M. I., Kusnetsov N. P., Koton M. M.

#### Summary

The melting temperatures  $T_{\text{melt}}$  of four basic types of aromatic polyimides including those melting at much higher temperatures than their decomposition points have been determined by calculation and experimentally. Polyimides with rod-like macromolecules have the highest  $T_{\text{melt}}$  (up to 1000°C). An analysis has shown that  $T_{\text{melt}}$  of different types of polyimides are determined by the entropy of melting, the main role in which is played by the motion of cycles. It is suggested that this applies to other thermodynamic functions and properties of polyimides and other cycle-chain polymers.