

УДК 541.64:536.7

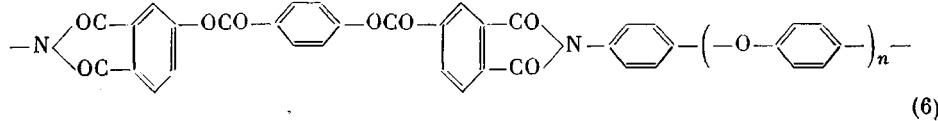
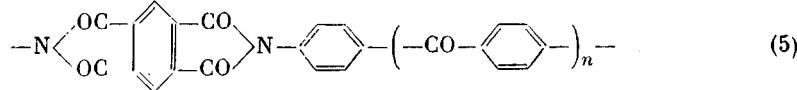
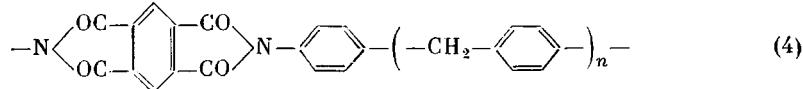
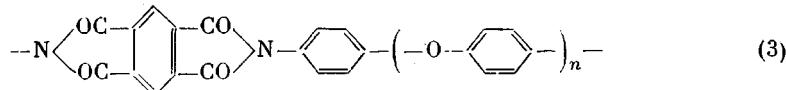
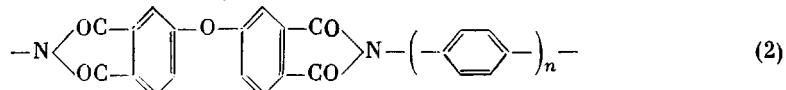
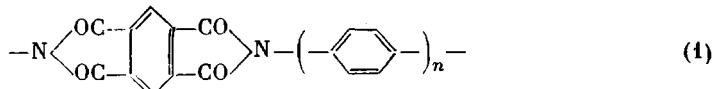
ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИАРИМИДОВ

Коржавин Л. Н., Бронников С. В., Френкель С. Я.

По формуле Аскадского — Слонимского рассчитаны температуры стеклования 48 полиаримидов. Установлена корреляция между температурой стеклования, с одной стороны, и гибкостью цепи макромолекул и концентрацией имидных циклов, обеспечивающих межмолекулярные взаимодействия, — с другой. Определено критическое значение жесткости цепи, равное 0,67, выше которого температура стеклования полиаримидов определяется исключительно силами межмолекулярного взаимодействия смежных цепей.

Одним из важных факторов, определяющих физические характеристики полимеров, являются межмолекулярные взаимодействия между соседними макромолекулами. Известно, что межмолекулярные силы играют роль псевдоузлов сетки, препятствующих свободному вращению отдельных сегментов цепи, и заметно ограничивают число возможных конформаций макромолекул в блоке. Введение в макромолекулу мостиковых групп, играющих роль шарниров, приводит к повышению кинетической и термодинамической гибкости цепи и к усилению молекулярной подвижности. Возрастающая гибкость макромолекул в свою очередь понижает температуру стеклования полимеров [1].

В настоящем сообщении о примере нижеприведенных гомологических рядов полиаримидов с коэффициентом олигомеризации $n=1-8$ рассмотрена взаимосвязь межмолекулярных взаимодействий и гибкости цепи с температурой стеклования этих полимеров.



Значения энергии межмолекулярного взаимодействия в полиаримидах, оцененные теоретически и экспериментально в работах [2, 3], оказались порядка 10–20 ккал/моль, что в ~5–10 раз превышает величину энергии межмолекулярных взаимодействий в гибкокептных полимерах. Помимо дисперсионных существенный вклад в межмолекулярные взаимодействия полиаримидов вносят силы электростатического взаимодействия между пятичленными имидными циклами, расположенными в ангидридном фрагменте повторяющегося звена макромолекулы [2]. Показано также, что температуры стеклования и плавления полиаримидов связаны и со степенями свободы внутри повторяющегося звена [4, 5], которые достаточно легко варьируются введением между ароматическими ядрами мостиковых групп, обеспечивающих ограниченную или почти полную свободу внутримолекулярных вращений. Таким образом, способность полиаримидов к релаксационным и фазовым переходам определяется соотношением в повторяющемся фрагменте цепи жестких пятичленных имидных циклов (основной «источник» межмолекулярных взаимодействий) и последовательно включенными в мономерное звено ароматическими ядрами или соединениями типа $-X-\text{C}_6\text{H}_4-$, где X – мостиковая группа, играющая роль шарнира.

Представляло интерес попытаться количественно и раздельно оценить вклады межмолекулярного взаимодействия и гибкости молекулярной цепи полиаримидов в величину их температуры стеклования.

Для оценки температур стеклования полиаримидов использована расчетная схема Аскадского – Слонимского [6]

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

где $\sum_i K_i^*$ – некоторая аддитивная величина, имеющая размерность объема, связанная с коэффициентами упаковки и объемного расширения; $\sum_i \Delta V_i$ – вандерваальсов объем повторяющегося звена, складывающийся из объемов ΔV_i всех атомов, входящих в это звено; A – универсальный параметр для линейных полимеров любого химического строения, равный 1,435; N_A – число Авогадро.

Целесообразность использования приведенной расчетной схемы очевидна, поскольку она пригодна для оценки температур стеклования любых полимеров, в том числе и полиаримидов, для которых действительно наблюдается хорошее совпадение расчетных и экспериментально определенных значений T_c [5, 7, 8]. Эта же схема пригодна для расчета T_c полимеров, которые лишь предполагается синтезировать, исходя из химической структуры их повторяющихся звеньев [9].

Изменение мольной концентрации имидных циклов $c_{\text{имид}}$, ответственных за межмолекулярные взаимодействия и гибкость повторяющегося звена цепи, осуществляли путем последовательного введения *пара*-замещенных фениленовых фрагментов или соединений типа $-X-\text{C}_6\text{H}_4-$ ($X = -\text{O}-, -\text{CO}-, -\text{CH}_2-$).

Относительную гибкость повторяющегося звена цепи f (или связанную с ней величину эквивалентной жесткости $1-f$) рассчитывали по аналогии

с известным параметром Флори [10], полагая

$$f = \frac{\text{число гибких связей}}{\text{число гибких связей} + \text{число жестких связей}} \quad (2)$$

При этом условно (только для качественных оценок) за гибкие принимали те связи, вокруг которых возможно вращение сегментов цепи, приводящее к изменению конформации макромолекулы, за жесткие — те, вокруг которых возможны лишь крутильные колебания отдельных фрагментов, не влекущие за собой изменения конформации макромолекулы в целом. Определенная таким образом величина эквивалентной жесткости цепи $1-f$ может меняться от 0 до 1, хорошо коррелируя при этом с рентгеноструктурными данными о конформации полимерных цепей в блоке. Так, полимеры ряда (1) при $n=1-3$ ($1-f=1$) имеют стержневидную жесткую конформацию макромолекул [11]. У полимеров ряда (2) при $n=1$ и 2 ($1-f\rightarrow 1$) квазиспиральная конформация цепей, геометрия которых близка к стержневидной [12]. Полимеры рядов (3) при $n=1-5$, (4) при $n=1$, (5) при $n=1$ и (6) при $n=2, 3$ ($1-f\rightarrow 0$) имеют конформацию цепи с сильными изгибами [11, 13].

Температуру стеклования полимеров можно характеризовать как границу температурной области, выше которой начинает «размораживаться» сегментальная подвижность полимера [14]. Поскольку длина (точнее, степень полимеризации) статистического сегмента является альтернативной мерой гибкости цепей, зависимость T_c от гибкости уже автоматически подразумевается в приведенном ее определении.

Рассмотрим теперь влияние на T_c гибкости полимерной цепи для конкретных гомологических рядов. Отметим, что при увеличении значений n гомологического ряда концентрация имидных циклов $c_{\text{имид}}$ уменьшается, стремясь в предельном случае к нулю. При этом возможны две ситуации: $(1-f)\rightarrow 1$ и $(1-f)\rightarrow 0$.

Первый случай соответствует условию, когда сегментальная подвижность макромолекулы существенно ограничена высокой собственной жесткостью, а T_c полиаримидов определяются главным образом мольной концентрацией межмолекулярных контактов. Во втором случае T_c полиаримидов будут определяться как минимум двумя параметрами: мольной концентрацией межмолекулярных контактов и степенью свободы внутри мономерного звена, которая зависит от числа и природы мостиковых групп (шарниров) в повторяющемся звене макромолекулы и, в конечном счете, от эквивалентной жесткости цепи.

На рис. 1, *a*, *b* приведены зависимости температуры стеклования полиаримидов от концентрации имидных циклов $c_{\text{имид}}$ и эквивалентной жесткости $(1-f)$ повторяющегося фрагмента цепи. Как и следовало ожидать, наиболее высокую температуру стеклования ($T_c=551^\circ$) имеет полимер ряда (1), жесткость которого равна единице, а концентрация имидных циклов достигает максимально возможного для этого класса полимеров значения ($4,2 \cdot 10^{-21}$) г^{-1} .

Уменьшение мольной концентрации имидных циклов при последовательном введении в повторяющееся звено полимеров ряда (1) *пара*-замещенных фениленовых фрагментов или соединений типа $-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-$ независимо от места их включения (в ангидридный или аминный фрагмент звена) приводит к понижению T_c соответствующих полиаримидов (рис. 1, *a*). Видно также (рис. 1, *b*), что имеется некоторая критическая величина эквивалентной жесткости цепи, равная 0,67, выше которой (при $(1-f)\rightarrow 1$) температура стеклования полиаримидов определяется главным образом силами межмолекулярного взаимодействия, а ниже ($(1-f)\rightarrow 0$) — как силами межмолекулярного взаимодействия, так и гибкостью цепи.

Действительно, из рис. 1, а и б видно, что при $(1-f) > 0,67$ при последовательном введении в повторяющееся звено полиаримидов *пара*-замещенных фениленовых фрагментов уменьшается мольная концентрация имидных циклов. Жесткость цепи при этом остается неизменной (у полимеров ряда (1) ($(1-f)=1$) или возрастает, стремясь к единице (полимеры ряда (2)). При введении *пара*-замещенных фениленовых групп возможны лишь крутильные колебания отдельных жестких фрагментов цепи вокруг связей $-\text{C}_{\text{ap}}-\text{C}_6\text{H}_4-$ или $-\text{C}_{\text{ap}}-\text{C}_{\text{ap}}-$ [15], что в силу сильной заторможенности внутреннего вращения жестких циклических фрагментов вокруг единиц

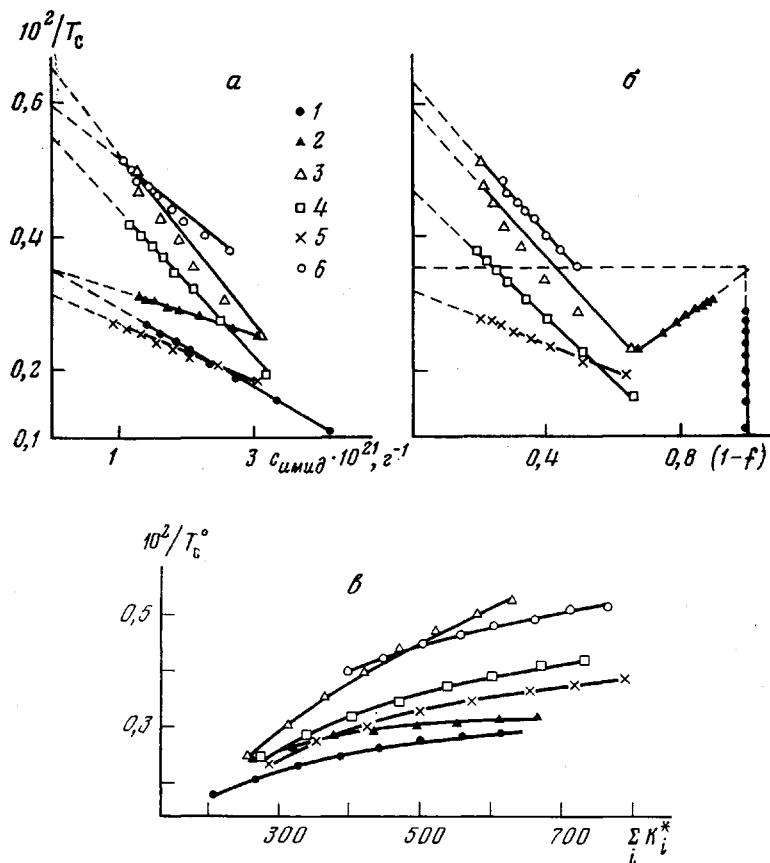


Рис. 1. Зависимость обратной температуры стеклования полиаримидов от концентрации имидных циклов (α), от эквивалентной жесткости цепи (β) и от $\sum K_i^*$ (γ)

ничных связей не может привести к существенному возрастанию сегментальной подвижности макромолекулы в целом и повлиять на температуру стеклования. В рассматриваемом случае именно уменьшение концентрации межмолекулярных контактов приводит к смещению положения температур стеклования полимеров гомологических рядов (1) и (2) в сторону более низких температур. Полученные результаты хорошо согласуются с представлениями Журкова о важной роли межмолекулярных взаимодействий в процессе стеклования полимеров [16].

Несколько иная ситуация наблюдается при введении в повторяющееся звено полиаримидов группы типа $-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-$. Последовательное введение

таких фрагментов (гомологические ряды (3)–(6)) приводит не только к общему уменьшению числа межмолекулярных контактов $c_{\text{имид}}$, но и к одновременному повышению кинетической и термодинамической гибкости (уменьшению эквивалентной жесткости) цепи. Таким образом, при $(1-f) < 0,67$ и $c_{\text{имид}} \rightarrow 0$ характер сегментального движения смежных цепей полиаримидов зависит от соотношения между концентрацией межмолекулярных контактов и степенью свободы внутри мономерного звена, что в конечном итоге и будет определять величину температуры стеклования соответствующих полиаримидов.

Примечательно, что экстраполяция зависимостей $1/T_c = F_1(c_{\text{имид}})$ к нулевой концентрации имидных циклов ($c_{\text{имид}}=0$) и $1/T_c = F_2(1-f)$ к абсолютной гибкости цепи ($(1-f)=0$) для рядов (3)–(6) приводит к температурам, хорошо совпадающим с расчетными значениями температур стеклования соответствующих полифениленов. Отметим, что для рядов (1) и (2) экстраполяция зависимости $1/T_c = F_2(1-f)$ должна проводиться на $(1-f)=1$, поскольку при увеличении значения n гомологического ряда жесткость цепи увеличивается (если уже не максимальна). Точка пересечения прямых 1 и 2 на рис. 1, б, где $n \rightarrow \infty$, соответствует химической структуре *пара*-замещенного полифенилена, жесткость которого равна единице.

Полученный нами ряд по понижению T_c полифениленов ($\text{---} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{---} >$
 $>\text{---CO---} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{---} >\text{---CH}_2\text{---} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{---} >\text{---O---} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{---}$) совпадает с теоретическими оценками вклада отдельных фрагментов и мостиковых групп в равновесную гибкость макромолекул полиаримидов. Так, в работах [17, 18] было показано, что наибольшей жесткостью обладают *пара*-замещенные фениленовые фрагменты, в то время как введение в повторяющееся звено полиаримидов мостиковой группы $-\text{O}-$ приводит к несколько большей гибкости полимерной цепи, нежели введение $-\text{CO}-$ группы.

Можно также полагать, что кроме пятичленных имидных циклов и другие жесткие элементы, включенные в звено макромолекулы полиаримидов, например *пара*-замещенные фениленовые фрагменты, вносят заметный вклад в межмолекулярные взаимодействия смежных цепей. В работах [17–19] показано, что переход к свободному вращению фениленовых звеньев и иных плоскостных группировок возможен лишь при условии преодоления значительных по величине барьеров межмолекулярного торможения, реальная величина которых зависит от плотности взаимной упаковки звеньев. В нашем случае о плотности взаимной упаковки смежных цепей полиаримидов можно судить по величине параметра $\sum_i K_i^*$,

входящего в формулу (1), который связан с коэффициентом упаковки и включает в себя инкремент K_d , ответственный за межмолекулярные взаимодействия в полимерах [6]. Зависимости $1/T_c = F_3 \left(\sum_i K_i^* \right)$ для поли-

аримидов приведены на рис. 1, в и, на наш взгляд, достаточно хорошо отражают вклад межмолекулярных взаимодействий и жесткости цепи в температуру стеклования. Видно, что введение в повторяющееся звено полиаримидов ограниченного (но не более двух) числа *пара*-замещенных фениленовых фрагментов с шарниром или без шарнира приводит к близким по значению величинам $\sum_i K_i^*$. Поэтому T_c таких полимеров, ха-

рактеризующихся сильными межмолекулярными взаимодействиями ($c_{\text{имид}} \approx 3,3 \cdot 10^{-21} \text{ г}^{-1}$) и высокой жесткостью цепи ($(1-f) \approx 0,67$), отличаются незначительно. Дальнейшее последовательное введение в звено полиаримидов фрагментов типа $\text{---} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{---}$ или $\text{---X---} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{---}$ приводит к су-

щественным различиям в температурах стеклования соответствующих полимеров даже при близких по величине значениях параметра $\sum_i K_i$

(например, ряды (1) и (3) на рис. 1, в). Связано это, как уже отмечено ранее, с изменением числа межмолекулярных контактов и жесткости цепи. Можно заметить также, что для $1/T_c = F_3 \left(\sum_i K_i \right)$ наблюдается та

же последовательность вкладов отдельных фрагментов в величину температуры стеклования полиаримидов, что и для зависимостей, представленных на рис. 1, а, б.

На рис. 2 приведены зависимости депрессии температуры стеклования $\Delta T_c = T_{c,i} - T_{c,i-1}$ от числа межмолекулярных контактов $c_{\text{имид}}$ и жесткости

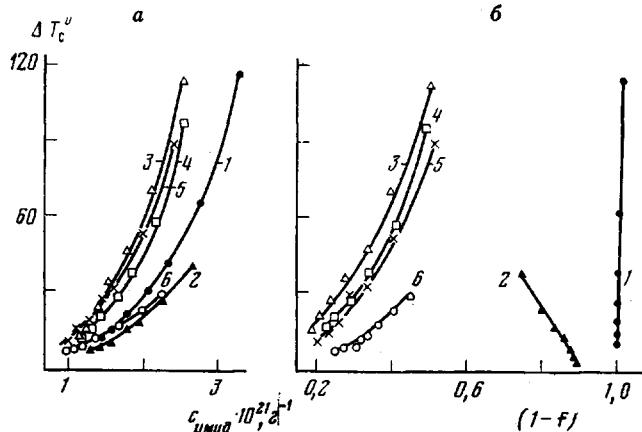


Рис. 2. Зависимость депрессии температуры стеклования полиаримидов от концентрации имидных циклов (а) и от эквивалентной жесткости цепи (б)

цепи $(1-f)$ (индексы i и $i-1$ относятся к соседним членам одного гомологического ряда). Характерно, что как в случае $(1-f) > 0,67$, так и в случае $(1-f) < 0,67$ депрессия температуры стеклования подчиняется общей закономерности, а именно: независимо от природы последовательно вводимых фрагментов ΔT_c прогрессивно уменьшается по мере увеличения их числа в звене макромолекулы полиаримидов. Это означает, что преимущественный вклад в величину температуры стеклования полиаримидов вносит концентрация межмолекулярных контактов в расчете на повторяющееся звено и в меньшей степени — величина жесткости цепи.

Полученные результаты хорошо согласуются с лит. данными [1, 16–20] и еще раз подтверждают то важное обстоятельство, что способность полимеров к релаксационным и фазовым переходам главным образом определяется кооперативным характером межмолекулярного взаимодействия смежных цепей (энергией межмолекулярного взаимодействия и концентрацией межмолекулярных контактов в расчете на повторяющийся фрагмент цепи) и в меньшей мере зависит от жесткости цепи и сил внутримолекулярного взаимодействия вдоль цепи главных валентностей.

Таким образом, несмотря на довольно грубые приближения в части оценки параметра эквивалентной гибкости f , химическая вариация этого параметра позволяет разделить вклады в значения T_c гибкости и межмолекулярных взаимодействий более прямым и удобным способом, нежели в работе [1]. Использованная процедура открывает дальнейшие возможности термодинамического анализа стеклования безотносительно к его природе по аналогии с фазовыми переходами. Чтобы допустимость подоб-

ной аналогии стала понятна, обратимся сначала к плавлению полиаримидов. Запишем обычное выражение для температуры плавления

$$T_{\text{пл}} = \frac{\Delta H_1 + \Delta H_2}{\Delta S_1 + \Delta S_2}, \quad (3)$$

где индекс 1 соответствует конформационному, а индекс 2 — конфигурационному вкладу в энтропию и энталпию [21, 22]. В случае полиаримидов и вообще полигетероариленов следует принимать во внимание дополнительный конфигурационный вклад [3, 17], связанный с межмолекулярным торможением вращения массивных плоских участков цепей. Как следует из машинных расчетов [23] и из экспериментальных данных для полигетероариленов, этот вклад ответствен за псевдожесткость, или псевдонематическую надмолекулярную организацию, заведомо гибкоцеп-

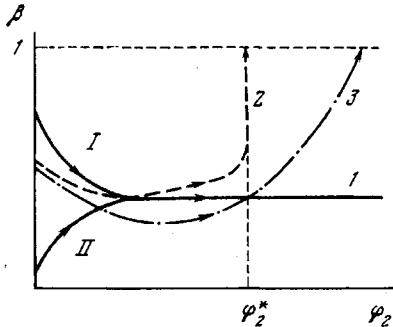


Рис. 3. Зависимость параметра β от объемной доли полимера φ_2 :

$\beta = \langle r^2 \rangle^{1/2} / \langle r^2 \rangle_l^{1/2}$, где $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ и $\langle r^2 \rangle_l^{1/2}$ — среднеквадратичные радиусы инерции реальной и полностью распрямленной молекулы соответственно (предполагается, что $\langle r^2 \rangle_l^{1/2}$ для всех трех классов макромолекул одинаков); I — первый, II — второй, III — третий класс полимеров; I — хороший, II — плохой растворитель

ных полиаримидов, которые по критерию Флори [10] не должны были бы спонтанно образовывать нематические домены (ряды (3)–(6)). Формула (3) при этом приобретает вид

$$T_{\text{пл}} = \frac{\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3}{\Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3}, \quad (4)$$

причем

$$\Delta S_3 = \delta S_1 + \delta S_2, \quad (5)$$

т. е. дополнительный конфигурационный вклад «распределяется» по собственно конфигурационной δS_2 и конформационной энтропии δS_1 . Достаточно очевидным образом ΔH_1 и ΔS_1 связаны с «обычной» гибкостью цепей, которую мы характеризовали параметром f ; ΔH_2 и ΔS_2 характеризуют межмолекулярные взаимодействия, косвенно учитывавшиеся и в работах Липатова и Привалко (для разных рядов полимеров тоже получались разные прямые линии, хотя и при ином графическом построении); ΔH_3 и ΔS_3 специфичны для полигетероариленов и похожих на них полимеров, представляя собой «чисто упаковочный антиэнтропийный» вклад. Опыты, подобные описанным в настоящей работе, в принципе позволяют разделить три вклада в величину $T_{\text{пл}}$. Уже само существование «чисто упаковочного» вклада позволяет выделить некоторые группы полимеров в особый («третий») конфигурационный класс (рис. 3).

До недавнего времени принималось, что параметр гибкости Флори f_0 [10], коррелирующий с введенным нами параметром f , позволяет четко разделить все линейные полимеры на два класса: гибкоцепные с $f_0 \geq 0,63$ и жесткоцепные (или полужесткие) с $f_0 < 0,63$. При постепенной конденсации (росте концентрации) полимеры первого класса сохраняют бесструктурную надмолекулярную упаковку, а полимеры второго класса образуют упорядоченную (нематическую) фазу при тем больших концентрациях, чем выше f_0 . Полимеры третьего класса (хотя для них выполнение неравенства $f_0 < 0,63$ и необязательно) ведут себя по аналогии с полимерами второго класса, но без резкого перехода к нематической фазе.

Но теперь мы можем вернуться к стеклованию — размягчению и не столько решить, сколько поставить вопрос о его истинной природе для полиаримидов. Как известно [14], представление о релаксационном α -переходе для истинно жесткоцепных полимеров лишено смысла. Поэтому оно требует по меньшей мере уточнений и для полимеров третьего конфигурационного класса. Вклады ΔH_3 и ΔS_3 в силу изложенного выше неизбежно должны фигурировать в температурном диапазоне, где происходят размягчение и стеклование. Вероятнее всего, в этом диапазоне должны происходить два перехода: второго рода, согласно Гиббсу и Ди Марцио ([14] или [22]), и обычный релаксационный α -переход, причем температура фазового перехода T_2 может быть гораздо ближе к T_c , нежели в гибкоцепных полимерах. Ситуация напоминает ситуацию с плавлением кристаллов с вытянутыми цепями (порядок перехода — выше первого из-за практического совпадения $T_{\text{пл}}$ и T_2 [21]). Зная ΔH_3 и ΔS_3 из независимых опытов, можно, в принципе, разделить релаксационный и конфигурационный вклады при стекловании или размягчении полиаримидов и вообще полимеров третьего класса.

В заключение авторы выражают благодарность М. И. Бессонову, В. А. Зубкову и Ю. Г. Баклагиной за полезную дискуссию по результатам работы.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16 XI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A13, 2733, 1971.
2. В. А. Зубков, Ю. Г. Баклагина, А. В. Сидорович, Тезисы докладов на XIX научной конференции ИВС АН СССР, 1979, стр. 17.
3. М. И. Бессонов, Докторская диссертация, Ленинград, ИВС АН СССР, 1979.
4. Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимида — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968, гл. 3.
5. М. И. Бессонов, Н. П. Кузнецов, М. М. Котон, Высокомолек. соед., A20, 347, 1978.
6. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., A13, 1917, 1971; Успехи химии, 44, 1688, 1975.
7. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Ю. П. Матвеев, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A18, 2067, 1976.
8. М. М. Котон, S. Ya. Frenkel, T. Szekely, N. R. Prokopchuk, L. N. Korzhavin, Yu. N. Sazanov, J. Therm. Anal., 12, 187, 1977.
9. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, Механика полимеров, 1975, 47.
10. R. Flory, Proc. Roy. Soc., A234, 60, 73, 1956; J. Polymer Sci., 49, 105, 1961.
11. Ю. Г. Баклагина, А. В. Ефанова, Н. Р. Прокопчук, Л. Н. Коржавин, А. В. Сидорович, Ф. С. Флоринский, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 221, 609, 1975.
12. Н. Р. Прокопчук, Л. Н. Коржавин, А. В. Сидорович, И. С. Милевская, Ю. Г. Баклагина, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 236, 127, 1977.
13. Н. Р. Прокопчук, Ю. Г. Баклагина, Л. Н. Коржавин, А. В. Сидорович, М. М. Котон, Высокомолек. соед., A19, 1126, 1977.
14. И. И. Перепечко, Введение в физику полимеров, «Химия», 1978, гл. 3; Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Курс физики полимеров, «Химия», 1976, гл. 2.
15. Л. Н. Коржавин, Н. Р. Прокопчук, Ю. Г. Баклагина, Ф. С. Флоринский, Н. В. Ефанова, А. М. Дубнова, С. Я. Френкель, М. М. Котон, Высокомолек. соед., A18, 707, 1976.
16. С. Н. Журков, Докл. АН СССР, 47, 493, 1945; 49, 201, 1947.
17. Е. П. Краснов, А. Е. Степаньян, Ю. И. Митченко, Ю. А. Толкачев, Н. В. Лукашева, Высокомолек. соед., A19, 1566, 1977.
18. В. А. Зубков, Т. М. Бирштейн, И. С. Милевская, Высокомолек. соед., A17, 1955, 1975.
19. Ю. Г. Баклагина, И. С. Милевская, Н. В. Ефанова, А. В. Сидорович, В. А. Зубков, Высокомолек. соед., A18, 1235, 1976.
20. А. А. Аскадский, Ю. И. Матвеев, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 238, 592, 1978.
21. S. Frenkel, J. Polymer Sci., Polymer Symp., 58, 195, 1977.
22. S. Frenkel, J. Polymer Sci., Polymer Symp., 61, 327, 1977.
23. Т. М. Бирштейн, А. М. Скворцов, А. А. Печерская, Тезисы докладов на XIX научной конференции ИВС АН СССР, 1979, стр. 109.

**CHEMICAL STRUCTURE AND GLASS TRANSITION TEMPERATURE
OF POLYARIMIDES**

Korzhavin L. N., Bronnikov S. V., Frenkel' S. Ya.

S u m m a r y

The glass transition temperatures for 48 polyarimides have been calculated by Askadskii-Slonimskii relation. The correlation between glass transition temperature and flexibility of the chain of a macromolecule as well as the concentration of imide cycles responsible for the intermolecular interactions was established. The critical value of the chain rigidity was determined being equal to 0.67. For higher rigidities the glass transition temperature depends on the forces of intermolecular interaction of adjacent chains only.
