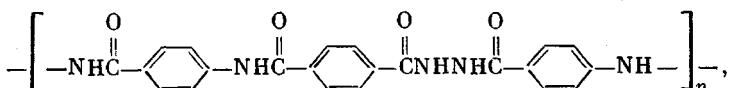


**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ
В ПОЛИАМИДГИДРАЗИДАХ И ПОЛИАМИДОКСАДИАЗОЛАХ
МЕТОДОМ ЯМР**

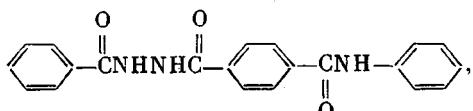
**Митченко Ю. И., Бронштейн Л. М., Жиздюк Б. И.,
Чеголя А. С.**

Создание полимерных материалов, обладающих высокими прочностными и термическими характеристиками и в то же время легко перерабатываемых в различные изделия, является важной задачей настоящего времени. Неоднократно [1, 2] отмечалось, что для термостойких полимеров большое значение имеют исследования характера молекулярных движений и их проявлений в различных по химической природе полимерах. Интересным объектом в этом отношении являются ранее не исследованные полиамидгидразиды (ПАГ) и полиамиドоксадиазолы (ПАОД).

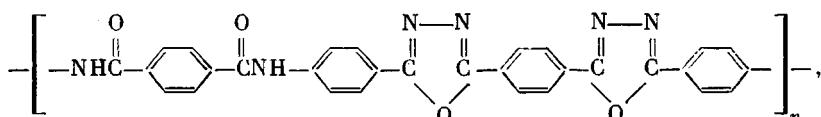
В настоящей работе изучены молекулярные движения в ПАГ



а также в соединениях, моделирующих элементарный фрагмент ПАГ



и в ПАОД



полученных поликонденсацией ПАГ при 600–620 К, методом ЯМР широких линий. Спектры ЯМР записывали на спектрометре с автодинным генератором на частоте 40 мггц. Величины второго момента H^2 линий ЯМР определены согласно работе [3]. Термомеханические свойства исследованы на невытянутых волокнах ПАГ, сформованных в воду. Для исследований использовали регулярный (ПАГ_р) и нерегулярный (ПАГ_н) полиамидгидразиды. Под регулярностью подразумевается порядок чередования амидных и гидразидных фрагментов в цепи макромолекулы.

Синтез ПАГ_н осуществлялся на основе гидразида *n*-аминобензойной кислоты и дихлорангидрида терефталевой кислоты [4]. ПАГ_р синтезировали на основе симметричного гидразиддиамина [5] и дихлорангидрида терефталевой кислоты. Характеристическая вязкость ПАГ_н составляла 5,8 дл/г.

В работе [2] показано, что важнейшим фактором, определяющим термическую устойчивость полимерных систем, является эффект межмолекулярного торможения, обусловленный взаимодействием плоскостных гетероциклических группировок и зависящий от характера упаковки и степени упорядоченности звеньев цепи. О большой роли взаимоупорядоченности плоскостных группировок в процессах циклизации сообщалось также в работе [6]. Эти основополагающие концепции следовало проверить и для исследуемых полимеров.

ПАГ-волокна так же, как и другие термостойкие волокна, обладают традиционной термомеханической кривой (рис. 1). До 550К наблюдается усадка волокна, а при больших температурах отмечается эффект само-

произвольного удлинения, описанный ранее в работе [7]. Согласно работе [7], его следует связать со структурными перестройками, происходящими за счет релаксационных переходов при $T \leq T_c$. На рис. 2, 3 представлены температурные изменения величины второго момента, отражающие молекулярную подвижность в данных полимерах. Поскольку ни для одного из исследуемых полимеров не фиксировали узкую ком-

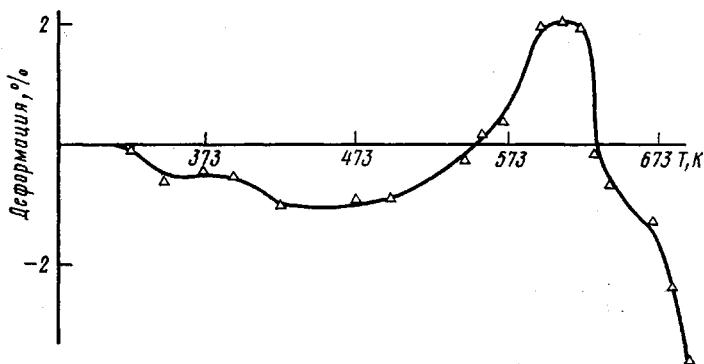


Рис. 1. Термомеханическая кривая нерегулярного ПАГ (нагрузка 0,263 г, скорость подъема температуры 3 град/мин)

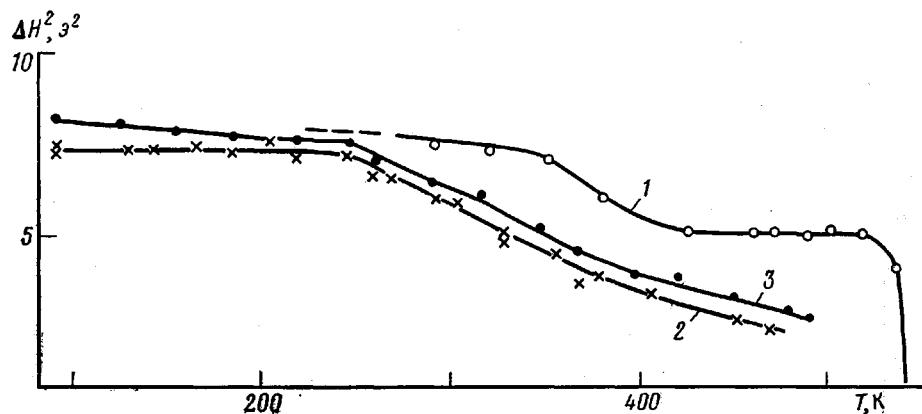


Рис. 2. Температурная зависимость величины ΔH^2 для модельного соединения (1), ПАГ_м (2) и ПАГ_п (3)

поненту в спектре ЯМР, то очевидно, что в данных системах не реализуется броуновское движение цепей с частотами 10^3 – 10^4 гц. Это соответствует тому факту, что при $T \leq T_c$ невозможны интенсивные движения полимерной макромолекулы, но возможны локальные движения отдельных фрагментов.

Обращает на себя внимание совпадение величин ΔH^2 при 190 К для модельного соединения и ПАГ. Учитывая, что полный второй момент есть аддитивная сумма внутримолекулярного и межмолекулярного вкладов, можно, исходя из структуры молекулы, определить их величины [3]. Используя формулу Бан-Флека, вандерваальсовы радиусы атомов и справочные значения длии химических связей, определяли внутримолекулярный вклад в ΔH^2 . Полагая, что атомные группировки полимерной молекулы развернуты так, что не деформируются вандерваальсовы радиусы атомов, получили, что для модельного соединения внутримолекулярный вклад равен $3,4 \text{ э}^2$, для ПАГ-3,5 э^2 , для ПАОД-3,9 э^2 . Следовательно, в первом

приближении межмолекулярные вклады в данных полимерах одинаковы. Поскольку межмолекулярный вклад обратно пропорционален шестой степени расстояния между молекулами, очевидно, что плотности упаковки в модельных соединениях ПАГ и ПАОД аналогичны.

Однако температурная зависимость ΔH^2 в этих системах различна. Общим является только то, что для всех систем при $T \leq T_c$, T_{pl} наблюдается область резкого уменьшения величины ΔH^2 , связанная с релаксационными процессами в них. При этом для регулярного и нерегулярного ПАГ

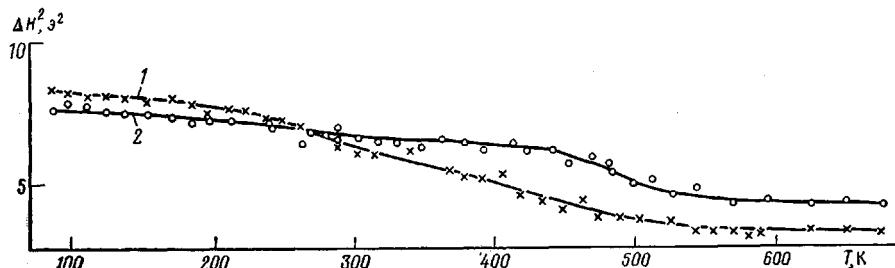


Рис. 3. Температурные зависимости величины ΔH^2 для ПАОД_н (1) и ПАОД_р (2)

уменьшение ΔH^2 начинается значительно раньше (250К), нежели в модельном соединении (340К), а для ПАОД этот переход сдвинут уже в область более высоких температур (420–570 К) и осуществляется в более широком температурном интервале. Согласно работе [8], для систем, содержащих плоскостные группировки и звенья, одной из форм локальных движений являются их крутые колебания, способные уменьшить ΔH^2 на 2–5 э². По-видимому, и в изучаемых полимерах можно связать наблюденные уменьшения ΔH^2 с крутыми колебаниями фрагментов макромолекулы.

Исходя из предположения идентичности характера реализуемых движений и близости межмолекулярных расстояний в данных системах, сле-

дует считать, что большую роль в температурном различии наблюдавшихся переходов играет степень совершенства структурной организации соответствующих полимерных систем, определяющих эффект межмолекулярного торможения [2]. Величина эффекта зависит от степени кооперативности движения плоскостных группировок, поэтому уменьшение степени кооперативности, т. е. увеличение дефектности упаковки плоскостных группировок, для ПАГ приводит к тому, что молекулярные движения в ПАГ реализуются при более низких

Рис. 4. Термогравиметрические кривые для ПАОД_н (1) и ПАОД_р (2)

температурах, чем у модельного соединения. Уменьшение эффекта межмолекулярного торможения в ПАГ приводит к резкому нарастанию интенсивности движения, чем и обусловлена возможность процесса циклодегидратации уже при 510К, в то время как для модельного соединения интенсивная подвижность реализуется лишь при 540К.

Небольшие различия в величинах ΔH^2 , наблюдаемые для ПАГ_р и ПАГ_н, свидетельствуют о том, что регулярность строения совместно с возможным различием в числе гидразидных и амидных групп в макроцепи

приводит к менее совершенной структурной организации ПАГ_в, по сравнению с ПАГ_р.

Переход к ПАОД, у которых возрастает набор слоев плоскостных группировок за счет образования оксиациального цикла, сопровождается двумя эффектами. Для ПАОД_р при увеличении плоскостных слоев эффект торможения возрастает, что приводит к увеличению температуры, при которой наблюдается падение величины ΔH^2 (430К). Для нерегулярного ПАОД наряду с реализацией структур подобных ПАОД_р появляются и структуры с повышенной дефектностью, даже по сравнению с ПАГ так, что четкое начало изменения ΔH^2 в этом полимере не фиксируется. Подтверждением уменьшения интенсивности молекулярного движения за счет эффекта межмолекулярного торможения являются и более низкие абсолютные изменения величины ΔH^2 для ПАОД_р, по сравнению с ПАОД_в, в области релаксационного перехода. Это снижение интенсивности движения и обусловливает повышенные термические свойства ПАОД_р по сравнению с ПАОД_в. Экспериментальным подтверждением этого являются кривые термогравиметрического анализа (рис. 4). Из них четко видно, что потери веса для ПАОД_р начинаются при температурах на 80° выше, чем для ПАОД_в, а повышенная дефектность упаковки ПАОД_в проявляется в больших абсолютных значениях потери веса. Таким образом, ясно, что основные положения работ [2, 6] справедливы для ПАГ и ПАОД.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию
18 II 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Мавричева, А. А. Аскадский, В. Е. Гуль, Высокомолек. соед., A19, 2379, 1977.
2. Е. П. Краснов, А. Е. Степаньян, Ю. И. Митченко, Ю. А. Толкачев, Н. В. Лукашева, Высокомолек. соед., A19, 1566, 1977.
3. И. Я. Слоним, А. И. Любимов, ЯМР в полимерах, «Химия», 1966.
4. Л. М. Бронштейн, Л. В. Прозоров, Б. И. Жиздюк, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Е. С. Кронгауз, В. И. Кленин, А. С. Чеголя, Препринты II Международного симпозиума по химическим волокнам, т. 1, Калинин, 1977, стр. 82.
5. J. Preston, W. B. Black, W. L. Hofferbert, J. Macromolec. Sci. Chem., A7 (1), 45, 1973.
6. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, С. А. Астафьева, А. Ж. Таева, Е. П. Гуркова, Докл. АН СССР, 245, 1118, 1979.
7. Г. И. Кудрявцев, А. А. Аскадский, И. Ф. Худошев, Высокомолек. соед., A20, 1879, 1978.
8. Ю. И. Митченко, А. В. Долгов, Е. П. Краснов, Высокомолек. соед., A17, 2091, 1975.

УДК 541.64:539.3

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИПЕНТЕНАМЕРОВ С РАЗЛИЧНЫМ СООТНОШЕНИЕМ *цис*- И *транс*-ЗВЕНЬЕВ

Редькина Л. И., Маковецкий К. Л., Долгоплоск Б. А.

Ранее была показана возможность получения полипентенамеров с различным содержанием *цис*- и *транс*-звеньев при полимеризации циклонентена под влиянием каталитической системы WCl₆ – тетрааллилсилик [1]. Основным фактором, определяющим микроструктуру полимера, является температура полимеризации: количество *транс*-звеньев в полимерной цепи с повышением температуры возрастает от 1–4% при –30° и ниже, до 70–80% при 30°.