

**ВЛИЯНИЕ РАЗНОЗВЕННОСТИ НА ТЕМПЕРАТУРУ
СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДОВ**

*Берикетов А. С., Микитаев А. К., Оранова Т. И.,
Коршак Б. В., Кущева В. Б.*

В настоящее время наиболее изученным из полиимидов является полипирамеллитимид (ПМ), однако имеющиеся в литературе данные о его свойствах противоречивы. В частности, в оценке температуры стеклования T_g существуют различные мнения [1]. Так, в работе [2] высказано предположение о том, что ПМ находится в стеклообразном состоянии до температуры его разложения. В то же время в работах [1, 3] приведены измеренные различными методами численные значения $T_g = 643$ [1] и 663 К [3].

Одной из причин такого положения в оценке T_g ПМ может быть присутствие в полимере дефектных структур, оказывающих влияние на термические свойства.

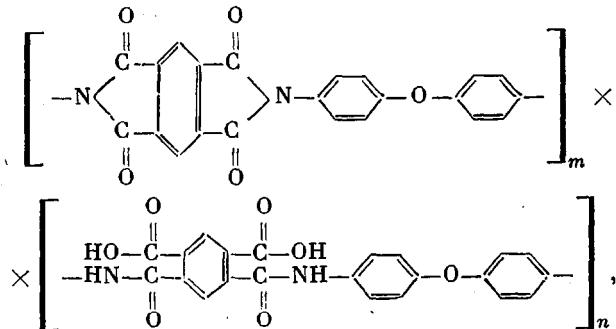
В связи с этим представляет интерес оценить T_g расчетным методом исходя из химического строения повторяющегося звена полимера в зависимости от содержания дефектных структур

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

где $N_A \sum_i \Delta V_i$ — ван-дер-ваальсовый объем повторяющегося звена полимера; $\sum_i K_i$ — аддитивная величина, имеющая размерность объема; A — константа.

Использование расчетной схемы особенно перспективно в тех случаях, когда экспериментальное определение T_g по каким-либо причинам затруднено. Это относится, в частности, к полиимидам, для которых в силу особенностей их получения термической циклизацией не удается определять однозначно T_g .

Предположим, что структуру повторяющегося звена реального ПМ можно представить в виде сополимера пиромеллитимид + дефект



где m и n — мольные доли.

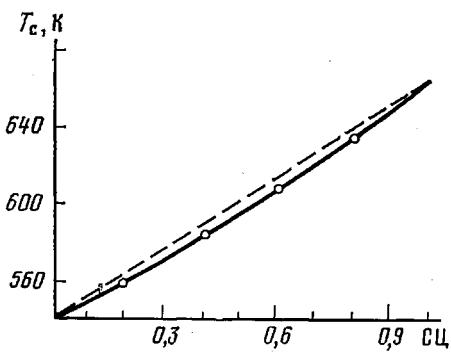
В данном случае в качестве дефекта выступают незациклизованные фрагменты полiamидокислоты. Таким образом, линейная цепочка атомов, содержащая незациклизованные фрагменты, является моделью полимерной цепи с одним из возможных дефектов в ее химической структуре.

Для анализа зависимости T_c модельного сополимера от состава воспользуемся соотношением (1). В случае сополимеров ван-дер-ваальсовый объем $\sum_i \Delta V_i$ и аддитивная величина $\sum_i K_i^*$ определяются следующим образом:

$$\sum_i \Delta V_i = \sum_i \sum_j C_j^m \Delta V_{ij} \quad (2)$$

$$\sum_i K_i^* = \sum_i \sum_j C_j^m K_{ij}, \quad (3)$$

т. е. суммированием соответствующих величин параметров исходных гомополимеров (зациклизованные и незациклизованные фрагменты), пропорциональных мольным концентрациям C_j^m их сополимеров. Значение $\sum_i K_i^*$ повторяющихся звеньев не-



Зависимость T_c от степени циклизации (СЦ) модельного сополимера пиромеллитимид+дефект

трудно найти суммированием соответствующих инкрементов [4], учитывая природу и тип межмолекулярного взаимодействия. Величина $\sum_i \Delta V_i$ вычислена по методике работы [5].

В качестве примера приведем ход расчета $\sum_i K_i^*$, $\sum_i \Delta V_i$ и T_c для пирометиллитимида.

В аддитивную величину $\sum_i K_i^*$

входят инкременты атомов С, Н, О, N, а также инкременты диполь-дипольного взаимодействия K_d^* , число которых, равное 2,5, берется исходя из результатов обработки экспериментальных данных по T_c ряда полиимидов, приведенных в работе [4] методом наименьших квадратов

$$\sum_i K_i^* = 22K_C + 10K_H + K_O + 4K_O + 2K_N + 2,5K_d = 256,94$$

Величину мольного объема легко найти суммированием инкрементов объемов и атомных групп

$$\sum_i \Delta V_i = 308 A^3; \quad N_A \sum_i \Delta V_i = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 308 = 185 \text{ см}^3$$

$$\lg T_c = 256,94/185 + 1,435 = 666 K$$

$$\text{Для полиамидокислоты } \sum_i K_i^* = 270,8; \quad N_A \sum_i \Delta V_i = 208,65 \text{ см}^3.$$

Значения T_c модельного сополимера, рассчитанные по формуле (1) с использованием формул (2) и (3), показаны на рисунке. Видно, что экспериментальные данные, определенные в работах [1, 3], укладываются в узком интервале значений степени циклизации (разброс 6–8%) и лежат в области высоких степеней циклизации, где точная оценка степени завершенности затруднена. Это подтверждает изложенное выше предполо-

жение о возможном влиянии неконтролируемых дефектных звеньев на смещение области температурного перехода.

Зависимость T_c от состава, как видно из рисунка, описывается кривой, расположенной несколько ниже линейной зависимости. По экспериментальным данным [6], характер изменения T_c от состава для полиимида самого различного строения приблизительно такой же, что подтверждает в известной степени правильность проведенных вычислений.

Интересно сравнить характерные температуры ПМ — T_c и температуру начала деструкции T_d .

Следует отметить, что надежные экспериментальные данные о физических свойствах полиимидов, в том числе по T_c и T_d , получены в последнее время. Поэтому при сравнении мы ограничились данными работ [1, 3] по T_c и работы [7] по T_d . Температура начала деструкции ПМ на воздухе в среднем 653 К [7]. Сопоставляя с расчетными данными T_c , видим, что область T_c близка к области начала деструкции, т. е. $T_c \geq T_d$.

Таким образом, как показывают наши расчеты, величина T_c ПМ в зависимости от содержания дефектных звеньев может изменяться в широких пределах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Перепечко И. И., Проказов А. В. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 6, с. 757.
2. Лурье Е. Г., Коврига В. В., Лебединская М. Л. Механика полимеров, 1972, № 1, с. 45.
3. Coulehan R. E., Pukerig T. L. Polymer Preprints, 1971, № 12, р. 305.
4. Аскадский А. А. Успехи химии, 1977, т. 56, № 6, с. 1122.
5. Китайгородский А. И. Органическая кристаллохимия, М.: Изд-во АН СССР, 1954, с. 559.
6. Лайус Л. А., Бессонов М. И., Флоринский Ф. С. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 9, с. 2006.
7. Котон М. М., Бессонов М. И., Сазонов Ю. И. Пласт. массы, 1981, № 5, с. 22.

Институт высокомолекулярных соединений
при Кабардино-Балкарском
государственном университете

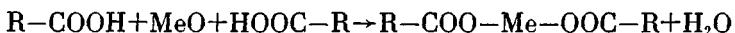
Поступила в редакцию
17.VII.1982.

УДК 541.64:678.76

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРИРОВАНИЯ ЖИДКИХ ДИВИНИЛЬНЫХ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ КАУЧУКОВ СОЛЯМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Шаболдин В. П., Крашенинников А. И.

Известно [1], что карбоксильные группы, содержащиеся в каучуках, способны к активному взаимодействию с оксидами и гидроксидами двухвалентных металлов. Это часто используют для вулканизации данных полимеров. Эффект структурирования ZnO, MgO, Ca(OH)₂ и другими солями заключается в образовании узлов вулканизационной сетки в каучуке за счет ковалентных и ионных (солевых) связей, которые появляются при взаимодействии COOH групп с указанными агентами



В то же время для ряда каучуков, содержащих активные функциональные группы ($-CN$, $-SH$), была показана возможность их структурирования с помощью концентрированных растворов солей некоторых металлов: ZnCl₂, Hg(NO₃)₂, FeCl₃ и т. д. [2, 3]. Введение их в каучук вызывает образование развитой структурной сетки за счет возникновения координационных связей, где ион металла выполняет функцию комплексообразователя, а функциональные группы — аддендов.

Цель настоящей работы — изучение действия растворов солей некото-