

УДК 541.64:532

**ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ  
НОВЫХ ПОЛИМЕРОВ (НА ПРИМЕРЕ ПОЛИИМИДОВ  
И ДРУГИХ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ)**

Кузнецов Н. П., Бессонов М. И.

Проанализированы данные о плотности 74 полииимидов, полиамидоимидов, полизифиримидов, полизифирамидоимидов и полиимидазопирролонов, полученных методом термической имидизации. Установлено, что коэффициент молекулярной упаковки в аморфном состоянии для указанных и всех других классов полимеров постоянен и равен  $K_a = 0,683$ . Коэффициент упаковки в кристаллическом состоянии  $K_k$  постоянен только для близких классов полимеров. Для полигетероариленов  $K_k = 0,76$ . Постоянство  $K_a$  и  $K_k$  позволяет оценивать степень кристалличности по плотности образца и химической формуле полимера.

Степень кристалличности (СК), хотя и не исчерпывающая, но практически единственная количественная характеристика, успешно используемая при анализе физических свойств кристаллизующихся полимеров [1]. Очень важно знать СК у образцов вновь синтезированных полимеров, для этого нужны простые и надежные способы ее оценки по ограниченному числу данных.

В работе [2] показана возможность определять СК по плотности  $\rho$  образца, если известна только плотность  $\rho_a$  полимера в аморфном состоянии (или наоборот только плотность в кристаллическом состоянии —  $\rho_k$ ). Для этого используют эмпирическую связь между  $\rho_a$  и  $\rho_k$  вида  $\rho_k = q\rho_a$  [2, 3], вытекающей из примерного постоянства коэффициентов молекулярной упаковки полимеров в аморфном  $K_a$  [4] и в кристаллическом  $K_k$  [2, 5] состояниях.

Хотя  $q$  примерно постоянно для широкого круга полимеров ( $q = 1,09 \pm 0,04$  по [2]), точность определения СК таким способом не лучше  $\pm 15\text{--}20\%$ , так как в расчетах фигурирует разность  $1 - q$ . Кроме того, есть много случаев [6], когда  $K_k$  существенно отличается от его средней величины. Это резко снижает уверенность в достоверности оценок СК для новых полимеров.

В настоящей работе показано, что если оставаться в пределах близких классов полимеров, то предлагаемый способ определения СК можно усовершенствовать и сделать более точным. Для этого мы проанализировали свои и литературные данные [9—40] о плотности 74 полииимидов, полиамидоимидов, полизифиримидов, полизифирамидоимидов, полиимидазопирролонов в виде пленок, полученных методом термической циклизации. Численные данные для характерных случаев приведены в таблице.

В таблице представлены молекулярная масса  $M$  повторяющегося звена и его собственный объем  $V_c = N_A \sum_i n_i \Delta V_i$ , где  $\Delta V_i$  — вклад в ван-дер-

ваальсов объем звена  $i$ -го атома или группы атомов,  $n_i$  — их число в повторяющемся звене,  $N_A$  — число Авогадро. Величины  $\Delta V_i$  даны в работах [4, 6—8]. Плотности определяли при  $20^\circ$ ,  $\rho$  и  $\rho_a$  — флотационным методом,  $\rho_k$  — по рентгенографическим данным. Об аморфности образцов судили по рентгенографическим и оптическим микроскопическим данным. Коэффициенты молекулярной упаковки  $K$ ,  $K_a$  и  $K_k$  рассчитывали по формуле

$$K = \frac{V_c}{V_n} = \frac{\sum_i n_i \Delta V_i}{M/\rho} \quad (1)$$

Установлено, что величины  $\rho_a$  и  $\rho_k$  известны одновременно только для семи полимеров, в остальных случаях неизвестны либо  $\rho_a$ , либо  $\rho_k$ , либо  $\rho_a$  и  $\rho_k$  одновременно, и невозможно определить СИ по обычным формулам. Такая ситуация типична для новых полимеров. Выход появляется, если обратиться к коэффициентам молекулярной упаковки.

Величина  $K_a$  для 43 полимеров, образцы которых можно получить в аморфном состоянии, меняется в узких пределах — от 0,670 до 0,690. Ее среднее значение равно  $\bar{K}_a=0,683$  (при средней квадратичной ошибке

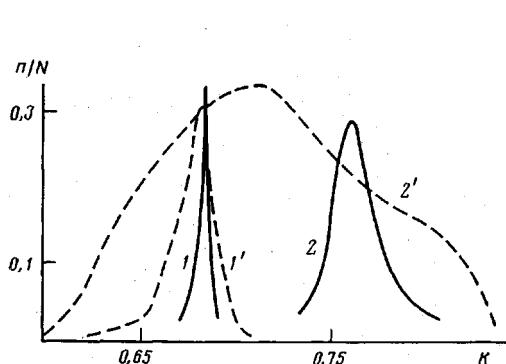


Рис. 1

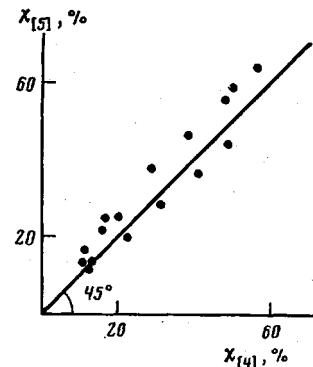


Рис. 2

Рис. 1. Кривые распределения по  $K$  аморфных (1, 1') и кристаллических (2, 2') полимеров; 1, 2 — полиимиды и их производные, 1', 2' — полимеры разных классов [6]

Рис. 2. Сопоставление степеней кристалличности полиимидов и их производных, рассчитанных по уравнениям (4) и (5)

$\pm 0,004$ ) и совпадает с  $\bar{K}_a$ , определенным в работе [4] для других классов полимеров. Соответственно совпадают в обоих случаях и пики дифференциальных распределений  $K_a$  (1 и 1' на рис. 1). Эти результаты позволяют утверждать, что даже такие резко отличающиеся по химическому строению полимеры, как карбоцепные и гетероциклоцепные или линейные и лестничные, имеют в аморфном состоянии постоянный коэффициент упаковки. Величину  $K_a=0,683$  можно использовать как критерий аморфности исследуемых образцов любых новых полимеров.

Коэффициенты упаковки в кристаллическом состоянии  $K_k$  были рассчитаны для 25 полиимидов, семи полизэфиримидов и трех полиамиодимидов. Они колеблются от 0,73 до 0,81, т. е. в значительно меньших пределах, чем величины  $K_k$  для полимеров более существенно отличающихся химическим строением (от 0,6 до 0,9 по данным работы [6]). Это особенно четко видно из сравнения дифференциальных распределений  $K_k$  на рис. 1: для полиимидов и родственных им полигетероариленов оно узкое, для представителей более широкого круга — очень размытое. Соответственно для полиимидов и их производных коэффициент молекулярной упаковки в кристаллическом состоянии можно с уверенностью считать постоянным. Его средняя величина равна  $\bar{K}_k=0,76$  при средней квадратичной ошибке, равной  $\pm 0,02$ .

Этот результат позволяет считать, что и для других крупных классов полимеров коэффициент  $K_k$  должен быть практически постоянным и его численную величину можно надежно определять по небольшой выборке данных. Небезынтересно также поставить вопрос о том, почему коэффициенты упаковки в аморфном состоянии одинаковы для всех полимеров без исключения, а коэффициенты упаковки в кристаллическом состоянии

## Коэффициенты молекулярной упаковки и степень кристалличности полиимидов и их производных

Строение полимера	$V, \text{cm}^3/\text{моль}$	ММ звена	$\rho_a$	$\rho$	$\rho_k$	$K_a$	$K$	$K_k$	Степень кристалличности (%), рассчитанная по уравнениям		Литература			
			$\tau/\text{cm}^3$						(4)	(5)				
<chem>*N1C(=O)c2cc(C(=O)c3cc(C(=O)c4cc(*)c(Nc5ccc(*)cc5)cc4)cc3)cc2C1=O</chem>	180,0	366	—	1,456	1,560	—	0,716	0,767	44	—	[9], [19], [23], [25], [27]			
<chem>*N1C(=O)c2cc(C(=O)c3cc(C(=O)c4cc(*)c(Nc5ccc(*)cc5)cc4)cc3)cc2C1=O</chem>	225,1	442	—	1,410	1,480	—	0,718	0,754	46	—	[9], [28], [37]			
<chem>*N1C(=O)C(=O)CH(C(=O)C2CCC2)C1=O</chem>	176,4	358	—	—	—	0,680	—	—	—	—	[9]			
<chem>*N1C(=O)c2cc(C(=O)c3cc(*)c(Oc4ccc(*)cc4)cc3)cc2C1=O</chem>	185,5	382	1,410	1,428	1,560	0,685	0,693	0,758	13	12	[9], [40], [14], [19], [29], [32]			
<chem>*N1C(=O)c2cc(C(=O)c3cc(*)c(Oc4ccc(*)cc4)cc3)cc2C1=O</chem>	287,0	566	—	1,387	1,490	—	0,703	0,755	26	—	[19], [22], [23], [32]			
<chem>*N1C(=O)c2cc(C(=O)c3cc(*)c(N(-CH2-)n)cc3)cc2C1=O</chem>	240,3	432	—	—	1,390	—	—	0,773	—	—	[39]			
<chem>*N1C(=O)C(=O)CH(C(=O)C2CCC2)C1=O</chem>	184,6	374	1,380	—	—	0,681	—	—	—	—	[9]			

(окончание)

Строение полимера	$\nabla$ , см <sup>3</sup> /моль	ММ звена	$\rho_a$	$\rho$	$\rho_k$	$K_a$	$K$	$K_k$	Степень кристалличности (%) расчетная по уравнениям		Литература			
			$\Gamma/\text{см}^3$						(4)	(5)				
<chem>*N1C(=O)c2cc(Oc3ccc(Oc4ccc(*)cc4)cc3)cc2C(=O)N1c5ccc(Oc6ccc(*)cc6)cc5</chem>	281,4	550	1,346	1,397	-	0,689	0,715	-	42	-	[9]			
<chem>*N1C(=O)c2cc(Oc3ccc(Oc4ccc(*)cc4)cc3)cc2C(=O)N1c5ccc(Oc6ccc(*)cc6)cc5</chem>	286,9	566	1,341	1,365-1,380	1,480	0,680	0,692-0,700	0,750	12-22	17-28	[9], [14], [14]			
<chem>*N1C(=O)c2cc(Oc3ccc(Oc4ccc(*)cc4)cc3)cc2C(=O)N1(-CH2-)6</chem>	222,4	418	1,300	1,350	1,380	0,690	0,718	0,734	47	-	[20], [39]			
<chem>*N1C(=O)c2cc(C(=O)OC(=O)c3ccc(Oc4ccc(*)cc4)cc3)cc2C(=O)N1c5ccc(Oc6ccc(*)cc6)cc5</chem>	309,7	622	1,366	1,389-1,440	1,560	0,682	0,692-0,716	0,777	12-44	12-38	[15], [16], [17], [24]			
<chem>*N1C(=O)c2cc(C(=O)OC(=O)c3ccc(Oc4ccc(*)cc4)cc3)cc2C(=O)N1c5ccc(NC(=O)c6ccc(*)cc6)cc5</chem>	386,1	768	-	1,480	1,520	-	0,744	0,764	79	-	[40]			
<chem>*N1C(=O)c2cc(C(=O)OC(=O)c3ccc(Oc4ccc(*)cc4)cc3)cc2C(=O)N1c5ccc(NC(=O)c6ccc(*)cc6)cc5</chem>	262,1	528	1,382	-	-	0,686	-	-	-	-	[40]			
<chem>*N1C(=O)c2cc(C(=O)OC(=O)c3ccc(Oc4ccc(*)cc4)cc3)cc2C(=O)N1c5ccc(NC(=O)c6ccc(*)cc6)cc5</chem>	234,6	468	1,362	-	-	0,683	-	-	-	-	[12]			
<chem>*N1C(=O)c2cc(Oc3ccc(Oc4ccc(*)cc4)cc3)cc2C(=O)N1c5ccc(Oc6ccc(*)cc6)cc5</chem>	285,3	560	1,345	-	-	0,685	-	-	-	-	[12]			

различны для разных классов. Физический смысл этих эффектов пока не выяснен.

Что касается полиимидов и их производных, то высокая степень постоянства коэффициентов  $K_a$  и  $K_k$  дает возможность вывести формулы для расчета степени кристалличности  $\chi$ , зная либо  $\rho$  и  $\rho_a$ , либо  $\rho$  и  $\rho_k$ , либо только  $\rho$  и химическую формулу полимера. Это соответственно формулы

$$\chi = \frac{\rho - \rho_a}{0,11\rho_a} \quad (2)$$

$$\chi = \frac{1,11\rho - \rho_k}{0,11\rho_k} \quad (3)$$

$$\chi = 12,99 K - 8,87 \quad (4)$$

В ряде случаев нам были известны все величины для расчета численного значения СК по известной формуле

$$\chi = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_k - \rho_a} \quad (5)$$

Это позволило сравнить результаты «прямого» и «приближенного» расчетов СК. Как видно из таблицы и рис. 2, совпадение этих результатов хорошее. Среднее их расхождение не превышает 6 %.

Формулы вида (2)–(4) могут быть выведены для других крупных классов полимеров.

На основании приведенных данных можно сделать несколько общих заключений о склонности полиимидов и их производных к кристаллизации при синтезе методом термической циклизации.

Полиимиды, не содержащие в основной цепи атомных «шарниров» типа —О— или содержащие их только в диангидридной или диаминной компонентах повторяющегося звена, всегда получаются частично кристаллическими со СК до 50 %. Полиимиды с «шарнирами» в обеих компонентах звена могут быть получены и в аморфном состоянии. Полиэфиримиды и полиамидоимиды в большинстве случаев получаются кристаллическими. СК может достигать 70 % и более. Лестничные полиимидазопирролоны не кристаллизуются.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1977, т. 3, с. 513.
2. Бессонов М. И., Смирнова В. Е. Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 5, с. 352.
3. Ван Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, с. 414.
4. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Китайгородский А. И. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 3, с. 494.
5. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1972, т. 1, с. 1187.
6. Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Китайгородский А. И. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 2, с. 424.
7. Китайгородский А. И. Органическая кристаллохимия. М.: Изд-во АН СССР, 1955, с. 559.
8. Аскадский А. А. Деформации полимеров. М.: Химия, 1973, с. 430.
9. Адррова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полиимиды – новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968, с. 210.
10. Казарян Л. Г., Лурье Е. Г., Игонин Л. А. Высокомолек. соед. Б, 1969, т. 11, № 11, с. 779.
11. Смирнова В. Е., Бессонов М. И., Флоринский Ф. С., Рудаков А. П., Баклагина Ю. Г. Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 7, с. 531.
12. Рудаков А. П., Флоринский Ф. С., Бессонов М. И., Котон М. М., Кузнецов Н. П., Лайус Л. А., Смирнова В. Е. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 1, с. 169.
13. Казарян Л. Г., Лурье Е. Г., Участкина Э. Л., Френкель М. Д., Танущина П. М., Емельянова Л. Н., Доброхотова М. Л. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 5, с. 1087.
14. Казарян Л. Г., Цванкин Д. Я., Гинзбург Б. М., Туйчиев Ш., Коржавин Л. Н., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 5, с. 1199.
15. Адррова Н. А., Артиухов А. И., Баклагина Ю. Г., Борисова Т. И., Котон М. М., Кувшинский Е. В., Мирзаев А., Михайлова Н. В., Никитин В. Н. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 10, с. 2166.
16. Сидорович А. В., Кувшинский Е. В., Котон М. М., Адррова Н. А., Баклагина Ю. Г., Ефанова Н. В., Надежин Ю. С. Докл. АН СССР, 1974, т. 219, № 6, с. 1382.

17. Sidorovich A. V., Koton M. M., Kuushinsky E. V., Nikitin V. N., Adrova N. A., Baklagina Yu. G., Mikhailova N. V. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1974, v. 12, p. 1375.
18. Адро́ва Н. А., Артюхов А. И., Баклагина Ю. Г., Борисова Т. И., Котон М. М., Михайлова Н. В., Никитин В. Н., Сидорович А. В. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 7, с. 1658.
19. Баклагина Ю. Г., Ефанова Н. В., Прокопчук Н. Р., Коржавин Л. Н., Сидорович А. В., Флоринский Ф. С., Котон М. М. Докл. АН СССР, 1975, т. 221, № 3, с. 609.
20. Коршак В. В., Цванкин Д. Я., Бабчинцер Т. М., Казарян Л. Г., Генин Я. В., Выгодский Я. С., Чурочкина Н. А., Виноградова С. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 1, с. 40.
21. Аэриэль А. Е., Лурье Е. Г., Казарян Л. Г., Участкина Э. Л., Воробьев В. Д., Доброготова М. Л., Чудина Л. И., Шкурова Е. Г. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 2, с. 335.
22. Коржавин Л. Н., Прокопчук Н. Р., Баклагина Ю. Г., Флоринский Ф. С., Ефанова Н. В., Дубнова А. М., Френкель С. Я., Котон М. М. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 3, с. 707.
23. Магдалев Е. Т., Гинзбург Б. М., Волосатов В. Н., Мартынов М. А., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 5, с. 306.
24. Сидорович А. В., Баклагина Ю. Г., Надежин Ю. С. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 5, с. 333.
25. Гинзбург Б. М., Магдалев Е. Т., Волосатов В. Н., Прокопчук Н. Р., Френкель С. Я. Механика полимеров, 1976, № 5, с. 771.
26. Кузнецов Н. П., Сидорович А. В., Адро́ва Н. А., Бессонов М. И., Дубнова А. М., Котон М. М. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 6, с. 403.
27. Баклагина Ю. Г., Милевская И. С., Ефанова Н. В., Сидорович А. В., Зубков В. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 6, с. 1235.
28. Гинзбург Б. М., Магдалев Е. Т., Волосатов В. Н., Прокопчук Н. Р., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 12, с. 918.
29. Conte G., Iario L. D., Pavel N. V., Snamrogetti S., Giglio E. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1976, v. 14, № 9, p. 1553.
30. Михайлова Н. В., Никитин В. Н., Сидорович А. В., Адро́ва Н. А., Баклагина Ю. Г., Дубнова А. М., Ефанова Н. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1030.
31. Прокопчук Н. Р., Баклагина Ю. Г., Коржавин Л. Н., Сидорович А. В., Котон М. М. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1126.
32. Sidorovich A. V., Baklagina Yu. G., Kenarov A. V., Nadezhin Yu. S., Adrova N. A., Florinsky F. S. J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1977, v. 58, p. 359.
33. Милевская И. С., Сидорович А. В., Баклагина Ю. Г., Ефанова Н. В., Лаврентьев В. К., Прокопчук Н. Р. Журн. структур. химии, 1978, т. 19, № 1, с. 103.
34. Магдалев Е. Т. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 2, с. 132.
35. Гинзбург Б. М., Магдалев Е. Т., Волосатов В. Н., Френкель С. Я. Механика полимеров, 1978, № 3, с. 394.
36. Сидорович А. В., Михайлова Н. В., Баклагина Ю. Г., Котон М. М., Гусинская В. А., Багракова Т. В., Ромашкова К. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 172.
37. Магдалев Е. Т., Гинзбург Б. М., Волосатов В. Н., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 2, с. 134.
38. Гинзбург Б. М., Магдалев Е. Т., Волосатов В. Н., Туйчиев Ш. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 9, с. 646.
39. Korshak V. V., Babchintzer T. M., Kazaryan L. G., Vasilyev V. A., Genin Ya. V., Azriel A. Ye., Vygodsky Ya. S., Churochkina N. A., Vinogradova S. V., Tsvankin D. Ya. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1980, v. 18, № 2, p. 247.
40. Баклагина Ю. Г., Милевская И. С., Михайлова Н. В., Сидорович А. В., Прохорова Л. К. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 2, с. 337.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
20.V.1984

## ON DETERMINATION OF CRYSTALLINITY OF NEW POLYMERS (POLYIMIDES AND OTHER POLYHETEROARYLENEs)

Kuznetsov N. P., Bessonov M. I.

### Summary

The data on density of 74 polyimides, polyamidoimides, polyesterimides, polyesteramidoimides and polyimidazopyrrolones obtained by thermal imidization method are analysed. The coefficient of molecular packing in amorphous state for all polymers under study is shown to be constant  $K_a=0.683$ . The coefficient of packing in crystalline state  $K_c$  is constant only for similar types of polymers. For polyheteroarylenes  $K_c=0.76$ . This property of  $K_a$  and  $K_c$  permits to evaluate the crystallinity from the density of a sample and chemical formula of a polymer.