

УДК 541.64:542.954

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ
СВОЙСТВ ПОЛИИМИДОФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ
И ПОЛИАМИДОФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ**

Кронгауз Е. С., Беломоина Н. М., Аскадский А. А., Казанцева В. В.,
Бычко К. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В.

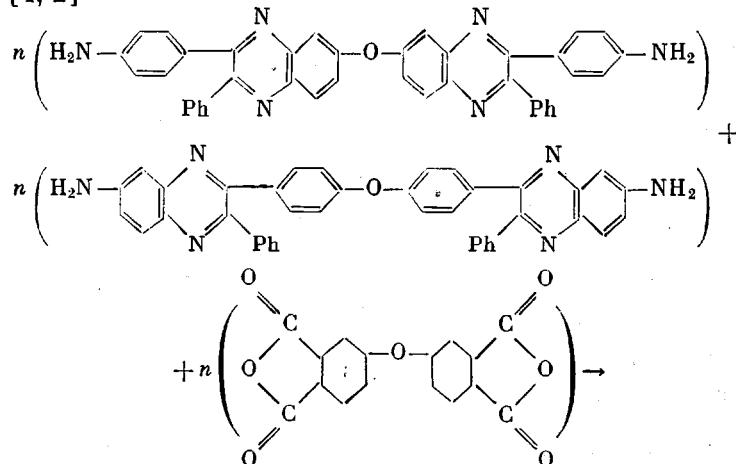
Проведено сравнительное изучение механических и термических свойств двух пар полииимида- и полиамидиофенилхиноксалинов изомерного строения, отличающихся расположением бокового фенильного заместителя. Показано, что влияние химического строения на деформационно-прочностные и термические свойства полимеров заключается в том, что специфическое межмолекулярное взаимодействие за счет фенилхиноксалиновых групп в случае одного из полимеров проявляется между соседними цепями, а в другом случае — внутри повторяющегося звена. Это приводит в последнем случае к ухудшению деформативности и понижению T_c .

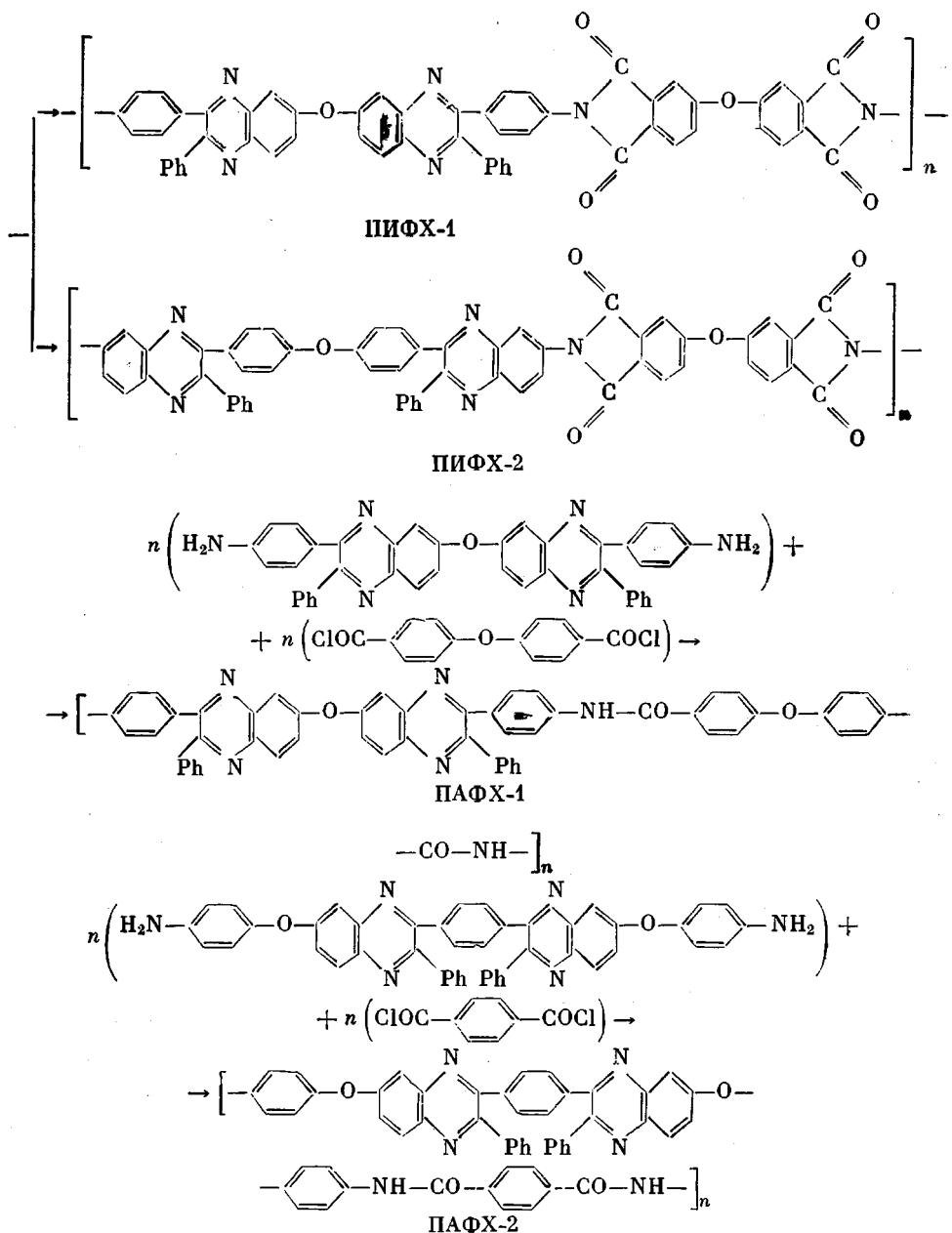
Полимеры, содержащие в своей структуре фенилхиноксалиновые фрагменты, такие как полииимида- и полиамидиофенилхиноксалины, привлекают к себе пристальное внимание, поскольку обладают высокими термическими характеристиками, хорошей растворимостью в органических растворителях, а также способностью перерабатываться в изделия обычными технологическими приемами, что делает их перспективными для создания на их основе изделий [1, 2].

Ранее было замечено [1, 2], что пленки, полученные на основе полимеров различного строения, но одинаковой брутто-формулы, имеют примерно равные прочностные показатели, но существенно отличаются по величине относительного удлинения (иногда на порядок), которое имеет большое значение при дальнейшем использовании пленок.

Выяснение влияния химического строения данных полимеров на их деформативность и теплостойкость явилось целью настоящего исследования.

Синтез полииимидофенилхиноксалинов (ПИФХ) и полиамидиофенилхиноксалинов (ПАФХ) осуществляли взаимодействием бис-(аминофенилхиноксалинов) различного химического строения с диангидридами тетракарбоновых кислот и дихлорангидридами дикарбоновых кислот соответственно [1, 2].





Пленки на основе описанных выше полимеров получены поливом из 10%-ных растворов полимеров в смеси фенол:ТХЭ=1:3 на стеклянную подложку при температуре 80–100°.

При исследовании механических свойств пленок полиимидофенил-

Механические и термические свойства полимеров

Полимер	Свойства пленок			T_c°
	σ , МПа	ε , %	T_c°	
			расч.	эксперимент
ПИФХ-1	96,5	92	291	290
ПИФХ-2	93,0	13	248	250
ПАФХ-1	100,0	95	270	275
ПАФХ-2	97,0	15	231	210

хиноксалинов оказалось, что для пленок ПИФХ-1 характерна несколько большая прочность при растяжении, чем для пленок ПИФХ-2, но существенно большее удлинение при разрыве (таблица). Такой же результат был получен ранее [2] при исследовании механических свойств изомеров полиамидофенилхиноксалинов.

Для того чтобы объяснить причину повышенной прочности и деформативности ПИФХ-1 по сравнению с ПИФХ-2, было сделано предположение, что в случае ПИФХ-2 полярные группы, представляющие собой фенилхиноксалиновые циклы, находятся в тесном контакте друг с другом и внутримолекулярное взаимодействие, возникающее за счет этих групп, проявляется в пределах звена; тогда диполь-дипольное взаимодействие между звеньями соседних цепей не реализуется.

В случае ПИФХ-1 препятствий к проявлению специфического межмолекулярного взаимодействия за счет фенилхиноксалиновых групп между звеньями соседних цепей не имеется, причем данная пара полимеров (ПИФХ-1 и ПИФХ-2) представляет собой изомеры с одинаковой бруттоформулой.

Чтобы подтвердить это предположение, были проведены эксперименты и расчеты по определению температур стеклования двух пар полимеров, строение которых приведено выше. Поскольку сильное межмолекулярное взаимодействие, возникающее за счет отдельных полярных групп, существенно влияет на T_c , то естественно, что когда это взаимодействие проявляется внутри звена, T_c таких полимеров должна быть ниже, чем для полимеров полностью аналогичного строения, но с таким расположением полярных групп, когда межмолекулярное взаимодействие проявляется между звеньями соседних цепей.

С целью количественной оценки этого эффекта проанализируем влияние химического строения двух пар полимеров ПИФХ-1, ПИФХ-2 и ПАФХ-1, ПАФХ-2 на термические характеристики.

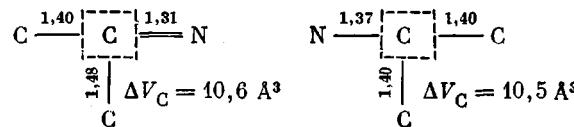
Для расчета температуры стеклования T_c воспользуемся соотношением [1]

$$T_c = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\sum_i a_i \Delta V_i + b_i},$$

где ΔV_i — инкременты ван-дер-ваальсовых объемов атомов; a_i — параметры, характеризующие вклад каждого атома в слабое межмолекулярное взаимодействие; b_i — параметры, характеризующие вклад отдельных полярных групп в сильное межмолекулярное взаимодействие [3, 4]. Поскольку брутто-формулы каждой пары являются одинаковыми, то они имеют совершенно одинаковые ван-дер-ваальсовые объемы и значения

$$\sum_i a_i \Delta V_i. \quad \text{Величины } \Delta V_i \text{ для ПИФХ-1, ПИФХ-2 и ПАФХ-1, ПАФХ-2}$$

были вычислены исходя из ван-дер-ваальсовых объемов атомов, приведенных в работах [3, 4]. Недостающие инкременты ван-дер-ваальсовых объемов, отсутствующие в литературе, были рассчитаны нами в настоящей работе



В результате оказалось, что ΔV_i для повторяющегося звена ПИФХ равно $768,6 \text{ } \text{Å}^3$, а для ПАФХ — $756,5 \text{ } \text{Å}^3$. Величины $\sum_i a_i \Delta V_i$ составляют для ПИФХ — $1636,3 \cdot 10^{-3} \text{ } \text{Å}^3/\text{град}$, а для ПАФХ — $1844,1 \cdot 10^{-3} \text{ } \text{Å}^3/\text{град}$.

Теперь учтем специфику сильного межмолекулярного взаимодействия в этих полимерах, которая выражается с помощью величины $\sum_i b_i$.

ПИФХ-1 и ПИФХ-2 являются изомерами, в которых характер межмолекулярного взаимодействия зависит от расположения фенильных групп по отношению к хиноксалиновым циклам. Если эти группы и циклы находятся в тесном контакте друг с другом, как это имеет место в случае ПИФХ-2 и ПАФХ-2, то взаимодействие, которое появляется из-за наличия этих полярных циклов и групп, реализуется внутри самого звена; в этом случае оно не может проявиться между соседними звеньями и должно быть исключено из расчета. Тогда для ПИФХ-2 $\Sigma b_i = 2b_d + 2b_n$, где b_d — характеристика межмолекулярного взаимодействия, возникающего за счет имидных циклов; b_n — то же за счет бензольных ядер, замещенных в *пара*-положении.

Следовательно, для ПИФХ-2 $\Sigma b_i = -162 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^3/\text{град}$. Для ПИФХ-1 проявляются все типы межмолекулярного взаимодействия. Поэтому $\sum_i b_i = 4b_d + 2b_n = -272,8 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^3/\text{град}$ (величины b_i взяты из работ [3, 4]).

Такой же расчет проделаем для пары ПАФХ. В случае структуры ПАФХ-2 также примем, что взаимодействие за счет фенилхиноксалиновых групп реализуется внутри звена и не проявляется между звеньями соседних макромолекул. Тогда для ПАФХ-2 $\sum_i b_i = 2b_h + 4b_n = -381,6 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^3/\text{град}$; для ПАФХ-1 препятствий к межмолекулярному взаимодействию между цепями не имеется и его необходимо учесть при расчете. Тогда $\sum_i b_i = 2b_h + 4b_n + 2b_d = -492,4 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^3/\text{град}$. Подставляя полученные значения $\sum_i \Delta V_i$, $\Sigma a_i \Delta V_i$ и Σb_i в формулу (1), получаем значения T_c , приведенные в таблице.

Таким образом, если диполь-дипольные взаимодействия проявляются внутри звена, а не между соседними цепями, T_c при прочих равных условиях ниже, чем T_c системы, в которой такое взаимодействие проявляется между цепями. Теперь сравним расчетные данные с экспериментальными.

T_c пленочных и блочных образцов определяли следующим образом. В случае пленочных образцов снимали термомеханические кривые при различных напряжениях σ (рис. 1). Измерения проводили на рычажном приборе с переменным плечом, что обеспечивало поддержание постоянного напряжения в процессе опыта. По экспериментальным термомеханическим кривым были построены зависимости T_c от σ (рис. 2). Экстраполяция левых частей этих зависимостей к $\sigma=0$ дает значения экспериментальной T_c (таблица). Эти значения близки к расчетным данным, что подтверждает правильность сделанных выводов.

Попутно заметим, что график зависимости T_c от σ имеет сложный характер и состоит из двух пологих участков с достаточно резким переходом между ними. В области стеклообразного состояния при изменении механического напряжения наблюдается релаксационный переход для ПИФХ, свидетельствующий о существовании ускорения релаксационных процессов и быстром понижении T_c .

Для определения T_c на блочных образцах использовали релаксационную методику с применением «деформационного скачка», предложенную в работе [5]. Согласно этой методике, монолитные образцы деформируются на определенную величину в условиях одноосного сжатия при некоторой выбранной температуре, а затем измеряется релаксация напряжения при постоянной деформации и непрерывно возрастающей температуре. Вследствие теплового расширения напряжение в неподвижно закреплен-

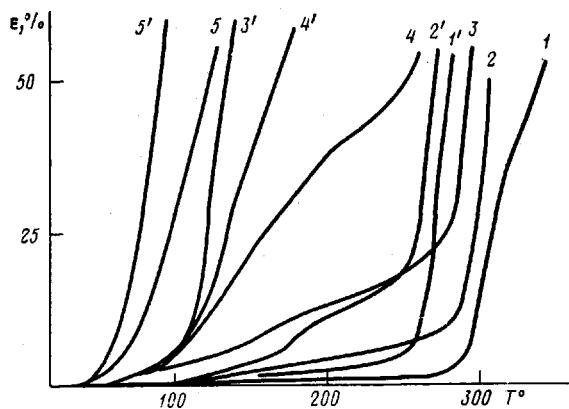


Рис. 1. Термомеханические кривые для ПИФХ-1 (1-5) и ПИФХ-2 (1'-5'), $\sigma=2,5$ (1, 1'); 5,0 (2, 2'); 10,0 (3, 3'); 20,0 (4, 4') и 40,0 МПа (5, 5')

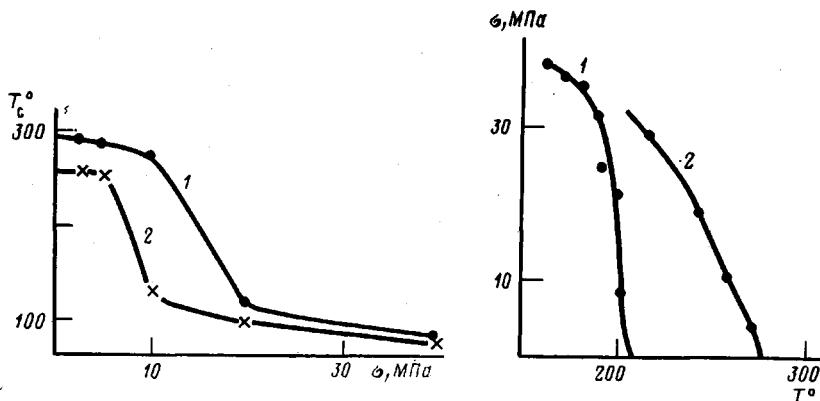


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Зависимость T_c от σ для ПИФХ-1 (1) и ПИФХ-2 (2)

Рис. 3. Кривые, ограничивающие области работоспособности, определенные методом деформационных скачков для ПАФХ-1 (1) и ПАФХ-2 (2)

ном образце возрастает с увеличением температуры, а затем начинает падать в результате ускорения релаксационных процессов. После прохождения первого максимума осуществляется деформационный скачок, т. е. образец быстро разгружается до некоторой произвольно выбранной величины. При дальнейшем нагревании напряжение в образце начинает вновь возрастать, а затем образуется второй максимум напряжения. Далее процедура повторяется еще несколько раз вплоть до спада релаксирующего напряжения до нуля (рис. 3). Кривая, проведенная по точкам максимума, характеризует область напряжений и температур, в которой полимер остается твердым и целым в заданных условиях испытаний. Точка на оси температур, при которой напряжение понижается до нуля, характеризует T_c полимера.

В результате проведенных экспериментов оказалось, что для монолитных образцов T_c имеют значения, приведенные в таблице.

Таким образом, различия в свойствах двух пар полимеров полииимиодифенилхиноксалинов и полиамиодифенилхиноксалинов связаны, по-видимому, с тем, что упомянутые выше специфические взаимодействия в случае одного из полимеров проявляются между соседними цепями, а в другом случае внутри повторяющегося звена. Это приводит в последнем случае к снижению T_c и ухудшению деформируемости. Данный вывод может иметь общее значение и, по-видимому, может быть распространен на другие классы полимеров, звенья которых содержат расположенные рядом полярные группы. Проявление диполь-дипольного взаимодействия между этими группами в пределах самого повторяющегося звена приводит к

тому, что они не участвуют в образовании межмолекулярных связей между цепями, необходимых для застекловывания полимера. Несмотря на наличие полярных групп, обладающих сильным межмолекулярным взаимодействием, в этом случае температура стеклования будет понижена, равно как и деформационные и прочностные свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Беломоина Н. М., Кащутина Л. Л. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 12, с. 2760.
2. Koršak V. V., Krongauz E. S., Travnikova A. P., Belomoina N. M., Raubach H., Hein D. Acta Polymerica, 1983, B. 34, № 4, S. 213.
3. Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Матвеев Ю. И., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2067.
4. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983. 248 с.
5. Вихаускас З. С., Аскадский А. А., Банявичюс Р. Б., Марма А. И. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 10, с. 2227.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмейнова
АН СССР

Поступила в редакцию
5.XI.1984

COMPARATIVE STUDY OF PROPERTIES OF POLYIMIDOPHENYLQUINOXALINES AND POLYAMIDOPHENYLQUINOXALINES

Krongauz Ye. S., Belomoina N. M., Askadskii A. A.,
Kazantseva V. V., Bychko K. A., Slonimskii G. L.,
Korshak V. V.

Summary

Mechanical and thermal properties of two pairs of polyimido- and polyamidophenylquinoxalines of isomeric structure having the different disposition of the side phenyl group have been comparatively studied. The specific intermolecular interaction of phenylquinoxaline groups in one of the polymers is realized between neighboring chains while in another case inside the repeating unit. In the second case the strain-strength properties are worse and T_g is going down.