

сти, в рассматриваемом случае можно написать

$$\frac{1}{S} = \frac{2}{S_1} + \frac{1}{S_2} + \frac{1}{S_3} \quad (2)$$

Результат действия каждого из механизмов может быть вычислен по формуле

$$S_i = \sigma^2 \frac{1 + \cos \theta_i}{1 - \cos \theta_i},$$

где σ^2 — коэффициент, характеризующий заторможенность вращения вокруг валентной связи. При указанных выше значениях θ_i находим $S_1 = 14,9\sigma^2$, $S_2 = 3\sigma^2$ и $S_3 = 2\sigma^2$. Подставляя эти значения S_i в формулу (2), получаем $S = 1,03\sigma^2$. Экспериментальное значение величины S , определяемое из A и λ для ПБО равно $A/\lambda = 2,1$. Сравнение с $S = 1,03\sigma^2$ дает $\sigma = 1,5$. Близкое значение σ было получено и для ПБОТ [1—4]. Величина диаметра $d \approx 10 \cdot 10^{-8}$ см, полученная из экспериментальных данных, может показаться несколько завышенной по сравнению с поперечником мономерного звена, близким к размерам фенильного цикла. Однако для гидродинамического диаметра червеобразной цепи, моделирующей реальную полимерную цепь (см. структурную формулу ПБО), величина $d \approx 10 \cdot 10^{-8}$ см представляется вполне разумной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Михайлова Н. А., Цветков В. Н., Новаковский В. Б. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 10. С. 770.
2. Погодина Н. В., Цветков В. Н., Старченко Л. В., Колот В. Н., Кудрявцев Г. Н. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 799.
3. Цветков В. Н., Новаковский В. Б., Колот В. Н., Кудрявцев Г. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 4. С. 245.
4. Лавренко П. Н., Новаковский В. Б., Микрюкова О. Н., Колот В. Н., Кудрявцев Г. Н., Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 785.
5. Казакова Г. В., Черныхов А. Я., Селиверстова Е. А., Исаева В. А., Котов Ю. И., Хапачуридзе Н. А., Яковлев М. Н., Рusanov A. L., Коршак B. B. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 9. С. 690.
6. Цветков В. Н., Новаковский В. Б., Михайлова Н. А., Волохина А. В., Раскина А. В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 1. С. 133.
7. Цветков В. Н., Лавренко П. Н., Бушин С. В. // Успехи химии. 1982. Т. 11. № 10. С. 1698.
8. Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 7. С. 1621.
9. Hearst J. E., Stockmayer W. H. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 7. P. 1425.
10. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407.
11. Цветков В. Н., Погодина Н. В., Старченко Л. В., Маличенко Б. Ф., Цыпина О. Н., Куличихина Т. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 12. С. 2681.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
9.VI.1986

УДК 541.64:532.77

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ И ПОЛИАМИДОКИСЛОТ В АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Шаблыгин М. В., Комогорова Т. Н., Оприц З. Г.,
Токарев А. В.

Структурная организация макромолекул в твердом состоянии для соединений, содержащих ариленамидные группировки, была предметом ряда спектральных исследований. В частности, было установлено, что арилен-

амидная группировка в полиамидах, имеющая *транс*-конформацию, не компланарна относительно плоскости бензольного ядра [1]. Кристаллизация ароматических полиамидов сопровождается уменьшением энергии Н-связывания амидных группировок относительно друг друга, что является следствием резкого усиления энергии межмолекулярного взаимодействия между системой плоских фениленовых группировок [2]. Растворение ароматических полиамидов и полиамидокислот (ПАК) в активных растворителях приводит к изменению характера ассоциации в системе полимер — полимер и образованию сильных ассоциативных связей в системе полимер — растворитель [3]. Естественно, что изменяется конформационное состояние цепей макромолекул гетероариленамидных систем.

В работе изучены растворы ПА и ПАК, используя данные абсорбционной (ИК) спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Объектами служили растворы ПА- и ПАК-систем в DMAA. Полимеры получены из ряда ароматических диаминов и дикислот. В качестве мономеров использовали диаминодифенил-оксид (I), 5(6)-аминофенил-2(*n*-аминофенил)бензимидазол (II), *m*-фенилендиамин

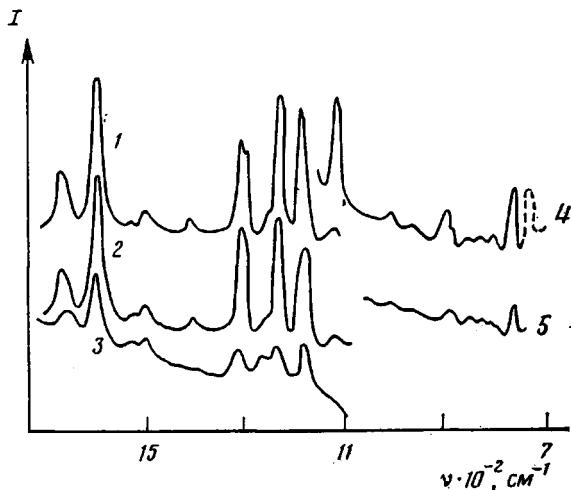


Рис. 1. КР-спектры ПБА: 1, 4 — ЖК-состояние раствора в системе DMAA — LiCl (4 — $\times 10$); 2, 5 — кристаллосольват ПБА — DMAA — LiCl (5 — $\times 10$); 3 — ПБА в блоке

(III), терефталевую (IV), изофталевую (V) и пиromеллитовую кислоты (VI). Исследовали соединения, полученные из диамина I и кислоты VI (полиамидокислота ПАК ПМ), из соединений II и VI (полиамидокислота ПАК ПБИ), из мономеров III и V (поли-*m*-фениленизофталамид ПМФА), из соединений I и III (поли-1,4-сульфон-терефталоиламид ПСА), из мономеров II и IV (полиамидбензимидазол ПАБИ). Исследовали также поли-*n*-бензамид ПБА, полученный из *n*-аминобензойной кислоты. Растворителями служили DMAA, DMSO и амидно-солевая система DMAA — хлориды металлов.

На рис. 1 представлены КР-спектры системы ПБА — DMAA — LiCl, а в табл. 1 — спектральные характеристики этой системы. Известно, что поглощение в области 1650 см^{-1} связано с валентными CO-колебаниями, вовлечеными в межмолекулярную Н-связь амидных группировок. Низкочастотный сдвиг этой полосы обычно объясняется усилением энергии взаимодействия между группой CO и электроноакцепторными группировками с участием атомов азота или полимера или растворителя. По данным ИК- и КР-спектров в твердом состоянии ПБА имеется частота поглощения 1657 см^{-1} . При растворении полиамида в амидно-солевой системе происходит высокочастотное смещение этой полосы к 1670 см^{-1} , что означает ослабление межмолекулярной Н-связи в системе полимер — полимер

Таблица 1

Спектральные характеристики колебательного состояния системы поли-*n*-бензамида в ДМАА – LiCl по данным ИК- и КР-спектров

ν , см ⁻¹	Поляризация	I	ν , см ⁻¹	Поляризация	ν , см ⁻¹	I	ν , см ⁻¹	I	ν , см ⁻¹	I
ИК-спектры						КР-спектры				
твердое состояние		раствор		раствор		паста ПВА – ДМАА		твердое состояние		
770	σ	ср	770	σ	770	сл	–	–	–	–
803	π	ср	804	π	803	о. сл	–	–	–	–
840	–	о. сл	–	–	840	о. сл	–	–	–	–
855	σ	ср	860	σ	858	о. сл	–	–	–	–
903	π	ср	903	π	902	ср	–	–	–	–
955	–	о. сл	–	–	960	сл	–	–	–	–
980	π	сл	–	–	980	о. сл	–	–	–	–
1015	π	ср	–	–	1018	сл	–	–	–	–
1090	π	ср	–	–	–	–	–	–	–	–
1122	–	сл	–	–	1126	ср	1126	ср	1127	ср
1183	–	–	–	–	–	–	1183	о. сл	1183	с
1190	π	ср	1190	π	1195	о. с	1195	с	–	–
1238	π	с	1240	π	1240	о. с	1240	с	1240	с
1266	σ	ср	1260	σ	1262	о. сл	1262	о. сл	1262	ср
1310	π	сл	1310	π	1309	с	–	–	–	–
1320	–	с	1320	π	1319	с	1319	о. сл	1319	с
1410	π	с	1410	π	1418	сл	1415	сл	–	–
1508	–	с	1508	π	1505	сл	1508	сл	1509	с
1520	π	с	–	–	–	–	–	–	1530	о. с
1600	π	с	1600	π	1603	о. с	1602	о. с	1603	с
1658	σ	с	1670	σ	1671	ср	1675	ср	1665	ср

Примечание. По интенсивности с — сильная полоса,ср — средняя, сл — слабая, о. сл — очень слабая, о. с — очень сильная.

за счет образования ассоциатов между группами N – H полимера и группами C=O(S=O) растворителя. Осаждение ПВА с сохранением в системе растворителя приводит к сдвигу указанной полосы полимера к области 1675 см⁻¹, т. е. еще больше ослабляется ассоциация между амидными группировками полимера и усиливается энергия образования ассоциатов в системе полимер – растворитель за счет возникновения кристаллосольватов [4].

При КР-спектроскопических измерениях растворов ПВА было отмечено практическое отсутствие сигнала растворителя несмотря на то, что его мольная доля гораздо больше, чем полимера. Такую высокую чувствительность сигнала полимера для его анизотропного состояния в амидносоловой системе, вероятно, можно связать с эффектом гигантского комбинационного рассеяния за счет многократного внутреннего отражения в анизотропных доменах. Действительно, наиболее интенсивная полоса рассеяния в чистом ДМАА с частотой 735 см⁻¹ более чем на порядок имеет меньшую интенсивность, чем полосы ПВА с частотами 1603, 1195 и 1240 см⁻¹. Удаление растворителя не вызывает относительного возрастания полос рассеяния полимера при его концентрировании, а происходит резкое снижение интенсивности всех полос спектра. Это может быть связано с увеличением доли некогерентного рэлеевского рассеяния над когерентным раман-рассеянием при переходе от анизотропного ПВА раствора к блоку.

Ранее отмечали [5], что в области 1000–700 см⁻¹ спектров аprotонных растворителей отсутствует их поглощение, и в этом спектральном интервале ПВА характеризуется наличием ряда полос поглощения. Для ароматических полiamидов и полiamидокислот других систем полосы по-

глещения могут быть связаны с внеплоскостными деформационными колебаниями связей C—H бензольных ядер и деформационными колебаниями амидной группировки Амид IV.

На рис. 2 представлены участки поляризационных спектров ПБА в твердом состоянии этого полимера и в 11%-ном растворе амидно-солевой системы при реализации ЖК-состояния. Полосы поглощения с частотами 803, 905 см^{-1} (π -поляризация) и 860 см^{-1} (σ -поляризация) при переходе от блока к раствору не меняют своего положения, однако их относительная интенсивность и эффективность ориентации различны (табл. 2). ПБА

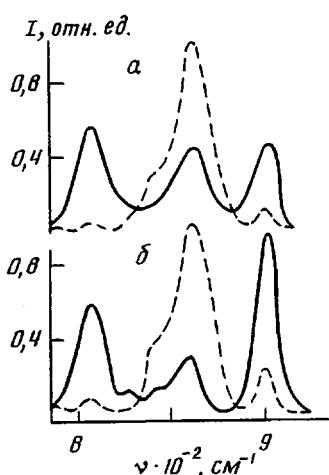


Рис. 2

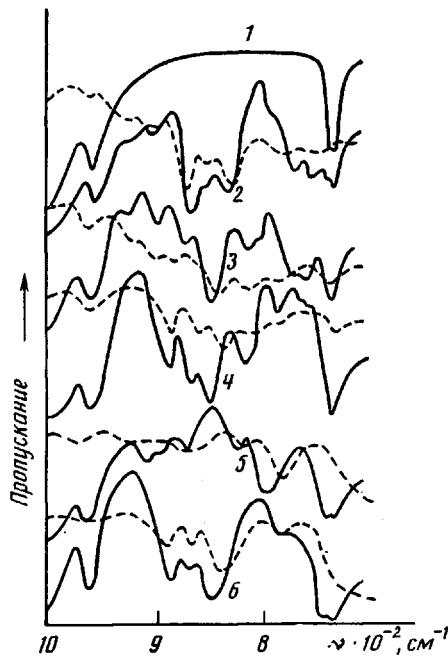


Рис. 3

Рис. 2. ИК-поляризационные спектры ПБА. а – ПБА в блоке; б – 11%-ный раствор полимера в системе DMAA – LiCl. Сплошные кривые – π -поляризация, штриховые – σ -поляризация

Рис. 3. ИК-спектры ряда ПА и ПАК в твердом состоянии (штриховые кривые) и в растворах аprotонных растворителей (сплошные). 1 – DMAA, 2 – ПАК ПМ, 3 – ПАК ВМ, 4 – ПАБИ, 5 – ПМФА, 6 – ПСА

является наиболее жесткоцепным полимером с минимальными возможностями конформационных перестроек в цепях макромолекул, поэтому постоянство частот и изменение интенсивностей поглощения можно объяснить изменением типа межмолекулярного взаимодействия в системе полимер – полимер и полимер – растворитель при переходе от раствора к блоку.

На рис. 3 приведены ИК-спектры растворов и твердой фазы других исследуемых полиариленамидов, а в табл. 3 – значения частот и относительных интенсивностей полос поглощения ряда ПА и ПАК. В отличие от более жесткоцепного ПБА для ПСА, ПАБИ, ПМФА, ПАК ВМ и ПАК ПМ при переходе от растворенного состояния к блоку характерно не только изменение относительных интенсивностей рассматриваемых полос поглощения. Наблюдаемые значительные частотные сдвиги объясняются изменением конформационного состояния в цепях ПА и ПАК. Действительно, в основной цепи макромолекул этих полимеров содержатся звенья, которые способствуют ее свертыванию либо за счет мета-присоединения

Таблица 2

Дихроизм R и относительная интенсивность κ полос поглощения 803, 903, 860 см⁻¹ для анизотропного состояния ПБА в растворе и блоке

ν , см ⁻¹	Состояние полимера	R	$\kappa = D_i/D_0$
803	Раствор	8,5	0,29
	Блок	12	0,26
903	Раствор	3,5	0,69
	Блок	7,56	0,24
860–855	Раствор	0,85	1,0
	Блок	0,42	1,0

Таблица 3

Значения волновых чисел ν и относительных интенсивностей ряда полос поглощения в области 700–1000 см⁻¹ для ряда ароматических полiamидов и полiamидокислот

Образец	ν , см ⁻¹		D_i/D_0	
	блок	раствор	блок	раствор
ПСА	776	782	0,15	0,23
	832	843	1,1	1,0
	862	865	0,45	0,55
	886	882	0,53	0,73
ПМФА	775	788	1,0	1,0
	812	819	0,26	0,37
	860	864	0,36	0,41
	—	892	—	0,15
	920	906	0,43	0,5
ПАБИ	776	780	0,43	0,43
	798	810	0,71	0,71
	834	845	1,0	1,0
	857	863	0,68	0,68
	883	885	0,66	0,66
ПАКПМ	757	758	0,6	0,78
	780	776	0,6	0,7
	832	839	1,0	1,0
	855	860	0,72	0,92
	872	872	1,11	1,63
	904	902	0,26	0,42
	926	924	0,23	0,5
ПАКВМ	737	738	0,79	1,5
	—	757	—	0,65
	783	766	0,71	0,57
	—	804	—	0,17
	813	814	0,87	0,27
	842	847	1,0	1,0
	885	872	0,51	0,24
	901	896	0,5	0,16

Примечание. ПВС — полоса внутреннего стандарта; в качестве ПВС использованы неплоские колебания С—Н бензольного ядра.

амидных группировок к бензольному радикалу, либо вследствие наличия гибких связей. На примере ПМФА было показано [6], что при переходе от аморфного к кристаллическому состоянию этого полимера в исследуемой спектральной области наблюдаются значительные спектральные изменения, которые мы объяснили конформационными переходами из свернутых в вытянутые конформации цепей. Так, в области 855–860 см⁻¹ для

ПМФА положение полос поглощения можно связать с наличием свернутых и распрямленных конформеров соответственно. В случае более упорядоченной системы наблюдается низкочастотное положение этой полосы поглощения. Для всех изученных соединений (табл. 1 и 3) имеющиеся в указанной области полосы претерпевают низкочастотный сдвиг при переходе от раствора к блочному аморфному состоянию данного полимера. Это может быть связано с некоторым развертыванием цепей полимеров, сопровождающим процесс их высаживания.

Для полиамидокислотных растворов в амидных растворителях характерно присутствие полос поглощения с частотами 737 и 757 см⁻¹, интенсивность которых резко уменьшается с проведением реакции циклодегидратации. В указанном интервале частот отсутствуют полосы поглощения, ответственные за колебания бензамидных группировок, и отнесение поглощения в области 740 и 760 см⁻¹, вероятно, следует искать в ионизованных формах COO⁻ группировок.

Таким образом, присутствие ряда полос поглощения в спектральной области 1000–700 см⁻¹ позволяет решать задачи не только структурного типа, но и вопросы аналитических измерений, например при определении концентрации ПА и ПАК систем в аprotонных растворителях, состава сополимеров, механической смеси гомополимеров или изучать механизм циклодегидратационных реакций при получении полиимидов из соответствующих полиамидокислот.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беляев А. А., Краснов Е. П., Степаньян А. Е. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 4. С. 386.
2. Шаблыгин М. В., Пахомов П. М. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 8. С. 386.
3. Шаблыгин М. В., Белоусова Т. А., Никитина О. А., Бондарева Л. В., Бондаренко О. А., Волохина А. В., Токарев А. В., Кудрявцев Г. И. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 6. С. 1229.
4. Иовлева М. М., Платонов В. А., Милькова Л. П., Бандурян С. И., Иванова Н. А. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 6. С. 431.
5. Шаблыгин М. В., Белоусова Т. А., Куличихин В. Г., Платонов В. А., Калмыкова В. Д., Панков С. П. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 4. С. 942.
6. Пахомов П. М., Новак И. И., Шаблыгин М. В., Корсуков В. Е. // Журн. прикл. спектроскопии. 1985. Т. 43. № 2. С. 253.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
9.VI.1986

УДК 541.64:547.1'128:532.77

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ СВЯЗИ $\text{Si} \cdots \text{O} \cdots \text{Si}$ В ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНАХ К ФЕНОЛАМ В РАЗБАВЛЕННОМ РАСТВОРЕ И БЛОКЕ

Твердохлебова И. И., Шитиков В. К., Аббасов Г. У.,
Суткевич О. И., Сергеев В. А.

Проблема изыскания путей получения фенолокремнийорганических олигомеров и полимеров и определения их химической устойчивости обусловлена тем, что такие олигомеры и изделия на их основе сравнительно легко перерабатываются, обладают высокой механической прочностью наряду с рядом свойств, присущим кремнийорганическим соединениям — термическая стойкость, высокие диэлектрические свойства.

В настоящее время имеются обширные публикации о способностях си-