

исходных мономерных продуктах различные низкомолекулярные примеси, оказывающие в числе прочего влияние на величины констант  $a$  и  $K_n$ . Критерием правильности найденных таким образом значений  $K_n$  и  $a$ , а также ММР и различных средних ММ служило согласование характеристических вязкостей, измеренных на вискозиметре и полученных из данных эксклюзивной жидкостной хроматографии с использованием этих значений  $K_n$  и  $a$ .

Таким образом, было охарактеризовано 12 промышленных образцов полиамидокислот. В 11 случаях расхождение в значениях характеристических вязкостей, измеренных и рассчитанных из хроматограмм с использованием соотношения (8), не превышало 10%. В одном случае это расхождение составляло 30%. Рассчитанная для полиамидокислот зависимость (6) представлена на рисунке.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ицкович Л. А., Кабо В. Я., Будтов В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 8. С. 6.
2. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964.
3. Птицын О. Б., Эйзнер Ю. Е. // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 3. С. 1863.
4. Виленчик Л. З., Жмакина Т. П., Беленький Б. Г., Френкель С. Я. // Acta Polymetica. 1985. V. 36. № 3. P. 125.
5. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
17.V.1988

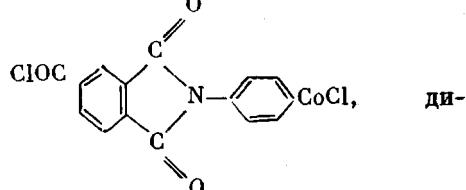
УДК 541.64:542.943.5

## ОЗОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПОЛИАМИДОИМИДОВ РАЗЛИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

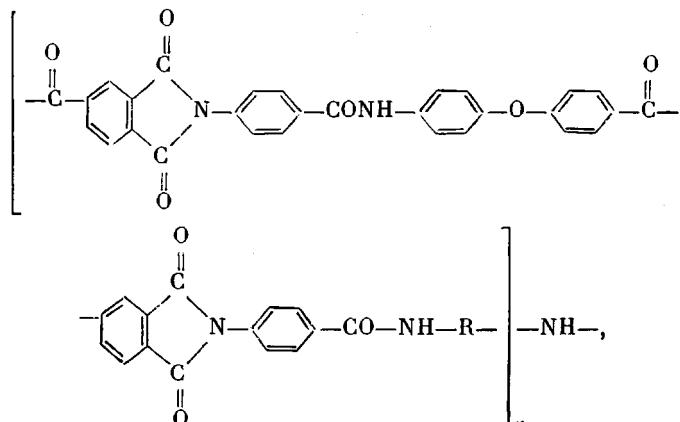
Леднева О. А., Попов А. А., Ромашкова К. А.,  
Гусинская В. А., Заиков Г. Е.

Полиамидоимиды (ПАИ) — перспективные конструкционные материалы, широко используемые в электротехнике, авиационной промышленности и электронике. Установлено, что химическое строение полиамидов оказывает значительное влияние на окислительную стойкость этих полимеров [1]. Вопросы озонной стойкости этих материалов исследованы крайне мало, хотя и представляют несомненный практический интерес. В работе [2] было показано, что ПАИ как содержащие группы  $\text{CH}_2$ , так и не содержащие их, озонируются сходным образом, причем поглощение озона сопровождается симбатным расходованием групп  $\text{NH}$ , а группы  $\text{CH}_2$  при этом не расходуются.

В настоящей работе изучено озонирование полиамидоимидных сополимеров на основе дихлорангидрида



аминодифенилоксида и диаминов, содержащих флуореновые циклы (ПАИ-1), нитрильные (ПАИ-2) и *пара*-фениленовые группы (ПАИ-3):



где  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$  (ПАИ-1),  $\text{R} \sim \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$  (ПАИ-2),  $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$  (ПАИ-3).

Поглощение озона измеряли по разнице концентраций озона на входе и выходе из реактора в данный момент времени; расходование групп NH – методом ИК-спектроскопии по изменению полосы поглощения  $3350 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей колебаниям групп NH [3, 4]. Для устранения диффузионных ограничений исследования проводили на пленках толщиной 25–30 мкм.

Наблюдение за сегментальной подвижностью в полимерах осуществляли методом парамагнитного зонда по методике [5]. Зондом служил стабильный нитроксильный радикал 2,2'6,6'-тетраметилпиперидил-1-оксил, который вводили в пленку из паров при  $25^\circ$ .

На рис. 1 представлены кинетические кривые поглощения озона и расходования групп NH для полиамидоимидов различного химического строения. Как можно видеть, для всех исследованных полимеров поглощение озона сопровождается интенсивным расходованием групп NH, однако количество поглощенного озона на 1 моль NH-групп для ПАИ-1 и ПАИ-3 составляет 1 моль, а для полимера ПАИ-2  $\sim 1,5$  моля. Это, по-видимому, связано с наличием в ПАИ-2 группировок CN, которые также поглощают озон и озонируются в первые минуты реакции [3]. Таким образом, поглощение озона в ПАИ-2 будет обусловлено как расходованием групп CN, содержание которых невелико и не превышает 0,6 моля на 1 мономерное звено, так и расходованием групп NH. К сожалению, по данным ИК-спектроскопии, из-за перекрывания полос нельзя непосредственно измерить расходование групп CN в ПАИ-2. Вероятно, эти группы расходуются полностью в первые минуты реакции, так как реагируют с озоном быстро, следовательно, с определенной степенью точности, в исследуемом интервале времени скорость поглощения озона и для ПАИ-2 можно оценивать по скорости расходования групп NH. В настоящей работе для всех изучаемых полимеров кинетические параметры озонной стойкости рассчитывали по расходованию групп NH.

Как видно из рис. 1, в начальный момент времени скорость расходования групп NH максимальна, затем она постепенно падает и, наконец, достигает некоторого предельного уровня. При повышении температуры скорость увеличивается и достигает нового, более высокого уровня, наступает так называемая «кинетическая остановка процесса».

В настоящее время известен достаточно большой круг реакций в твердых телах, для которых характерна такая кинетическая остановка процесса в изотермических условиях задолго до полного расходования реаген-

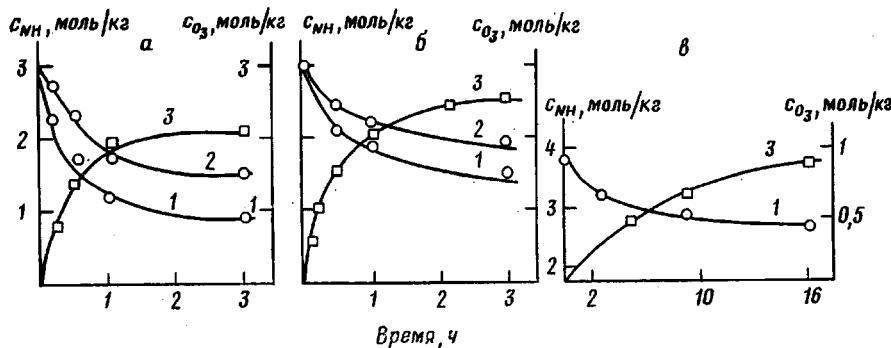


Рис. 1. Кинетические кривые расходования групп NH (1, 2) и поглощения озона (3) для ПАИ-1 (а), ПАИ-2 (б) и ПАИ-3 (в). Здесь и на рис. 2  $T=50$  (1, 3) и  $35^{\circ}$  (2)

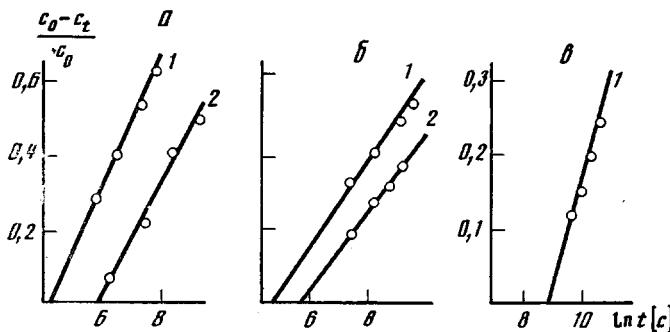


Рис. 2. Анаморфозы кинетических кривых в координатах уравнения (1) для ПАИ-1 (а), ПАИ-2 (б) и ПАИ-3 (в)

тов и дальнейшее протекание реакции при повышении температуры. Подобные кинетические зависимости обычно формально описываются моделью кинетической неэквивалентности реагирующих частиц, предложенной в работах [6, 7].

Согласно этой модели, все реагирующие частицы в твердых полимерах можно разделить на ряд ансамблей, в каждом из которых выполняются обычные кинетические законы и каждый ансамбль характеризуется своей константой скорости. В изотермических условиях реакция будет происходить сначала во всех ансамблях с константами от  $k_{\max}$  до  $k_{\min}$ . Однако по мере протекания реакции процесс в зонах с большими константами будет завершаться и превращение будет происходить лишь в зонах с меньшими константами. Вследствие этого суммарная скорость процесса тормозится задолго до полного израсходования реагирующих центров. При повышении температуры в процесс будут вовлекаться новые частицы и будет достигаться новая, более высокая степень превращения.

Проанализируем с точки зрения этой модели данные рис. 1, предполагая, что ПАИ с озоном реагируют по реакции второго порядка [2], тогда кинетические зависимости расходования групп NH должны описываться уравнением

$$\frac{c_o - c_t}{c_o} = \ln \left( \frac{k_{\max}}{k_{\min}} \right)^{-1} (\ln c_o k_{\max} + \ln t), \quad (1)$$

где  $c_o$  — исходная и  $c_t$  — текущая концентрации групп NH, моль/кг;  $k_{\max}$  и  $k_{\min}$  — максимальная и минимальная константы скорости расходования групп NH;  $t$  — время.

### Кинетические параметры озонирования ПАИ

Полимер	T°	$k_{\max} \cdot 10^4$	$k_{\min} \cdot 10^6$	$\Delta S^*$
		кг/моль·с		
ПАИ-1	35	21	1,06	6,8
	50	49	15	5,7
ПАИ-2	35	10,3	0,066	9,5
	50	26	0,36	8,8
ПАИ-3	50	0,506	0,0092	7,1

$$* \Delta S = \ln k_{\max} / \ln k_{\min}.$$

Согласно уравнению (1), в координатах  $\frac{c_0 - c_t}{c_0} - \ln t$  должны получиться прямые линии, которые представлены на рис. 2.

Следует подчеркнуть, что моделью кинетической неэквивалентности реагирующих центров могут быть хорошо описаны не только реакции озонирования ПАИ, но и их высокотемпературное окисление. По-видимому, особенности синтеза полимеров этого класса таковы, что реакция протекает в ряде случаев многостадийно с формированием требуемой структуры из форполимера или с последующей циклизацией, что и приводит к образованию неоднородностей как в химической, так и в физической структуре полимера и обуславливает кинетическую неэквивалентность реагирующих групп.

По наклону прямых рис. 2 определены соответствующие максимальные и минимальные константы. Полученные значения констант приведены в таблице. Значения констант для ПАИ-1 и ПАИ-2 по порядку величины близки к значениям констант деструкции найлона-66 при озонном воздействии [8] и несколько выше констант, полученных при озонировании ПАИ другой химической структуры [2].

Во всех исследованных полимерах реагируют с озоном группы NH; другие группы расходуются очень быстро, как в ПАИ-2, либо не участвуют в реакции до полного расходования групп NH, как в ПАИ-1. Различие же в константах, кроме химических особенностей, вероятно, связано с различной доступностью реагирующих групп в зависимости от формируемой надмолекулярной структуры.

Для характеристики надмолекулярной структуры ПАИ методом ЭПР была изучена подвижность радикала-зонда в этих полимерах. При введении в полимер спиртовой метки по времени корреляции частоты вращения радикала-зонда можно характеризовать структуру и подвижность той среды, в которой находится зонд [5]. Чем выше время корреляции радикала, тем выше плотность упаковки макромолекул. Так, для исследуемых полимеров определены следующие времена корреляции зонда:  $\tau \cdot 10^{-10}$  с; 1,2 (ПАИ-1), 2,2 (ПАИ-2) и 4,8 (ПАИ-3). Как видно, ПАИ-3 имеет более плотную упаковку макромолекул и, следовательно, самое большое время корреляции радикала-зонда. Рыхлая упаковка макромолекул в ПАИ-1 ( $\tau = 1,2 \cdot 10^{-10}$  с) обеспечивает высокую доступность групп NH и, следовательно, высокое  $k_{\max}$ , в то время как в ПАИ-3 наличие регулярной ароматической структуры способствует более плотной упаковке макромолекул ( $\tau = 4,8 \cdot 10^{-10}$  с), что определяет значительное снижение  $k_{\max}$  (таблица).

Как было показано ранее [9], для ПАИ с мезоморфной структурой параметр  $\Delta S$  непосредственно отражает влияние физической структуры исследуемого полимера на скорость реакции. Более плотная упаковка макромолекул приводит к снижению величины  $k_{\max}$  и  $k_{\min}$  к увеличению  $\Delta S$ . Минимальная плотность упаковки в ПАИ-1 приводит к максимальной скорости расходования групп NH и достижению самого высокого значения

константы  $k_{\max}$ . Более высокая плотность упаковки в ПАИ-2 по сравнению с ПАИ-1 обуславливает увеличение параметра  $\Delta S$  и более низкие значения  $k_{\min}$  при примерно той же величине  $k_{\max}$ .

Таким образом, показано, что для всех исследованных ПАИ поглощение озона сопровождается расходованием групп NH, а в случае ПАИ-2 и исчерпанием групп CN. Рассчитанные кинетические параметры озонной стойкости ПАИ свидетельствуют о том, что введение в макромолекулы больших объемных заместителей или поглощающих озон группировок уменьшает озонную стойкость ПАИ. Наиболее стойким к реакции озонирования оказывается полимер с регулярной ароматической структурой и более высокой плотностью упаковки макромолекул.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус А. А. Полиимида – новый класс термостойких полимеров. Л., 1983. С. 58.
2. Леднева О. А., Попов А. А., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2208.
3. Разумовский С. Д., Раковски С. К., Шопов Д. М., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. София, 1983. С. 86.
4. Наканиси К. Инфракрасные спектры органических соединений. М., 1965. С. 47.
5. Вассерман А. М., Коварский А. Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М., 1986. С. 8.
6. Радциг В. А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. С. 1899.
7. Лебедев Я. С. // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. № 6. С. 1367.
8. Jellinek H. G., Chaudluri A. K. // J. Polymer Sci. A. 1972. V. 10. № 6. P. 1713.
9. Леднева О. А., Попов А. А., Баклагина Ю. Г., Наследов Д. М., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2.

Институт химической  
физики АН СССР  
Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
18.V.1988

УДК 541.64:543.422.23

#### ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЯМР МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В РАСТВОРАХ ЖЕЛАТИНЫ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ

Пименов Г. Г., Самигуллина С. Ф., Гафуров И. Р.,  
Тюрина Н. В.

Для приготовления растворов выбраны желатина марки «Rousselot 3046» ( $M_n \approx 10^5$  и  $M_w/M_n \approx 2,2$ ) с влажностью 8%, определенной методом ЯМР, и растворители D<sub>2</sub>O (99,8%) и DMSO-d<sub>6</sub> (99,5%). Времена поперечной магнитной релаксации измеряли методом Карра – Парселла – Мейбума – Гилла (КПМГ) с временем 200 мкс между π/2- и π-импульсами или по спаду свободной индукции (ССИ) на лабораторном импульсном спектрометре ЯМР с резонансной частотой по протонам 22 МГц. Температуру образца поддерживали с точностью ±0,5°, время выдержки при данной температуре составляло 20 мин.

Рассмотрение экспериментальных результатов начнем с образца 20% желатины + 80% D<sub>2</sub>O. Затухание поперечной намагниченности, получаемое методом КПМГ, как в гелях, так и в растворах описывается суммой двух экспонент

$$A(t) = P_a \exp(-t/T_{2a}) + P_b \exp(-t/T_{2b}), \quad (1)$$

где  $P_a$  и  $P_b$  – относительное содержание (населенность) протонов, магнит-