

4. Кучер Р. В., Минько С. С., Голият И. Ю., Лузинов И. А. // Докл. АН СССР. 1989.

Т. 307, № 4. С. 894.

5. Айлер Р. Химия кремнезема. Т. 2. М., 1982. С. 658.

Отделение Института физической химии  
АН УССР

Поступила в редакцию  
12.02.90

Институт химической физики  
им. Н. Н. Семенова АН СССР

УДК 541.64:539.199

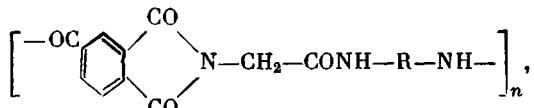
© 1990 г. В. П. Привалко, А. В. Педосенко

## КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ ТЕМПЕРАТУРОЙ СТЕКЛОВАНИЯ И ЖЕСТКОСТЬЮ ЦЕПИ ДЛЯ СИСТЕМАТИЧЕСКОГО РЯДА ПОЛИАМИДОИМИДОВ

Для систематического ряда растворимых пленкообразующих полиамидоимидов с различными молекулярными шарнирами в диаминном фрагменте цепи исследована зависимость температуры основного релаксационного перехода от жесткости цепи полимера. Установлена эмпирическая корреляция между этими параметрами. Исследованные системы обладают достаточно высокой гибкостью цепи и относительно небольшими размерами статистических сегментов.

Ранее [1] была исследована природа множественных термических переходов ряда растворимых пленкообразующих полиамидоимидов (ПАИ) с различными молекулярными шарнирами в главной цепи макромолекулы. Известно [2], что одним из основных параметров, определяющих термические свойства полимеров, является жесткость цепи. В отличие от гибкоцепных полимеров для полигетероариленов (в частности, для ПАИ) данные о взаимосвязи температуры стеклования  $T_c$  и жесткости цепи практически отсутствуют. Очевидно, это связано с возможностью широко варьировать химическое строение и ограниченной растворимостью гетероциклических полимеров [3].

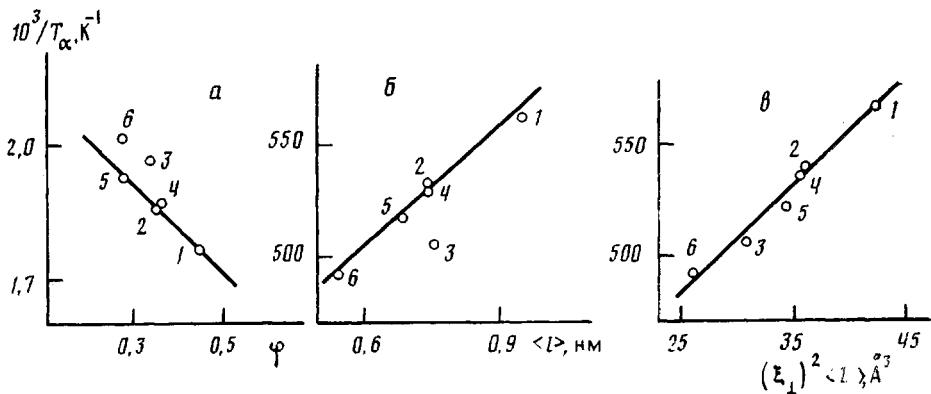
В данной работе предпринята попытка установить корреляцию между  $T_c$  и жесткостью цепи на примере систематического ряда ПАИ общей формулы



где  $\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_4-$  (ПАИ-1),  $- \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array} -$  (ПАИ-2),  
 $- \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array} -$  (ПАИ-3),  $- \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array} -$  (ПАИ-4),  
 $- \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array} -$  (ПАИ-5),  $- \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array} -$  (ПАИ-6).

Синтез ПАИ, методики приготовления образцов и экспериментальных исследований описаны в работах [1, 4, 5].

В табл. 1 приведены основные параметры обнаруженных [1] множественных термических переходов в ПАИ. Как видно, температура  $T_a$  и энергия активации  $\Delta E_a$  основного  $\alpha$ -перехода, являющегося процессом стеклования ПАИ, понижается при переходе от ПАИ-1 к ПАИ-6, т. е. по мере уменьшения мольной доли фталимидных фрагментов в повторяющемся звене.



Зависимость температуры стеклования от мольной доли фталимидных фрагментов (а), средней длины виртуальной связи (б) и произведения  $(\zeta_{\perp})^2 \langle l \rangle$  (в)

ряющимся звене макромолекулы. При этом зависимость  $1/T_\alpha = f(\varphi)$  (рисунок, а) подчиняется известному уравнению Фокса для четырех образцов ПАИ с *n*-фениленовыми ядрами в диаминных фрагментах. Отклонение  $T_\alpha$  для ПАИ-3 от этой зависимости означает, по-видимому, что молекулярный шарнир SO<sub>2</sub> в диаминном фрагменте неэквивалентен шарнирам типа CH<sub>2</sub> или O в ПАИ-2 и ПАИ-4. В то же время различие значений  $T_\alpha$  для ПАИ-5 и ПАИ-6, которые имеют одинаковые брутто-формулы и обладают равными расчетными значениями энергии когезии, может быть связано лишь с изменением условий внутреннего вращения в диаминном фрагменте цепи за счет замены *n*-фениленового ядра *m*-фениленовым.

Согласно теории [6, 7], конформационные характеристики реальных макромолекул с циклическими группировками в главной цепи можно описать с помощью модельной цепочки с незаторможенным внутренним вращением вокруг длинных виртуальных связей. Мерой термодинамической гибкости таких молекул может служить значение персистентной длины *p*, которая в случае одинаковых валентных углов (порядка 120°) определяется эмпирическим соотношением [6]

$$p = (1,7 - 1,8) \langle l \rangle,$$

где  $\langle l \rangle$  — средняя длина виртуальной связи. При расчете значений  $\langle l \rangle$  для всех исследованных ПАИ принимали во внимание, что внутреннее вращение вокруг центральной связи C—N в амидной группе полностью подавлено [6], и последняя всегда находится в плоской транс-конфигурации [6, 8], а вращение вокруг связи C—C, соединяющей фениленовое ядро диаминного фрагмента и группу CONH, не приводит к заметному искажению контура цепи (и, следовательно, не оказывается на ее гибкости).

Таблица I

Основные параметры термических переходов ПАИ  
(В градусах Кельвина)

ПАИ	$T_{\beta'}$	$T_\beta$	$\Delta E_\beta / k \cdot 10^{-3}$	$T_{\alpha'}$	$T_\alpha$	$\Delta E_\alpha / k \cdot 10^{-3}$
1	195	313	10,86	405	565	—
2	213	305	10,18	405	538	107,9
3	198	303	12,25	410	505	67,7
4	193	300	9,37	395	535	89,6
5	207	315	7,62	405	520	57,6
6	217	312	8,38	410	493	56,4

Таблица 2

**Конформационные характеристики ПАИ  
(В Ангстремах)**

ПАИ	$l_0$	$n$	$\zeta_1$	$\langle l \rangle$	$p$	$A$	$\langle h \rangle$
1	17,30	1	2,16	8,65	15,15	30,3	198
2	22,54	2	2,25	7,51	13,15	26,3	204
3	22,80	2	2,01	7,60	13,30	26,6	206
4	22,48	2	2,35	7,49	13,10	26,2	224
5	27,67	3	2,45	6,92	12,10	24,2	224
6	27,30	4	2,16	5,46	9,55	19,1	177

Поэтому значения  $\langle l \rangle$  определяли по формуле [7]

$$\langle l \rangle = l_0 / (n+1),$$

где  $l_0$  – контурная длина повторяющегося элемента цепи ПАИ, рассчитанная с учетом длин связей и валентных углов;  $n$  – число внутримолекулярных шарниров или изломов типа *m*-фениленового ядра. Значения среднего квадрата расстояния между концами макромолекулярной цепи  $\langle h^2 \rangle = 2pL$  рассчитывали с помощью соотношения [6]

$$\langle h^2 \rangle = 3,5Nl_0^2 / (n+1),$$

где  $L = Nl_0$  – контурная длина макромолекулы,  $N$  – степень поликонденсации. Длину сегмента Кюна определяли из условия  $A = 2p = \langle h^2 \rangle / L$  [2].

Как видно из табл. 2, при переходе от ПАИ-1 к ПАИ-6 значения  $\langle l \rangle$ ,  $p$  и  $A$  закономерно поникаются, очевидно, вследствие увеличения гибкости цепи при введении внутримолекулярных шарниров. Принимая во внимание, что значения этих параметров уменьшаются существенно (в ~1,5 раза) по мере уменьшения  $\varphi$ , можно предположить, что гибкость макромолекул ПАИ является функцией только лишь длины жесткого диангидридного фрагмента, а также углов между одинарными связями  $C_{ap}-X$  ( $X$  – шарнир) [3]. В пользу этого свидетельствует также тот факт, что в сегменте Кюна исследованных ПАИ содержится ~1,5 повторяющихся звена (для ПАИ-5 и ПАИ-6 это значение даже меньше 1) (табл. 2), в то время как для ряда полиимидов эта величина составляет 5–6 повторяющихся звеньев [3]. Таким образом, очевидно, должна наблюдаться корреляция между значениями  $T_\alpha$  и средней длиной виртуальной связи  $\langle l \rangle$ . Действительно, как видно из рисунка, б, зависимость  $T_\alpha = f(\langle l \rangle)$  описывается прямой, причем аномальным является лишь образец ПАИ-3.

В случае полимеров с поворотно-изомерным механизмом гибкости цепей общее выражение для зависимости  $T_\alpha$  от молекулярной природы полимера имеет вид [2]

$$T_\alpha = T^* + B\sigma^2, \quad (1)$$

где  $T^*$  – константа;  $B$  – параметр, учитывающий межмолекулярные взаимодействия (коэффициент локальной упаковки);  $\sigma$  – параметр термодинамической жесткости макромолекулы, который связан с персистентной длиной  $p$  соотношением  $\sigma^2 = Cp$  ( $C$  – численный коэффициент). Из выражения (1) следует, что значения  $T_\alpha$  для образцов ряда ПАИ должны линейно повышаться с  $p$  при условии, что  $B = \text{const}$  (рисунок, б). Отклонение образца ПАИ-3 от этой зависимости может быть следствием невыполнения условия  $B = \text{const}$ . На данном этапе отсутствует способ априорного определения параметра  $B$  в зависимости от химической природы полимера, однако в первом приближении можно предположить, что эффективность межмолекулярной упаковки, которая определяет значения  $B$ , изменяется пропорционально протяженности межмолекулярных корреляций, а именно

поперечной корреляционной длине  $\zeta_{\perp}$ , определенной из рентгеноструктурных исследований [5]. Как видно из рисунка, в, ожидаемая линейная корреляция между  $T_a$  и произведением  $(\zeta_{\perp})^2 \langle l \rangle$  действительно наблюдается для всех без исключения исследованных ПАИ, подчиняясь эмпирическому соотношению

$$T_a = 373 + 4,5 (\zeta_{\perp})^2 \langle l \rangle,$$

которое по структуре идентично общему выражению (1).

Таким образом, полученные в данной работе результаты позволяют установить, что исследованные ПАИ являются системами с достаточно высокой гибкостью цепи и относительно небольшими размерами статистических сегментов, а также (для гетероциклоцепных полимеров) найти корреляцию между температурой стеклования и жесткостью цепи для гетероциклоцепных полимеров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Привалко В. П., Педосенко А. В., Гуренков М. С. // Докл. АН УССР. Сер. Б. 1989. № 7. С. 45.
2. Привалко В. П. Молекулярное строение и свойства полимеров. Л., 1986. 240 с.
3. Бессонов М. И., Когот М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полимида — класс термостойких полимеров. Л., 1983. 328 с.
4. Замулина Л. И., Демченко С. С., Привалко В. П., Росьвицкий В. Ф., Хоменкова К. К. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 8. С. 584.
5. Привалко В. П., Педосенко А. В., Замулина Л. И., Штомпель В. И. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2603.
6. Бирштейн Т. М. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 1. С. 54.
7. Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 7. С. 1621.
8. Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 5. С. 944.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
19.02.90

УДК 541.64:543.544

© 1990 г. О. В. Кононов, Г. Г. Карташева, С. Я. Лазарев,  
В. Д. Лобков

#### ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ СИЛОКСАНОВ С ПОЛЯРНЫМИ КОНЦЕВЫМИ ГРУППАМИ

Исследованы основные закономерности гель-хроматографического анализа олигооргансилоксанов с полярными концевыми группами. Установлено, что такие силоксаны имеют аномально большие времена удержания по сравнению с обычными силоксанами той же ММ. Это дает возможность количественно анализировать неполярные компоненты каталитических систем анионной полимеризации циклосилоксанов. Для объяснения аномального поведения полярных олигооргансилоксанов предложен механизм взаимодействия их молекул с порами вещества колонки (стирогель).

Влияние природы цепи и функциональных групп на объемы удерживания и механизм разделения макромолекул достаточно полно исследовано для целого ряда карбо- и гетероцепных олигомеров [1]. Однако данные о гель-хроматографическом поведении молекул органосилоксанов с реакционноспособными полярными концевыми группами в литературе практически отсутствуют. Между тем такие силоксаны являются важным в практическом отношении классом кремнийорганических соединений: это продукты гидролиза органогалогенсиланов, компоненты каталитических систем анионной полимеризации циклосилоксанов [2]. В настоящей работе