

© 1990 г. О. А. Леднева, А. А. Попов, Г. Е. Заиков

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИАМИДОИМИДОВ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ ИХ ОЗОНИРОВАНИЯ В НАГРУЖЕННОМ СОСТОЯНИИ

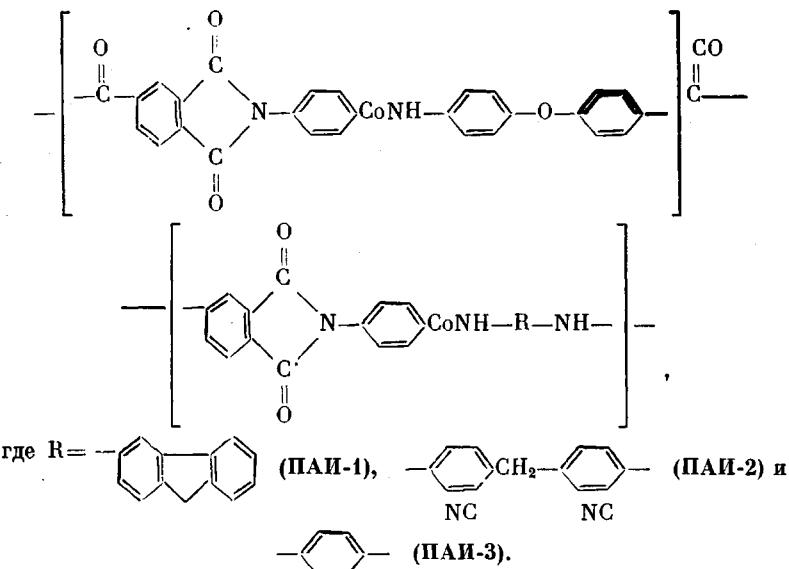
Исследовано влияние напряжения на кинетику озонного окисления полииамидоимидов различной химической структуры. Показано, что по зависимости констант скорости озонирования от напряжения можно получить параметры надмолекулярной структуры, хорошо согласующиеся с данными рентгеноструктурного анализа.

Среди термостойких полимеров интерес к полииамидоимидам обусловлен тем, что в их макромолекулах чередуются гибкие сочленения с массивными гетероциклическими звеньями; это делает их особенно пригодными для получения высокомодульных волокон, все шире применяемых в технике.

В этом случае особенно важно выбрать оптимальную надмолекулярную структуру, влияющую на такие важные свойства, как способность к ориентации и механические свойства.

Часто в условиях эксплуатации большинство полимерных изделий подвергается одновременному действию механических напряжений и агрессивных сред. Изучение кинетических особенностей химических реакций при одновременном действии механических напряжений и агрессивных сред дает возможность не только прогнозировать сроки службы полимерных изделий, но и определить ту химическую структуру полимера, которая обуславливает наилучшие надмолекулярные параметры. Этой проблеме и посвящена настоящая работа.

Изучали полииамидоимиды следующей химической структуры:



Образцы полимера в виде пленок толщиной 25–30 мкм помещали в термостатируемую камеру, через которую продували озонно-кислородную смесь с концентрацией озона $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л и выдерживали определенное время при постоянной нагрузке, создаваемой устройством [1]. Степень окисления определяли по расходованию NH-групп с помощью ИК-спектрометра «Specord IR-71» в пике полосы поглощения 3350 cm^{-1} . Как было показано в работе [2], CH₂-группы при озонировании в этих условиях не расходуются. Для того чтобы снять диффузионные ограничения, работу проводили на пленках толщиной не более 25 мкм.

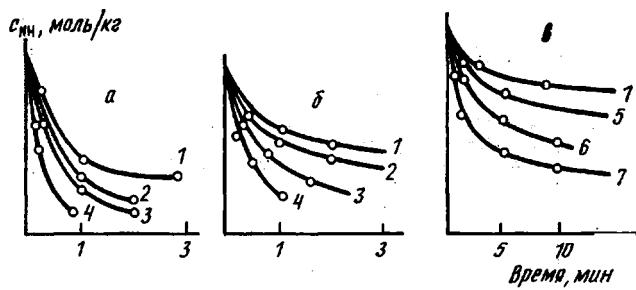


Рис. 1. Кинетические кривые расходования NH-групп при озонировании полиамидоимидов 0 (1), 100 (2), 120 (3), 160 (4), 200 (5), 300 (6) и 400 МПа (7) под действием нагрузки ПАИ-1 (а), ПАИ-2 (б) и ПАИ-3 (в)

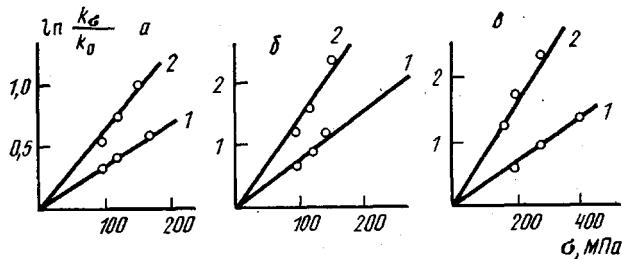


Рис. 2. Зависимость констант расходования NH-групп от действия нагрузки при озонировании полиамидоимидов ПАИ-1 (а), ПАИ-2 (б) и ПАИ-3 (в) для максимальных (1) и минимальных констант (2)

Наблюдение за сегментальной подвижностью в исследуемых полимерах осуществляли методом парамагнитного зонда по методике, описанной в работе [3]. Зондом служил стабильный нитроксильный радикал 2,2',6,6'-тетраметил-пиридилин-1-оксил, который вводили в пленку при 25°.

На рис. 1 приведены кинетические кривые расходования NH-групп в полиамидоимидах различной химической структуры при их озонировании под нагрузкой. Как видно, во всех исследованных полиамидоимидах нагрузка увеличивает скорость расходования NH-групп. В работе [4] зависимость, связывающая скорость химической реакции в полимерах с напряжением, выражена следующей формулой:

$$\ln k_a/k_0 = \gamma_a \beta \sigma / RT, \quad (1)$$

где k_a и k_0 — константы скорости реакции в нагруженном и ненагруженном полимерах соответственно; параметр γ_a характеризует влияние напряжения на акт химической реакции и непосредственно связан с перестройкой реакционного центра в ходе реакции; параметр β характеризует функцию распределения нагрузки по связям, которая в свою очередь определяется надмолекулярной структурой образца.

Таким образом, по зависимости (1) можно характеризовать надмолекулярную структуру полимера, если известны константы нагруженного и ненагруженного полимера.

Для определения констант по данным рис. 1 воспользуемся моделью кинетической неэквивалентности реагирующих центров, которая хорошо описывает озонирование полиамидоимидов [2]. В этом случае скорость расходования NH-групп как в нагруженном, так и в ненагруженном полимерах при его озонировании будет определяться уравнением (2)

$$\frac{c_0 - c_t}{c_0} = \ln \left(\frac{k_{\text{макс}}}{k_{\text{мин}}} \right)^{-1} (\ln c_0 k_{\text{макс}} + \ln t), \quad (2)$$

Таблица 1

Значения констант озонирования ПАИ под нагрузкой

Полимер	Нагрузка	$k_{\max} \cdot 10^4$ моль/кг	$k_{\min} \cdot 10^4$ моль/кг	Полимер	Нагрузка	$k_{\max} \cdot 10^4$ моль/кг	$k_{\min} \cdot 10^4$ моль/кг
ПАИ-1	100	3,36	3,18	ПАИ-3	200	0,169	0,036
	120	3,7	4,1		300	0,38	0,12
	160	4,7	4,54		400	0,76	0,38
ПАИ-2	100	2,24	0,125				
	120	4,68	0,52				
	170	10,1	3,7				

Таблица 2

Значения коэффициентов и молекулярная подвижность для ПАИ

Полимер	$\gamma^{\max} \cdot 10^4$, $(\gamma = \gamma_a \beta)$	$\gamma^{\min} \cdot 10^4$, $(\gamma = \gamma_a \beta)$	$\gamma^{\max} \cdot 10^4$, м ³ /моль	$\gamma^{\min} \cdot 10^4$, м ³ /моль	β_{\max}	β_{\min}	$\tau \cdot 10^{10}$, с
ПАИ-1	9,36	16,7	0,25	0,4	37,4	41,7	1,2
ПАИ-2	40	77	0,33	0,6	121	128	2,1
ПАИ-3	20	44	0,33	0,6	60	73	4,8

где c_0 и c_t — начальная и текущая концентрации NH-групп; k_{\max} и k_{\min} — максимальная и минимальная константы соответственно; t — время ($k_{\min}^{-1} \gg t \gg k_{\max}^{-1}$).

Проведена обработка кинетических кривых рис. 1 в рамках уравнения (2). По наклону прямых и отрезку, отсекаемому ими на оси ординат, определены эффективные максимальные и минимальные константы.

Полученные значения констант представлены в табл. 1.

На рис. 2 приведены зависимости этих констант от нагрузки, описываемые уравнением (1). Для всех исследованных полиамидоимидов эта зависимость хорошо соблюдается. Исходя из этой зависимости по наклону прямых рис. 2 можно оценить коэффициент γ ($\gamma = \gamma_a \beta$).

Значения этого коэффициента, приведенные в табл. 2, для разных полиамидоимидов различны. Однако по порядку величины эти коэффициенты меньше, чем те, которыми характеризуется разрыв связи C—N (как это наблюдалось для гидролиза полиамидов, $\sim 140 \cdot 10^{-6}$ м³/моль). Поэтому можно полагать, что в этом случае, как и для полиамидоимида, исследованного в работе [5], влияние напряжения связано с изменением валентных и торсионных углов связей C—N. Как уже отмечено, для ПАИ разной химической структуры получены различные коэффициенты. Такое большое различие в коэффициентах нельзя объяснить только изменением геометрии реакционного центра, так как во всех полимерах протекает одна и та же химическая реакция, а изменения углов при введении различных заместителей не дадут столь большого различия в коэффициентах, как это наблюдается в эксперименте.

В работе [6] показано, что угол связи C—N—C, сопряженный с ароматическим кольцом в *para*-положении, составляет 115°. Проведенная в работе [5] оценка коэффициента γ_a для такой структуры составляет 0,33–0,60 м³/моль. Согласно данным работы [6], замена заместителя у бензольного кольца, сопряженного с углом C—N—C с *para*- на *meta*-положение приводит к повышению гибкости цепи и наименьшему отклонению валентного угла от равновесного, что должно привести к некоторому понижению коэффициента γ_a .

Исходя из изменения углов при перестройке реакционного центра, можно провести оценку γ_a по следующей формуле:

$$\gamma_a = \alpha_a V \cos \phi / 2\sqrt{2k_\phi}, \quad (3)$$

где ϕ — равновесный угол, V — активационный объем [8], k_ϕ — упругая постоянная [9].

Таким образом, коэффициент γ_a должен быть $\sim (0,2-0,4) \cdot 10^{-6}$ м³/моль. Оценив максимальные и минимальные значения γ_a , можно определить значения β , которые представлены в табл. 2. Чем меньше значение β , тем меньше чувствительность реакции к напряжению, тем более однородна исследуемая надмолекулярная структура.

Используя для сравнительной характеристики надмолекулярной структуры значение коэффициента β , можно сказать, что легче всего дает упорядоченную структуру ПАИ-1, для которого β минимально. Действительно, наличие трех амидных групп в макромолекулярном звене и объемный заместитель приводят к формированию устойчивой системы водородных связей  HN, что способствует созданию более выгодной упаковки цепей [10]. Для характеристики надмолекулярной структуры методом ЭПР определяли время корреляции вращения радикала зонда. Так, более рыхлая упаковка макромолекул в ПАИ-1 ($\tau=1,2 \cdot 10^{-10}$ с) позволяет осуществить наиболее удобные контакты при образовании межмолекулярных водородных связей, что характерно для полимеров этого класса [11]. Наличие CN-группировок сильно понижает вероятность образования водородных связей и приводит к формированию более дефектной структуры, что согласуется с наблюдаемым увеличением β . Наиболее плотная упаковка макромолекул в ПАИ-3 ($\tau=4,8 \cdot 10^{-10}$ с) препятствует образованию большого числа водородных связей, однако образующаяся мезоморфная структура достаточно регулярна [12].

Полученная характеристика исследуемых полимеров по надмолекулярной структуре (значения коэффициента β) хорошо согласуется с данными рентгеноструктурного анализа этих полимеров, проведенного в работе [12]. Согласно этому анализу, ПАИ-1 дает структуру с максимальным числом водородных связей, что обусловлено совпадением геометрических характеристик, вводимых в полимер диаминов.

Таким образом, исследуя влияние напряжения на кинетику озонального окисления полиамидоимидов различного химического строения, можно получить некоторые представления о надмолекулярной структуре, хорошо согласующиеся с данными рентгеноструктурного анализа. Это представляет несомненный практический интерес, так как полимеры такого типа широко используют для получения высокомодульных волокон.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Томашевский Э. Е., Слуцкер А. И. // Завод. лаб. 1963. Т. 29. № 10. С. 994.
2. Леднева О. А., Попов А. А., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2208.
3. Вассерман А. М., Коварский А. Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М., 1986. С. 8.
4. Попов А. А., Заиков Г. Е. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 86. № 5. С. 1177.
5. Леднева О. А., Попов А. А., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 3. С. 175.
6. Коржавин Л. Н., Прокопчук Н. Г., 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.
7. Попов А. А., Рапопорт Н. Я., Заиков Г. Е. Окисление ориентированных и напряженных полимеров. М., 1987. С. 194.
8. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974. С. 160.

9. Сидорович А. В., Милевская И. С., Баклагина Ю. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1390.
10. Сидорович А. В., Михайлова Н. В., Баклагина Ю. Г., Котон М. М., Гусинская В. А., Батракова Т. В., Ромашкова К. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 172.
11. Дашевский В. Г. Конформационный анализ макромолекул. М., 1987. С. 79.
12. Гусинская В. А., Баклагина Ю. Г., Ромашкова К. А., Батракова Т. В., Кузнецова Н. П., Котон М. М., Сидорович А. В., Михайлова Н. В., Наследов Д. М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1316.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
23.06.89

УДК 541.64:539 (2+3)

© 1990 г. Г. И. Листвойб, И. М. Райгородский, Э. Ш. Гольдберг,
В. В. Киреев, В. М. Копылов, Е. В. Бредина

НЕОДНОРОДНОСТЬ ПО СОСТАВУ И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА КОНДЕНСАЦИОННЫХ ПОЛИКАРБОНАТ-ПОЛИСИЛОКСАНОВ

Методом двухдетекторной ГПХ количественно охарактеризована неоднородность по составу двух типов полиблочных поликарбонат-полисилоксанов. Влияние побочных процессов синтеза этих полимеров отражается на увеличении параметров неоднородности по составу. Не обнаружено взаимосвязь параметров неоднородности по составу и ММР, а также однозначной зависимости между изменением неоднородности по составу и прочностными свойствами блок-сополимеров. Однако с ростом микросегрегации и уменьшением неоднородности по составу наблюдается закономерное повышение прочностных характеристик блок-сополимеров.

Интерес к анализу причин возникновения композиционной неоднородности сополимеров усилился в связи с появлением подхода к количественному описанию неоднородности по составу (НС) и установленному значительному влиянию ее на свойства сополимера [1]. Однако, как подчеркивают авторы [1], интерпретация влияния НС на свойства блок-сополимеров гораздо сложнее и неоднозначнее, чем в случае сополимера. Известно [2], что специфика свойств силоксан-содержащих блок-сополимеров обусловлена методами синтеза и структурными фактограмми, связанными с химической природой, длиной блоков и гетерогенностью системы. Однако количественных параметров НС и причин ее возникновения для таких блок-сополимеров в литературе не приведено. Было лишь высказано предположение [3], что неоднородность распределения по длинам блоков, например, в поликарбонат-полисилоксанах (ПК-ПДМС) может сказываться на некоторых свойствах этих блок-сополимеров.

Цель настоящей работы — выявление количественных параметров молекулярной и композиционной неоднородности указанных ПК-ПДМС и соотнесение их с прочностными свойствами блок-сополимеров.

Исследовали две пары ПК — ПДМС с разным распределением по длинам ПК-блоков. Сополимеры синтезированы методом гетерофазной низкотемпературной поли-