

УДК 541.64:539.3

Н. Р. ПРОКОПЧУК

КОРРЕЛЯЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ,
ГЕОМЕТРИИ МАКРОМОЛЕКУЛ
И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИАРИМИДАХ

(Представлено академиком АН БССР Я. М. Паушкиным)

В настоящее время хорошо известна качественная зависимость свойств полимерных материалов от величины межмолекулярных взаимодействий. С увеличением межмолекулярной когезии возрастают прочность, модуль Юнга, теплостойкость, температуры стеклования и плавления и снижаются эластичность, растворимость, набухание полимеров (1, 2). В литературе описан ряд попыток связать количественно некоторые свойства полимеров с величиной энергии межмолекулярного взаимодействия ($E_{м.в}$). Однако соответствующие корреляции не были установлены (1, 3). Это связано, по-видимому, в первую очередь с отсутствием надежного экспериментального метода оценки $E_{м.в}$ в полимерных материалах. Определение $E_{м.в}$ даже для хорошо растворимых полимеров в связи с их нелетучестью представляет трудную задачу. Получивший распространение метод расчета $E_{м.в}$ основан на косвенных способах оценки параметра растворимости, предполагает ряд допущений и требует детальной теоретической разработки (1, 2). Для нерастворимых полиаримидов (ПИ) сведения о $E_{м.в}$ в литературе практически отсутствуют. Лишь недавно (4) проведен полуэмпирический квантовохимический расчет межмолекулярного взаимодействия пиромеллитимидных фрагментов в кристаллической решетке ПИ. $E_{м.в}$ в расчете на один фрагмент составила 22 ккал/моль. Но в реальных образцах ПИ, в которых обычно имеются разупорядоченные области, величина $E_{м.в}$ оценивается примерно в 11 ккал/моль (4). Автором (5, 6) предложен удобный и достаточно точный экспериментальный метод оценки $E_{м.в}$ в различных температурных интервалах для пленко- и волокнообразующих полимеров, основанный на сопоставлении параметров U_0 и $E_{дес}$ по уравнению

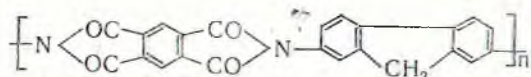
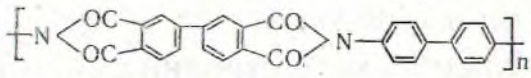
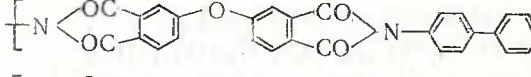
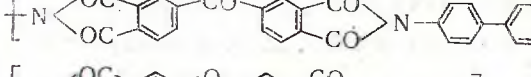
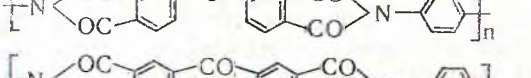
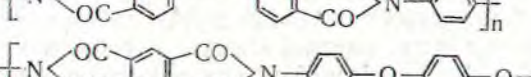
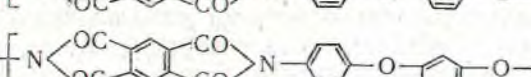
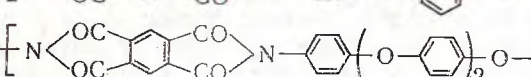
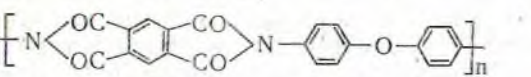
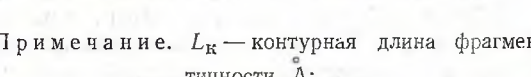
$$E_{м.в} = U_0 - E_{дес}, \quad (1)$$

где U_0 — начальная энергия активации механического разрушения; $E_{дес}$ — эффективная энергия активации термической деструкции. В связи с этим стало возможным впервые установить количественную корреляцию между химическим строением, геометрией макромолекул и $E_{м.в}$ в ПИ, имеющую важное научное значение.

Объектами изучения служили образцы высоко ориентированных волокон из ПИ разного химического строения (см. таблицу). Геометрия макромолекул характеризовалась с помощью конформационного параметра K , введенного в работе (7) и представляющего собой отношение

$$K = \frac{L_k - C}{C} 100\%. \quad (2)$$

Геометрические и энергетические характеристики макромолекул полиаримидов

№ образца	Химическое строение полимера	$L_K, \text{Å}$	$C, \text{Å}$	$K, \%$	$U_0, \text{ккал/моль}$	$E, \text{ккал/моль}$	$E_{\text{м.в}}, \text{ккал/моль}$
1		33	32,6	1,2	77	31	46
2		41,8	40,6	3,0	72	32	40
3		44,2	42,5	4,0	65	32	33
4		44,9	43,1	4,2	66	32	34
5		35,6	33,9	5,0	67	34	33
6		36,2	34,5	4,9	68	34	34
7		23,3	21,2	9,9	44	33	11
8		46,7	43,4	7,6	43	32	11
9		57,7	53,4	8,0	40	32	8
10		35,5	32,0	10,9	45	35	10

Примечание. L_K — контурная длина фрагмента цепи в пределах периода идентичности, Å;

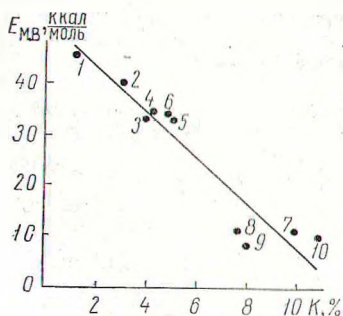
C — период идентичности вдоль полимерной цепи, Å.

Условия получения волокон описаны в (7), методики определения параметров U_0 и E — в работах (5, 6, 8).

Поскольку в упорядоченных областях исследованных ПИ всегда реализуется наиболее вытянутая конформация полимерной цепи, члены, входящие в выражение (2), были легко определены (7) из экспериментальных рентгеновских данных (C) и табличных данных для значений длин межзатомных связей и углов между ними (L_K , таблица). Как следует из таблицы, химическое строение ПИ цепи (наличие, место расположения, число и природа гетероатомов, вокруг которых возможен поворот участков макромолекул) сильно влияет на ее геометрию. ПИ, макромолекулы которых состоят из полностью ароматических фрагментов (№ 1, 2 в таблице), имеют конформацию слабо закрученной квазиспирали (9) с малыми значениями K (≤ 3) и способны к наиболее плотной упаковке, обеспечивающей очень высокие значения $E_{\text{м.в}}$ (46—40 ккал/моль). Введение гетероатомов в диангидридный фрагмент вызывает появление изгибов цепи (9). Однако свернутость макромолекул, оцениваемая по конформационному параметру K , невелика ($K \leq 5$), а значения $E_{\text{м.в}}$ в таких ПИ (№ 3—6) продолжают оставаться высокими (34—33 ккал/моль). В то же время введение гетероатомов в диамин-

ный фрагмент повторяющегося звена приводит к конформациям с сильной свернутостью ($7,6 < K < 10,9$) и существенному снижению $E_{м.в}$ (11—8 ккал/моль). При сопоставлении полученных значений K и $E_{м.в}$ (см. рисунок) видно, что они связаны линейной зависимостью. Для представления этой зависимости в аналитической форме был использован метод наименьших квадратов. При реализации соответствующего алгоритма программы на ЭВМ получен аппроксимирующий степенной многочлен вида

$$E_{м.в} = -4,47K + 52,2. \quad (3)$$



Зависимость энергии межмолекулярного взаимодействия от конформационного параметра (нумерация точек соответствует номерам образца в таблице)

Из уравнения (3) следует, что максимально возможное значение $E_{м.в}$ в ПИ составляет 52,2 ккал/моль при $K=0$. Такую исключительно высокую $E_{м.в}$ должны иметь ПИ с конформацией жесткого стержня (когда $L_{к=C}$), например ПИ, полученные на основе диангирида пиромеллитовой кислоты и *n*-фенилендиамина или бензидина. Нулевому значению $E_{м.в}$ соответствует значение K , равное 11,7. В этой связи интересно заметить, что не кристаллизующиеся в процессе имидизации ПИ (например, на основе диангирида пиромеллитовой кислоты и *m*-фенилендиамина — ПМ-МФ или 4,4-диаминодифенилметана — ПМ-ДФМ⁽¹⁰⁾) имеют значение $K > 11,7$. Известно же^(10, 11), что инициатором межмолекулярной укладки в спонтанно кристаллизующихся ПИ (таблица) являются диангидридные фрагменты. В ПИ типа ПМ-МФ и ПМ-ДФМ межмолекулярные контакты в диангидридном слое ослаблены⁽¹¹⁾ и кристаллизация не происходит. Проведенное сопоставление полученных в работе и литературных данных указывает на то, что основной вклад в межмолекулярное взаимодействие вносит взаимодействие диангидридных фрагментов, зависящее от плотности их упаковки.

Полученное в работе соотношение (3) справедливо для всех ПИ независимо от их химического строения и надмолекулярной организации. Однако коэффициенты в уравнении (3) зависят от структуры материала: наибольшие их значения получены для высоко ориентированных волокон, наименьшие должны быть для изотропных пленок.

Установленная количественная корреляция в виде уравнения (3) позволяет, если известны длины химических связей и углы между ними, не синтезируя нового ПИ, оценить $E_{м.в}$ в нем и судить во многом о потенциальных свойствах пленок и волокон на его основе, а следовательно, «конструировать» макромолекулы для создания материалов с заранее заданным комплексом свойств.

Summary

A quantitative correlation between the chemical structure, geometry of macromolecules and intermolecular interaction in polyarimides is revealed for the first time. From the correlation the properties of this class of polymers may be forecast.

Литература

- ¹ Когезия. Энциклопедия полимеров.—М.: Советская энциклопедия, 1972, т. 1, с. 1040—1051. ² Гладышев Г. П., Ершов Ю. А., Шустова О. А. Стабилизация термостойких полимеров.—М.: Химия, 1979.—271 с. ³ Перепелкин К. Е. Механика полимеров, 1971, № 5, с. 790—795. ⁴ Зубков В. А., Сидорович А. В., Баклагина Ю. Г. Высокомолекулярные соединения, 1980, т. 22А, № 12, с. 2706—2712. ⁵ Прокопчук Н. Р. Весті АН БССР. Сер. хім. навук, 1980, № 4, с. 57—60. ⁶ Прокопчук Н. Р. Весті АН БССР. Сер. фіз.-техн. навук, 1981, № 4, с. 62—66. ⁷ Прокопчук Н. Р. Автореф. канд. дис.—Л.: ИВС АН СССР, 1977.—21 с. ⁸ Прокопчук Н. Р. Весті АН БССР. Сер. хім. навук, 1980, № 5, с. 62—68. ⁹ Прокопчук Н. Р., Баклагина Ю. Г., Коржавин Л. Н. и др. ДАН СССР, 1977, т. 236, № 1, с. 127—130. ¹⁰ Коржавин Л. Н., Прокопчук Н. Р., Баклагина Ю. Г. и др. Высокомолекулярные соединения, 1976, т. 18А, № 3, с. 707—712. ¹¹ Прокопчук Н. Р., Баклагина Ю. Г., Коржавин Л. Н. и др. Высокомолекулярные соединения, 1977, т. 19А, № 5, с. 1126—1131.

*Институт физико-органической химии
АН БССР*

Поступило 28.01.82