

УДК 541.64:536.7

Н. Р. ПРОКОПЧУК

КОРРЕЛЯЦИЯ ЭНЕРГИИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ЖЕСТКОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ С ТЕМПЕРАТУРАМИ СТЕКЛОВАНИЯ И ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛИАРИМИДОВ

(Представлено академиком АН БССР В. С. Комаровым)

Известно (1-6), что температуры стеклования ($t_{ст}$) и плавления ($t_{пл}$) полимеров зависят от термодинамической жесткости их цепи и энергии межмолекулярного взаимодействия ($E_{м.в}$) в них. Установлено (3), что $t_{ст}$ слабо зависит от $E_{м.в}$ и определяется в основном жесткостью полимерной молекулы. В работе (4) предложено уравнение, связывающее $t_{ст}$ со стерическим фактором, являющимся мерой заторможенности внутреннего вращения в изолированной макромолекуле. Попытки найти взаимосвязь между $t_{пл}$ полимеров и $E_{м.в}$, используя в качестве меры $E_{м.в}$ плотность энергии когезии, практически всегда были безуспешны, так как при этом во внимание принималась только теплота плавления ΔH_m и игнорировалось решающее влияние на $t_{пл}$ энтропии плавления ΔS_m (1). Было показано также, что полимеры с высокой жесткостью цепей испытывают при плавлении небольшое возрастание конфигурационной энтропии, а следовательно, характеризуются высокой $t_{пл}$ (1, 5). Для полиаримидов (ПИ) не только не установлены рассматриваемые закономерности, но в литературе (5-7) до сих пор приводятся противоречивые данные о температуре стеклования и особенно о температуре плавления этих полимеров, что связано с экспериментальными трудностями их регистрации. В недавно опубликованной работе (6), касающейся только $t_{ст}$ ПИ, не столько решен, сколько своевременно поставлен вопрос о необходимости и важности количественной оценки вкладов $E_{м.в}$ и жесткости молекулярной цепи в $t_{ст}$. Авторы (6) не имели данных о $E_{м.в}$ в ПИ и за меру межмолекулярного взаимодействия принимали концентрацию имидных циклов. Разработанный в последнее время метод определения $E_{м.в}$ в волокно- и пленкообразующих полимерах (8, 9) позволил в настоящей работе определить $E_{м.в}$ для ПИ разного химического строения, а также впервые количественно и отдельно оценить влияние $E_{м.в}$ и жесткости изолированной цепи на $t_{ст}$ и $t_{пл}$ ПИ.

Объектами исследования служили образцы предельно ориентированных волокон из ПИ разного химического строения (см. таблицу). Условия получения волокон описаны в (10). Влияние молекулярной массы на $t_{ст}$ и $t_{пл}$ исключалось тем, что для получения изученных образцов ПИ волокон использовались прядильные растворы с примерно одинаковой характеристической вязкостью, достигаемой специально в процессе синтеза. Для экспериментального определения $t_{ст}$ и $t_{пл}$ были использованы термомеханический метод и данные по температурной зависимости динамического модуля Юнга. Термодформационные кривые снимали на приборе УМИВ-3. Предварительно нагруженные образцы моноволокон $\varnothing 40-45$ мкм (начальное напряжение в образце составляло 1 кг/мм²) деформировались в ходе опытов в статической воздушной среде под действием температуры, линейно возрастающей со скоростью

5 град/мин. Зажимная длина образцов 20 мм, режим нагружения квазистатический, вид деформации — растяжение. Исследование температурной зависимости динамического модуля упругости выполнялось на установке для определения комплексного динамического модуля Юнга в режиме вынужденных колебаний на частоте 72 Гц. Интервал рабочих температур 20—500 °С. Скорость подъема температуры 5 град/мин, зажимная длина образцов 20 мм. Максимальная ошибка измерений температуры, деформации и модуля упругости не превышала 2—3%. Для полноты картины $t_{ст}$ и $t_{пл}$ ПИ определялись также расчетным путем исходя из химического строения повторяющегося звена по методикам, предложенным в работах (11, 12). Относительная гибкость повторяющегося звена цепи f (или связанная с ней величина эквивалентной жесткости $1-f$) рассчитывалась по формуле (7, 10): f = число гибких связей / сумма гибких и жестких связей. В нашем случае за гибкие принимались связи, вокруг которых возможен хотя бы ограниченный поворот прилежащего участка полимерной цепи, а за жесткие — связи, вокруг которых возможны лишь крутильные колебания отдельных фрагментов макромолекулы, не влекущие за собой изменения ее конформации в целом. Определенная таким образом величина эквивалентной жесткости цепи $1-f$ может меняться от 0 до 1 (таблица).

При рассмотрении данных, представленных в таблице, видно достаточно хорошее (с учетом погрешности эксперимента и расчетных схем) совпадение $t_{ст}^*$, $t_{пл}^*$ и $t_{ст}^{**}$, $t_{пл}^{**}$, что может служить доказательством достоверности полученных в настоящей работе значений $t_{ст}$ и $t_{пл}$. Для всех ПИ, представленных в таблице, удалось экспериментально определить не только $t_{ст}$, но и $t_{пл}$, которые не превышают 500 °С. Во многих случаях $t_{пл}$ находится вблизи температуры разложения соответствующего ПИ (термостойкость по данным дериватографии для изученных ПИ колеблется от 495 до 505 °С), но никогда не превышает ее. Этот вывод хорошо согласуется с концепцией Краснова о решающем влиянии сегментальной подвижности в полигетероариленах на их термостойкость (13). У полимеров 1—6 (таблица), не имеющих гибких связей или имеющих одну гибкую связь в диангидридном фрагменте ПИ цепи, жесткость макромолекул и энергия межмолекулярного взаимодействия очень велики ($1-f=0,67 \div 0,75$; $E_{м.в.}=33 \div 46$ ккал/моль). Эти ПИ характеризуются исключительно высокими $t_{ст}$, приближающимися к $t_{пл}$. В процессе плавления преодолевается энергия межмолекулярного взаимодействия и возникает кооперативное по всему объему движение кинетических единиц. Однако конформации макромолекул ПИ 1—6 при плавлении изменяются незначительно, энтропия плавления ΔS_m поэтому очень низка, а следовательно, и теплота плавления ΔH_m невелика. Такие системы остаются жесткими и высоковязкими, а регистрируемые свойства (деформация, модуль упругости, ΔH_m) в точке плавления изменяются сравнительно мало. Регистрация $t_{пл}$ ПИ 1—6 в связи с этим сильно затруднена. Введение гибких связей в диаминовый фрагмент повторяющегося звена ПИ 7—10 резко снижает $E_{м.в.}$ (до 8—11 ккал/моль), а увеличение их количества с одной до четырех приводит к падению жесткости макромолекул вдвое (с 0,67 до 0,34). Отношение $t_{ст}/t_{пл}$ уменьшается, регистрация $t_{ст}$ и $t_{пл}$ облегчается.

С целью установления количественных корреляций рассмотрим раздельно две группы ПИ: 1—7 (рисунок, б) и 7—10 (рисунок, а). Для них методом наименьших квадратов с использованием экспериментальных значений $t_{ст}$ и $t_{пл}$ на ЭВМ по соответствующей программе получены следующие аналитические выражения: $t_{пл} = 451 + 0,671 E_{м.в.}$; $t_{пл} = 340 + 16,6(1-f)$; $t_{ст} = 363 + 2,24 E_{м.в.}$; $t_{ст} = 125 + 40(1-f)$. Из рисунка и уравнений следует, что $E_{м.в.}$ оказывает гораздо меньшее влияние на $t_{ст}$ и $t_{пл}$, чем параметр $1-f$. Так, при увеличении $E_{м.в.}$ в 4 раза (с 10 до 40

Температуры стеклования и плавления полиаримидов в связи с их химическим строением

№ образца	Химическое строение повторяющегося звена полимера	$t_{ст}^*$, °C		$t_{пл}^{**}$, °C		$1-f$	$E_{м.в.}$, ккал/моль
		$t_{ст}^*$	$t_{ст}^{**}$	$t_{пл}^*$	$t_{пл}^{**}$		
1		465	441	485	505	0,67	46
2		470	460	480	507	0,75	40
3		430	424	470	492	0,75	34
4		450	460	475	496	0,67	34
5		435	439	475	493	0,67	33
6		420	409	465	474	0,75	33
7		390	403	460	477	0,67	10
8		320	328	435	409	0,5	11
9		285	282	405	361	0,4	8
10		260	252	390	356	0,34	11

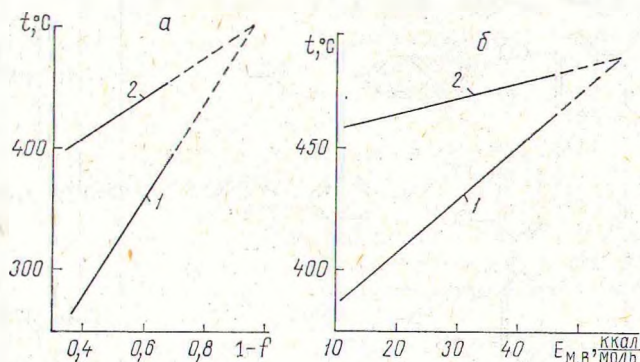
* Усредненные экспериментальные значения, полученные из термомеханических кривых и температурных зависимостей модуля упругости.

** Расчетные значения по формулам Аскадского — Слонимского.

ккал/моль) $t_{пл}$ возрастает на 21°, $t_{ст}$ — на 66°. В то же время увеличение параметра $1-f$ только вдвое (с 0,34 до 0,67) приводит к возрастанию $t_{пл}$ на 57°, а $t_{ст}$ — на 133°. Кроме того, $t_{ст}$ зависит сильнее от $E_{м.в.}$ и $1-f$, чем $t_{пл}$, поэтому линии на рисунке имеют точки пересечения. Примечательно, что эти точки соответствуют $E_{м.л.} = 55$ ккал/моль, $1-f = 1$ и $t = 490-505$ °C (эти данные соответствуют максимально возможным значениям $E_{м.в.}$, $1-f$, $t_{пл}$ и $t_{ст}$, характерным для ПИ с конформацией

жесткого стержня, например ПИ, полученных на основе диангирида пиромеллитовой кислоты и *n*-фенилендиамин или бензидина). Как известно (3), представление о релаксационном α -переходе для истинно жесткоцепных полимеров (когда $1-f$ равно 1) лишено смысла. Поэтому понятие $t_{ст}$ для этих полимеров требует уточнений.

Как видно из рисунка, отношение $t_{ст}/t_{пл}$ при $E_{м.в} = 55$ ккал/моль и $(1-f) = 1$ равно единице, т. е. $t_{ст} = t_{пл}$. Принятое для гибкоцепных полимеров эмпирическое правило Бимена, согласно которому $t_{ст}/t_{пл} = 0,67$, в случае ПИ не выполняется. Отношение $t_{ст}/t_{пл}$ по мере роста $E_{м.в}$ и



Зависимость температур стеклования (1) и плавления (2) полиаримидов от жесткости макромолекул (а) и энергии межмолекулярного взаимодействия (б)

$1-f$ возрастает, достигая единицы у ПИ со стержневидной конформацией цепи. Поскольку $\Delta H_{м}$ связана линейной зависимостью с разностью температур $t_{пл} - t_{ст}$, причем при $t_{пл} = t_{ст}$ $\Delta H_{м} = 0$ (2), экспериментальное определение $t_{пл}$ для ПИ с жесткостью цепи, равной единице, невозможно. И лишь зависимости, представленные на рисунке (а, б), дают возможность наиболее правильно оценить $t_{пл}$ и совпадающую с ней $t_{ст}$ таких ПИ.

Summary

Quantitative correlation between polyarimide glass transition and melting points, on the one hand, and between the chain rigidity and intermolecular interaction energy, on the other, is shown for the first time. The correlation allows the relaxation and phase transition temperatures of this class of polymers, which are not synthesized as yet, to be predicted.

Литература

- ¹ Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров.— М.—Л.: Химия, 1966.— 335 с.
- ² Ван Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров.— М.: Химия, 1976.— 414 с.
- ³ Перелечко И. И. Введение в физику полимеров.— М.: Химия, 1978.— 310 с.
- ⁴ Привалко В. П., Липатов Ю. С. Высокомолекулярные соединения, 1971, т. А13, № 12, с. 2733—2738.
- ⁵ Бессонов М. И., Кузнецов Н. П., Котон М. М. Высокомолекулярные соединения, 1978, т. А20, № 2, с. 347—354.
- ⁶ Коржавин Л. Н., Бронников С. В., Френкель С. Я. Высокомолекулярные соединения, 1971, т. А13, № 2, с. 366—373.
- ⁷ Koton M. M., Frenkel S. Ja., Szekey T. Journal of Thermal Analysis, 1977, vol. 12, p. 187—195.
- ⁸ Прокопчук Н. Р. Весті АН БССР. Сер. хім. навук, 1980, № 4, с. 57—60.
- ⁹ Прокопчук Н. Р. Весті АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. навук, 1981, № 4, с. 62—66.
- ¹⁰ Прокопчук Н. Р. Автореф. канд. дис.— Л.: ИВС АН СССР, 1977.— 21 с.
- ¹¹ Аскадский А. А., Слонимский Г. Л. Успехи химии, 1975, т. 44, № 9, с. 1688—1727.
- ¹² Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Китайгородский А. И. Высокомолекулярные соединения, 1974, т. А16, № 2, с. 424—431.
- ¹³ Краснов Е. П., Аксенова В. П., Харьков С. Н. Высокомолекулярные соединения, 1973, т. А15, № 9, с. 2093—2103.