

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1967

УДК 678.(744+746):678.01:53:678 = 13

КОНФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ПОЛИИМИДОВ МАЛЕИНОВОЙ И ЦИТРАКОНОВОЙ КИСЛОТ И СОПОЛИМЕРОВ N-МЕТИЛЦИТРАКОНИМИДА СО СТИРОЛОМ

*М. Г. Витовская, В. Н. Цветков, Л. И. Годунова,
Т. В. Шереметева*

Изучение структуры макромолекул нового класса полимеров — полииимидов — представляет существенный интерес. Принципиальное значение имеет вопрос об оценке жесткости макромолекул полииимидов, т. е. их конформациях. К сожалению, большинство полииимидов, в частности наиболее ценные в практическом применении пиromеллитимиды [1], нерастворимы, что не позволяет применить к ним методы исследования разбавленных растворов [2]. В этом смысле удобными объектами являются полииимиды малениновой и цитраконовой кислот, которые хорошо растворяются в ряде органических растворителей. С целью выявления общих закономерностей, характерных для этого класса полимеров в целом мы провели изучение оптической анизотропии макромолекул поли-N-*n*-бутилмаленинимида (ПнБМИ), поли-N-изобутилмаленинимида (ПизоБМИ), поли-N-метилцитраконимида (ПНМЦИ) и сopolимеров N-метилцитраконимида со стиролом (НМЦИ — Ст) с различным мольным соотношением компонентов. Изучение проводили методами двойного лучепреломления в потоке и фотоупругости в пленках [3].

Образцы и методика

Исследовавшиеся полииимиды и сopolимеры получали методом свободно-радикальной полимеризации в блоке. Инициатором был динитрил азоизомасляной кислоты (ДИНИЗ). Из большого числа образцов были выбраны наиболее высокомолекулярные (ПнБМИ $M_{S[\eta]} = 2,9 \cdot 10^6$; ПизоБМИ $M_{S,D} = 9,3 \cdot 10^6$ и ПНМЦИ $M_{S[\eta]} = 0,25 \cdot 10^6$). Молекулярные веса сopolимеров были также большими ($[\eta]$ в бромоформе $\sim 5 \cdot 10^5$).

Динамическое двойное лучепреломление ПнБМИ и ПизоБМИ измеряли в хлорбензоле, а ПНМЦИ и сopolимеров — в бромоформе. В этих растворителях эффектом формы [3] можно было практически пренебречь.

Экспериментальные результаты

Двойное лучепреломление Δn ПнБМИ, ПизоБМИ в хлорбензоле и ПНМЦИ в бромоформе положительно и пропорционально градиенту скорости потока (∂). Для сopolимеров Δn отрицательно. Разности главных поляризуемых статистических сегментов $a_1 - a_2$ вычислялись по методу Петерлина [4] и приведены в таблице. Двойное лучепреломление ПнБМИ и ПизоБМИ в высокоэластическом состоянии положительно (для сopolимеров $\Delta n < 0$) и пропорционально приложенному напряжению p , что позволило охарактеризовать их фотоупругое поведение коэффициентами фотоупругости $\epsilon = \Delta n/p$, зависимости которых от температуры даны на

рис. 1. Величина ε в состоянии эластичности использовалась для вычисления сегментной анизотропии $\alpha_1 - \alpha_2$ по формуле Куна и Грюна [5] (значения $\alpha_1 - \alpha_2$ даны в таблице). В зависимостях $\varepsilon = f(T)$ отчетливо проявились температуры размягчения T_c данных полимеров (соответствующие резкому росту ε). Их высокие значения (см. таблицу) свидетельствуют

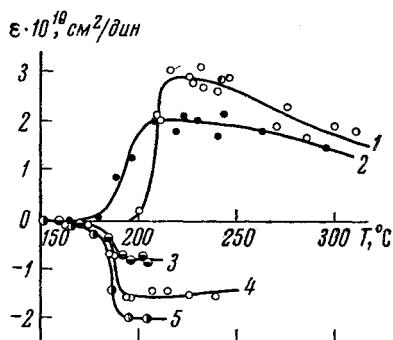


Рис. 1

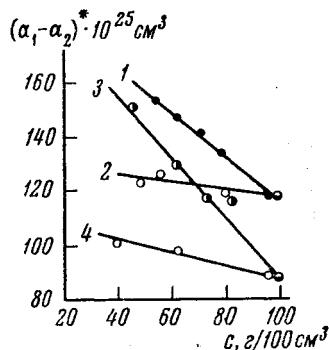


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости коэффициентов фотоупругости ε от температуры:

1 — ПизоБМИ; 2 — ПнБМИ; 3, 4, 5 — сополимеры НМЦИ — Ст соответственно 54, 46 и 33 мол.% НМЦИ в сополимере

Рис. 2. Зависимости эффективной сегментной анизотропии $(\alpha_1 - \alpha_2)^*$ от объемной концентрации (c) полимера в пластифицированном геле:

1 — ПизоБМИ — ДБС; 2 — ПизоБМИ — ДБФ; 3 — ПнБМИ — ДБС; 4 — ПнБМИ — ДБФ

ют о том, что изучавшиеся полималеинимиды и сополимеры являются достаточно термостойкими. Отметим, что относительное изменение фотоупругих характеристик (увеличение ε , $\alpha_1 - \alpha_2$ и T_c) при замене «нормального» бутильного радикала на «разветвленный» в малеинимидах аналогично изменению этих же свойств при подобной замене боковых радикалов в полиэфирах акриловой и метакриловой кислот [6]. В пленках

Динамические и фотоупругие характеристики N-бутилзамещенных малеинимидов и сополимеров НМЦИ со стиролом

Полимер	Динамическое двойное лучепреломление			Фотоупругость			
	растворитель	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25}, \text{ см}^3$	S	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_\varepsilon, ^\circ\text{C}$	$\varepsilon \cdot 10^{10}, \text{ см}^2/\text{дин}$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25}, \text{ см}^3$
ПнБМИ	Хлорбензол	+270	22 [η]	195	210	+2	+87
ПизоБМИ	Хлорбензол	+230	15 [η]	205	215	+3	+115
ПНМЦИ	Бромоформ	+150	9 [η] 16 соп.	—	—	—	—
Сополимеры НМЦИ — Ст 54 мол. % НМЦИ	Бромоформ	-26	12 соп.	190	195	-0,8	-29
48 »	Бромоформ	-34	12 соп.	—	—	—	—
46 »	—	—	—	187	195	-1,5	-56
33 »	—	—	—	185	195	-2,0	-74

ПнБМИ и ПизоБМИ (особенно), выдержанных достаточное время (3–4 часа) при $T > T_c$ происходит термическое структурирование: они переходят в нерастворимое состояние, при этом их T_c повышается (до 250° и выше). По-видимому, это явление связано с образованием межмолекулярной пространственной сетки, густота сшивок которой растет с ростом температуры и с продолжительностью отжига пленок. С целью уменьшения эффектов структурирования материала при высоких температурах

осуществление высокоэластического состояния производилось введением пластификатора в полимер, в результате чего понижалась температура стеклования. Пластификаторами являлись дибутилсебацинат (ДБС, $n_s = 1,44$) и дибутилфталат (ДБФ, $n_s = 1,49$), обладавшие хорошим сродством к этим полимерам и высокими температурами кипения. Для каждой степени пластификации определялись зависимости ε от T , и по значениям ε в каучукоподобном состоянии вычислялась эффективная сегментная анизотропия $(a_1 - a_2)^*$. Зависимости $(a_1 - a_2)^*$ от объемной концентрации (c) полимера в геле (рис. 2) являются прямолинейными. С увеличением доли пластификатора c уменьшается, а $(a_1 - a_2)^*$ возрастает. Экстраполяция прямых к $c = 100\%$ в пределах погрешностей приводит к значениям $a_1 - a_2$, полученным для «сухих» полимеров.

Обсуждение результатов

Большая положительная величина сегментной анизотропии $a_1 - a_2$ N-бутилпроизводных малеинимидов и ПНМЦИ может быть связана либо с большой термодинамической жесткостью их цепей, либо с большой анизотропией их мономерных единиц $(a_{||} - a_{\perp})$ согласно равенству

$$a_1 - a_2 = S(a_{||} - a_{\perp}), \quad (1)$$

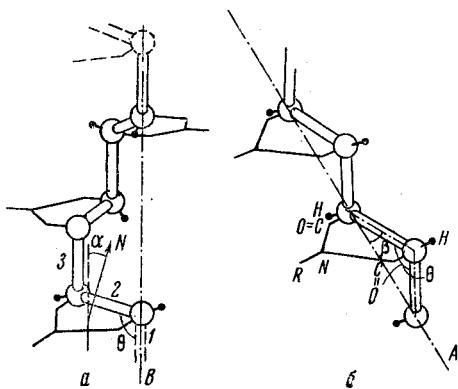


Рис. 3. Изотактический П-Н-Р-малеинимид:

a — спираль 3₁; *б* — плоская трансцепь дикулярно плоскости связей 1 и 2 (плоскость чертежа). Если считать угол θ между связями C—C тетраэдрическим, то нормаль N к плоскости цикла должна составлять угол $\alpha = 20^\circ$ с осью спирали. Величина $a_{||} - a_{\perp}$ (в осях спирали), как следует из вычислений по схеме аддитивности, должна быть отрицательной, что противоречит опыту. $a_{||} - a_{\perp}$ будет > 0 , если угол $\alpha > 45^\circ$. Такой «поворот» цикла возможен лишь за счет сильной деформации валентных углов, так как циклы входят в основную цепь.

Другим альтернативным предположением может быть плоская транс-конфигурация звеньев в цепи. В этом случае, независимо от изо- или синдиотактического присоединения звеньев, плоскость цикла составляет угол 35° с направлением главной цепи (рис. 3, б). Как показали расчеты, в этом случае

$$a_{||} - a_{\perp} = 15 \cdot 10^{-25} - \frac{1}{2} [(NR)_{||} - (NR)_{\perp}], \quad (2)$$

где $(NR)_{||} - (NR)_{\perp}$ — анизотропия бокового радикала в собственных осях. Согласно формуле (2), $a_{||} - a_{\perp}$ является малой разностью двух больших величин и может быть > 0 . Вследствие своей малости анизотропия звена очень чувствительна к влиянию окружающей среды (как это имеет место для полиэфиров [6]). Количественное расхождение $a_1 - a_2$ в растворе и в массе может быть связано и с различным межмолекулярным взаимодействием в этих состояниях, и с возможностью специфического влияния

растворителей на собственную анизотропию, а также с тем обстоятельством, что набор конформаций молекул в блоке больше, чем в растворе. Возможно, что при переходе в высокоэластическое состояние в макромолекулах блочного полимера сохраняются заспирализованные участки с отрицательной анизотропией, вследствие чего величина $a_1 - a_2$ в блоке меньше, чем в растворе. Таким образом, положительный знак сегментной анизотропии макромолекул малеин- и цитраконимидов свидетельствует о том, что в растворе и в высокоэластическом блоке более вероятной структурой цепи является *транс*-конфигурация мономерных звеньев, нежели спираль З₁. Поскольку, согласно формуле (2), $a_{\parallel} - a_{\perp}$ мало, то причиной большой величины анизотропии сегмента $a_1 - a_2$ может быть большая термодинамическая жесткость молекул этих полимеров.

Грубая оценка жесткости, проведенная из измерений характеристической вязкости по формуле

$$S = \frac{M_0}{b} \left(\frac{[\eta]}{\Phi} \right)^{2/3} \frac{1}{M^{1/3}}, \quad (3)$$

(где M_0 — молекулярный вес мономера; b — длина мономерного звена в направлении полностью вытянутой цепи), — подтвердила, что макромолекулы ПлБМИ ($S = 22$), ПизоБМИ ($S = 15$) и ПНМЦИ ($S = 9$) обладают значительной скелетной жесткостью по сравнению с обычными карбоцепными соединениями ($S \approx 7 \div 8$). Полученные значения S являются несколько завышенными, так как формула (3) справедлива для 0-растворителей, а мы измеряли $[\eta]$ в хлорбензоле и в бромоформе, которые не являются «идеальными» растворителями для данных полимеров. Принимая линейное изменение анизотропии $(a_1 - a_2)^* = f(c)$ пластифицированных пленок концентрационной зависимости эффекта микроформы [8, 9], мы рассчитали анизотропию формы сегмента $(a_1 - a_2)_{fs} = 2(a_1 - a_2)^*_{c=50\%}$. Значения $(a_1 - a_2)_{fs}$ были нами использованы для вычисления параметра термодинамической жесткости цепей $S(L_2 - L_1)$ и размеров статистических сегментов S . Полученные таким способом значения: $S_{\text{ПлБМИ}} = 30$ и $S_{\text{ПизоБМИ}} = 20$ по порядку величины близки к величинам, определенным из измерений характеристической вязкости.

К выводу о большой жесткости макроцепей ПНМЦИ приводит изучение оптической анизотропии статистических сополимеров НМЦИ со стиrolом. При одинаковой жесткости цепей компонент статистического сополимера эффективная сегментная анизотропия сополимера является линейной функцией мольного состава его компонент, что экспериментально подтверждается для большинства сополимеров карбоцепных соединений [10—12]. В случае различной жесткости компонент должно наблюдаться отклонение от аддитивности [10]. В первом приближении справедливо соотношение:

$$(a_1 - a_2)_{\text{соп}} = S_1 \Delta a_1 + x [S_1 \Delta a_2 + S_2 \Delta a_1 - 2S_1 \Delta a_1] + \\ + x^2 (S_2 - S_1) (\Delta a_2 - \Delta a_1), \quad (4)$$

где x — мольная доля второго компонента (НМЦИ) в сополимере; Δa_1 и Δa_2 — анизотропии мономерных единиц; S_1 и S_2 — число мономерных единиц в сегментах гомополимеров первого и второго компонентов. Согласно уравнению (4), искривление линейной зависимости $a_1 - a_2$ от x должно быть тем сильнее, чем больше различаются жесткости и анизотропии мономерных единиц компонент, особенно, если Δa_1 и Δa_2 имеют разные знаки. Именно с таким случаем имеем дело при исследовании анизотропии сополимеров НМЦИ ($\Delta a_2 > 0$) со стиrolом ($\Delta a_1 < 0$) в растворе и в массе.

Зависимости $a_1 - a_2$ сополимеров НМЦИ — Ст от мольной доли НМЦИ x представлены на рис. 4 (в бромоформе) и рис. 5 (в эластическом блоке). Следует принять во внимание факт, что для ПНМЦИ величина $a_1 - a_2$ определялась лишь в растворе. При этом для ее вычисления пользовались

формулой Петерлина, которая, строго говоря, в данном случае не применима, поскольку молекулярный вес ПНМЦИ был очень мал (25 000). Из-за малости M невозможно было измерить фотоупругость ПНМЦИ. В силу вышеизложенного в качестве $\alpha_1 - \alpha_2$ для ПНМЦИ мы брали значение анизотропии сходного с ним по строению ПизоБМИ (имевшего $M = 9,3 \cdot 10^5$), т. е. $+230 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ в растворе и $+115 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ в массе. Как видно из рис. 4 и 5, экспериментальные точки не ложатся на прямые A , отвечающие аддитивности. Факт, что они лежат ниже, указывает на большую жесткость цепей ПНМЦИ по сравнению с полистиролом.

Отклонение $\alpha_1 - \alpha_2$ сopolимеров от аддитивности может быть использовано для количественной оценки жесткости цепей компонент. Если счи-

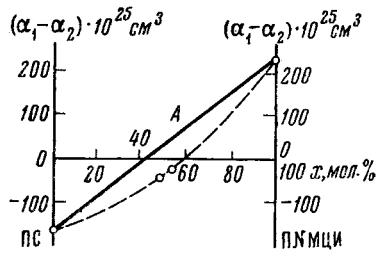


Рис. 4. Зависимость сегментной анизотропии $(\alpha_1 - \alpha_2)^*$ сopolимеров НМЦИ — Ст от мольной доли НМЦИ (x) (данные двойного лучепреломления в растворе бромоформа)

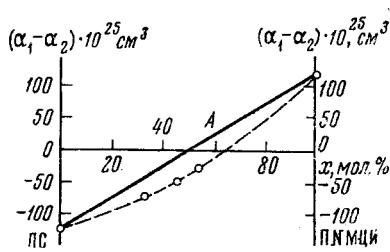


Рис. 5. Зависимость сегментной анизотропии сopolимеров НМЦИ — Ст от мольной доли НМЦИ (x) (данные фотоупругости в пленках)

тать, что в нашем случае S_1 , $(\alpha_1 - \alpha_2)_{\text{пс}}$ и $(\alpha_1 - \alpha_2)_{\text{ПНМЦИ}}$ известны, то используя уравнение (4), мы вычислили S молекул ПНМЦИ. Оказалось, что средние величины $S_{\text{ПНМЦИ}}$ в растворе и блоке близки ($S = 16$ в растворе и $S = 13$ в блоке) и достаточно большие.

Таким образом, можно сказать, что макромолекулы ПНМЦИ, так же как и полималеинимидов, обладают значительной скелетной жесткостью, которая в обоих случаях является следствием общей особенности строения: наличия пятичленных имидных циклов в основной цепи.

Выводы

1. Методами двойного лучепреломления в потоке и фотоупругости в пленках обнаружена большая положительная оптическая анизотропия $\alpha_1 - \alpha_2$ сегментов макромолекул поли- N -*n*-бутилмалеинимида, (ПнБМИ), поли- N -изо-бутилмалеинимида (ПизоБМИ) и поли- N -метилцитраконимида (МНМЦИ).

2. Положительный знак $\alpha_1 - \alpha_2$ свидетельствует о том, что для макромолекул данных полиимидов в растворе и высокоэластическом блоке более вероятной является плоская *транс*-структуря цепи, нежели спираль Z_1 .

3. Большая величина $\alpha_1 - \alpha_2$ служит доказательством значительной скелетной жесткости полиимидных цепей по сравнению с обычными карбоновыми соединениями.

4. Произведена приблизительная оценка термодинамической (скелетной) жесткости цепей ПнБМИ и ПизоБМИ из измерений характеристической вязкости и фотоупругости пластифицированных пленок.

5. Установлено отклонение от аддитивности в оптической анизотропии сopolимеров метилцитраконимида со стиролом; этот факт использован для определения жесткости цепей НМЦИ.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
6 VI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Котон, Б. И. Яковлев, А. П. Рудаков, Т. С. Князева, Ф. С. Флоринский, М. И. Бессонов, М. М. Кулева, Г. А. Толпарова, Л. А. Лайус, Ж. прикл. химии, 38, 2728, 1965.
2. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
3. В. Н. Цветков, Успехи физ. наук, 81, 51, 1963.
4. A. Peterlin, J. Polymer Sci., 11, 40, 1953; 12 45, 1954.
5. W. Kuhn, F. Grün, Kolloid-Z., 101 248, 1942.
6. В. Н. Цветков, Н. Н. Бойцова, М. Г. Витовская, Высокомолек. соед., 6, 297, 1964.
7. R. Cabbon, Polymer, 6, 419, 1965.
8. В. Н. Цветков, А. Е. Грищенко, П. А. Славецкая, Высокомолек. соед., 6, 856, 1964.
9. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 5, 570, 1963.
10. Т. М. Бирштейн, В. П. Будтов, Э. В. Фрисман, Н. К. Яновская, Высокомолек. соед., 4, 455, 1962.
11. В. Н. Цветков, Л. Н. Верхотина, Ж. техн. физики, 28, 273, 1958.
12. Э. В. Фрисман, Н. Н. Бойцова, Бестник ЛГУ, 4, 26, 1959.

CONFORMATION CHARACTERISTICS AND OPTICAL BEHAVIOUR OF SOME POLYIMIDES OF MALEIC AND CYTRACONIC ACIDS AND COPOLYMERS OF N-METHYLCYTRACONIMIDE WITH STYRENE

M. G. Vitovskaya, V. N. Tsvetkov, L. I. Godunova, T. V. Sheremeteva

Summary

By means of flow birefringence and photoelasticity in mass it has been discovered big positive optical anisotropy of macromolecules of some polyimides of maleic and cytraconic acids which has been attributed to high skeleton rigidity of the macromolecules. The positive sign indicates that the more probable conformation in solution and in high elastic mass is flat *trans*-chain rather than 3_1 helix. In difference with flexible chain molecules and random copolymers of N-methylcytraconimide with styrene additivity of anisotropy does not hold that also proves higher rigidity at polyimide chains as compared to polystyrene. The rigidity has been approximately estimated.