

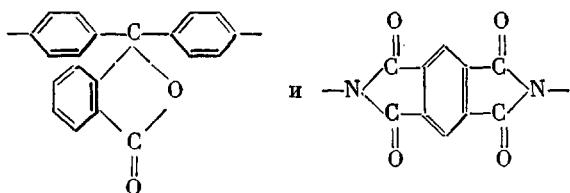
УДК 678.675:678.01:53

ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ  
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДА АНИЛИНФТАЛЕИНА

*B. B. Коршак, С. А. Павлова, Л. В. Бойко,  
Т. М. Бабчиницер, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский,  
Н. А. Голубева*

Свойства растворов, строение макромолекул и молекулярно-весовое распределение нового класса термостойких полимеров — полииimidов — мало изучены. Данная работа посвящена исследованию поведения в растворе полииimidов, синтезированных из пиromеллитового диангидрида и анилинфталеина.

Макромолекулы взятого нами для исследования полипиромеллитимида [1, 2] состоят из чередующихся жестких мономерных единиц:



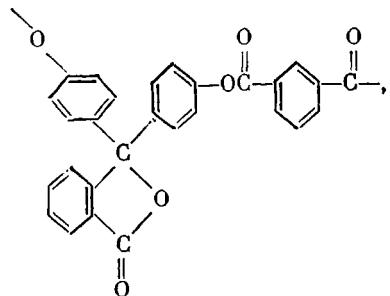
По-видимому, теплостойкость этих полимеров определяется жесткостью цепи.

Включение жестких мономерных единиц в макромолекулярную цепь обычно увеличивает длину статистического сегмента цепи. Для таких полимеров, как, например, производные целлюлозы, характер гидродинамического поведения определяется повышенной жесткостью линейной цепи. Исследование гидродинамических свойств полиарилатов, цепь которых тоже включает жесткие мономерные единицы, например остаток бисфено-ла и терефталевой или изофталевой кислот, показало, что существуют определенные закономерности, отличающие их поведение в растворе от поведения полимеров, содержащих алифатические участки цепи или полностью состоящих из них [3]. Однако прежде чем судить о влиянии строения цепи макромолекулы на гидродинамические свойства, следовало убедиться в том, что исследуемый полимер имеет линейную структуру.

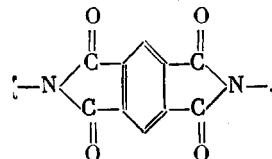
Образование макромолекул полииimidов независимо от способа проведения реакции происходит за счет двух процессов: реакции роста цепи с образованием полiamидокислоты и ее циклодегидратации. Последняя, по-видимому, не исключает возможности образования «мостиков» между соседними макромолекулами, приводящих к образованию разветвленных и спицовых структур. Относительные возможности образования таких структур и их удельного веса в образце можно судить по влиянию условий синтеза (например, концентрации реакционной смеси и продолжительности синтеза) на молекулярно-весовое распределение и гидродинамические свойства полимеров. Так, в частности, в том случае, когда в процессе синтеза возможно образование разветвленных структур, полидисперсность полимера

должна возрастать с ростом разветвленности, а зависимость вязкости от молекулярного веса — уменьшаться.

В задачу данной работы входило изучение гидродинамического поведения полипиромеллитимидов анилинфталеина, полученных разными способами [1, 2], а также непосредственное наблюдение макромолекул в электронном микроскопе для выяснения следующих вопросов: 1) являются ли эти полимеры геометрически однотипными по строению макромолекулярной цепи и 2) какое влияние на вискозиметрические свойства раствора оказывает включение в цепь указанных выше элементов звена, например, как меняются эти свойства по сравнению с полиарилатом Ф-1, у которого элементарное звено



т. е. при замене остатка изофталевой кислоты на группу



Результаты исследования гидродинамического поведения макромолекул полипиромеллитимидов анилинфталеина в растворах были сопоставлены с данными непосредственного наблюдения макромолекул в электронном микроскопе.

### Экспериментальная часть

Для исследования были взяты два образца полипиромеллитимида анилинфталеина, полученные разными методами. Полипиромеллитимид анилинфталеина ППД-1, синтезированный в две стадии, имел характеристическую вязкость  $[\eta] = 0,53 \text{ дL/g}$  и средневесовой молекулярный вес 20 000; полипиромеллитимид анилинфталеина ППД-2, синтезированный одностадийной высокотемпературной поликонденсацией в нитробензоле, имел характеристическую вязкость  $[\eta]$  и молекулярный вес соответственно 1,02  $\text{дL/g}$  и 55 000. Для фракций были измерены вязкости и молекулярный вес, проведено электронно-микроскопическое исследование.

Синтез полиимидов описан в работах [1, 2, 4].

Для определения молекулярно-весового распределения и оценки констант  $K$  и  $a$  [5] в уравнении Марка — Куна — Хаувинка  $[\eta] = K \cdot M^a$  при исследовании растворов полипиромеллитимидов анилинфталеина применили фракционирование методом распределения между двумя жидкими фазами [6, 7].

6%-ный раствор полимера в нитробензоле помещали в термостатированную колонку для фракционирования. Температура фракционирования ППД-1 — 50; ППД-2 — 63°. Каждую фракцию в виде жидкой фазы в дихлорэтане деканттировали, и полимер выделяли осаждением в метанол, промывали метанолом и диэтиловым эфиром и сушили в вакууме при 20° до постоянного веса.

Фракционирование проводили в две стадии. Каждую из фракций первой стадии подвергали повторному фракционированию в тех же условиях, разделяя каждую первичную фракцию еще на 2—5 фракций. Таким образом, образец ППД-1 был расфракционирован на 18, а ППД-2 — на 20 фракций. Для фракций полимеров были определены выход, вязкость и молекулярный вес.

Средневесовые молекулярные веса  $\bar{M}_w$  (таблица) фракций полипиромеллитимидов анилинфталеина были измерены методом светорассеяния в диметилформамиде на визуальном нефелометре при длине волны 5460 Å [5, 8]. Инкремент показателя преломления  $dn/dc$  для полипиромеллитимидов анилинфталеина в диметилформамиде равен 0,231 (рис. 1).

При исследовании фракций полимидов для измерения характеристических вязкостей  $[\eta]$  пользовались вискозиметром с висящим уровнем [9]. Характеристическую вязкость (таблица) определяли двойной графической экстраполяцией измеренных значений  $\eta_{\text{уд}} / c$  и  $\ln \eta_{\text{отн}} / c$  на бесконечное разбавление. Кроме того, были измерены средневесовые молекулярные веса методом неравновесной седиментации по Арчибальду [10]. Средневесовой молекулярный вес рассчитывали по уравнению

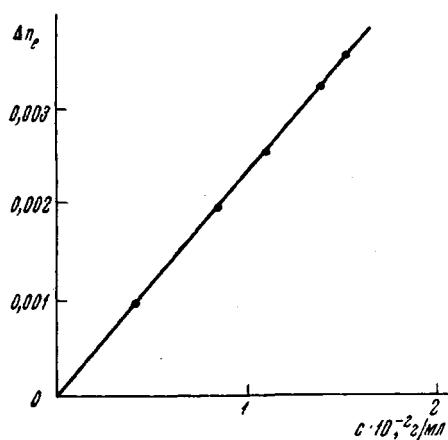


Рис. 1. Зависимость градиента показателя преломления от концентрации раствора полипиромеллитамида анилинфталеина

найдены константы  $K$  и  $a$  в уравнении  $[\eta]_{\text{ДМФА}} = 32,83 \cdot 10^{-4} M^{0,518}$  (рис. 2). Как видно из рис. 3 (см. вкл. к стр. 14). точки, соответствующие фракциям обоих образцов, попадают на одну и ту же зависимость  $\lg [\eta] \sim \lg M$ . Это позволяет сделать вывод, что макромолекулы образцов полимидов анилинфталеина, синтезированных в разных условиях, имеют в первом приближении сходное строение. Во всем диапазоне измеренных молекулярных весов (2000–160 000) сохраняется линейная зависимость между вязкостью и молекулярным весом. Следовательно,

#### Средневесовые молекулярные веса $\bar{M}_\omega$ и характеристические вязкости фракций полипиромеллитамида \* анилинфталеина ППД-1 и ППД-2

Фракция, №	$[\eta]_{\text{ДМФА}}, \text{dl/g}$	$\bar{M}_\omega$ светорас- сияния	Фракция, №	$[\eta]_{\text{ДМФА}}, \text{dl/g}$	$\bar{M}_\omega$ светорас- сияния	$\bar{M}_\omega$ [10]
ППД-1						
1	0,21	—	1	0,24	4300	—
2	0,30	2200	2	0,49	8000	—
5	0,39	2900	3	0,50	9400	10,000
6	0,40	6200	7	0,88	44700	41,000
7	0,42	5300	11	0,98	70800	—
8	0,43	6700	12	1,08	79500	—
9	0,45	7800	14	1,20	112200	120,000
10	0,49	10600	15	1,22	114800	—
11	0,51	12600	17	1,25	120000	183,000
12	0,53	13700	18	1,42	125900	—
13	0,56	16300	20	1,64	166000	—
14	0,62	22700				
15	0,70	33500				
16	0,73	37500				
17	0,76	43700				
18	0,88	70200				
ППД-2						

\* Вязкость растворов ППД-1 измерена при 25°, а ППД-2 — при 20°. Как показали измерения, в этих пределах вязкость не изменяется с температурой.

макромолекулы имеют преимущественно линейное строение, так как в случае разветвленных структур с ростом молекулярного веса должно было бы иметь место понижение вязкости. Косвенным подтверждением линейного строения является также сходство зависимости  $\lg [\eta] \sim \lg M$  исследованного полипиромеллитимида анилинфталеина и полиарилата Ф-1 [7], который, как было показано, имеет линейное строение. Для полиарилата

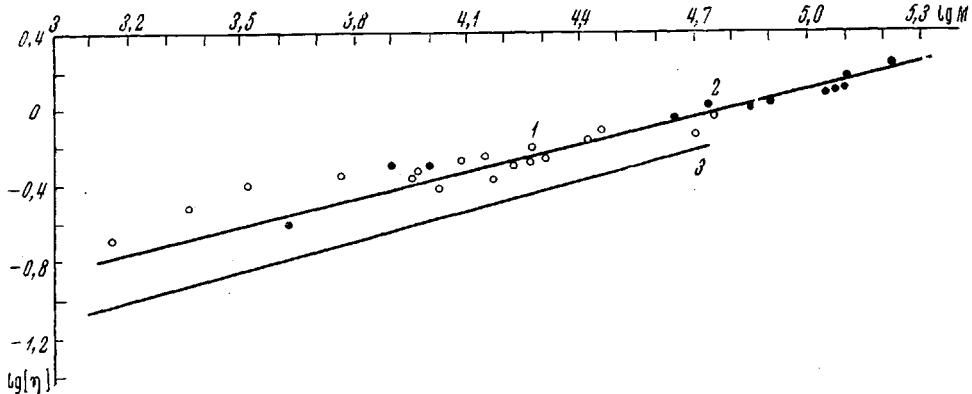


Рис. 2. Логарифмическая зависимость характеристической вязкости  $[\eta]$  от молекулярного веса: полипиромеллитимид анилинфталеина ППД-1 (1), ППД-2 (2) и полиарилат Ф-1 (3) [7]

Ф-1 в тетрахлорэтане  $[\eta] = 19,7 \cdot 10^{-4} M^{0,53}$ . На рис. 2 эта зависимость дана соответствующей кривой 2\*. Приведенные на рис. 2 данные свидетельствуют о том, что размеры эквивалентных гидродинамических объемов этих макромолекул в растворе изменяются почти одинаково с ростом молекулярного веса.

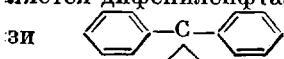
Поскольку при синтезе полиарилата Ф-1 получение разветвленных макромолекул, по-видимому, исключено [3], по аналогии гидродинамического поведения можно предположить, что макромолекулы полипиромеллитимида анилинфталеина имеют линейное строение.

Получив доказательства линейности структуры полиимидов, рассмотрим теперь вопрос о жесткости их макромолекул. Ниже приведены вязкости раствора полипиромеллитимида анилинфталеина ППД-2 (фракция 9) при различных температурах в смеси тетрахлорэтана и диметилформамида (1 : 6)

$T, {}^{\circ}\text{C}$	$[\eta], \frac{dL}{d\tau} 1,0$	$[\eta], 30$	$[\eta], 40$	$[\eta], 0,98$	$[\eta], 20$	$[\eta], 0,93^{**}$
	1,0	1,0	0,98	0,98	20	0,93**

Независимость вязкости раствора полимера от температуры указывает на сравнительно большую жесткость макромолекул полипиромеллитимида анилинфталеина.

В то же время низкое значение параметра  $a$  в уравнении Куна — Марка — Хаувинка, которое нельзя объяснить разветвленностью, свидетельствует либо о соответствии условий измерения вязкости  $\theta$ -условиям, либо о жесткой свернутости цепи за счет заторможенности вращения в отдельных мономерных единицах цепи. По аналогии с полиарилатом Ф-1, можно полагать, что таким элементом, ответственным за жесткую свернутость, является дифениленфталидиновая группировка, в которой вращение вокруг связи



заторможено и, следовательно, угол, образованный

\* К сожалению, невозможно получить данные для этих полимеров в одном и том же растворителе, так как полиарилаты деструктируются в диметилформамиде, а полипиромеллитимиды анилинфталеина не растворяются в тетрахлорэтане.

\*\* Вязкость в диметилформамиде.

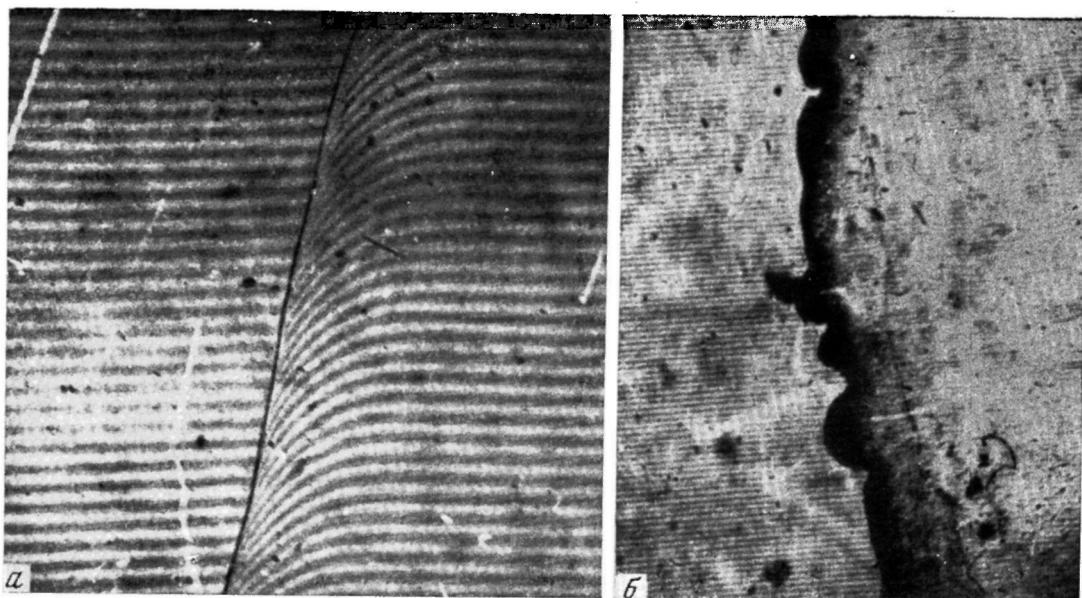


Рис. 5. Интерференционные картины набухания эластомера в бензole (a) и воде (б)

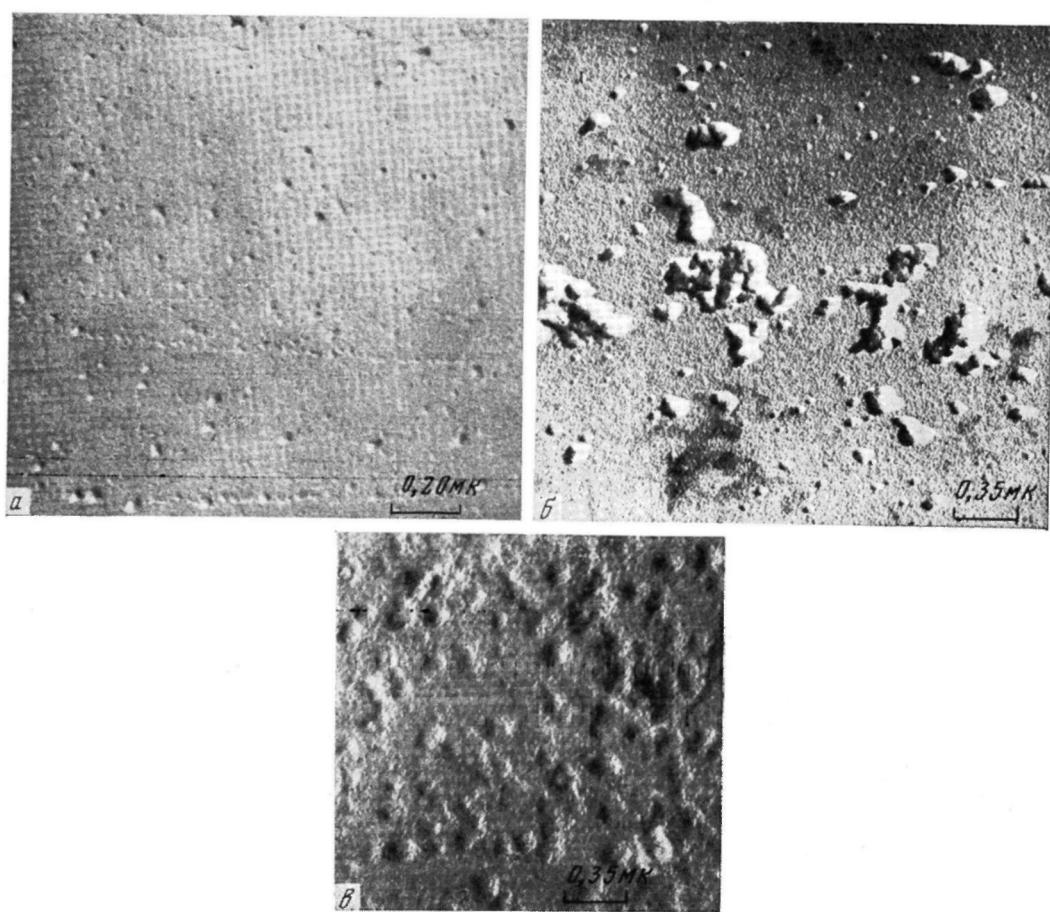


Рис. 3. Электронные микрофотографии полипиромеллитимида анилинфталеина ППД-2, растворенного в диметилформамиде, после замораживания и сублимации растворителя (a) и после испарения растворителя на воздухе (б); реплика с поверхности пленки полипиромеллитимида анилинфталеина (в)

бензольными кольцами, жесткий. Для полиарилатов было показано, что увеличение размеров бокового ароматического заместителя при центральном углеродном атоме бисфенола понижает зависимость между вязкостью и молекулярным весом [11]. Очевидно, значение  $a \sim 0,5$  и даже ниже не является в случае полиарилатов следствием приближения к  $\theta$ -условиям. Гидродинамические свойства различных полиарилатов с идентичным строением основной цепи были исследованы в одном и том же растворителе, следовательно, нет оснований полагать, что взаимодействие полимер —

растворитель может в случае полиарилатов заметно меняться с ростом размеров боковой группы.

Результаты приведенного со-поставления, как нам кажется, позволяют сделать вывод о том, что жесткие линейные макромолекулы полипиромеллитимида в растворе имеют форму клубка. Электронно - микроскопические исследования полипиромеллитимида анилинфталеина выполнены специальным образом, позволившим сохранить конформацию клубка, близкую к его конформации в растворе. Для того, чтобы наблюдать в электронном микроскопе макромолекулы полимера, находящиеся в состоянии, максимально приближающемся к их состоянию в растворе, мы воспользовались методикой, описанной Рушером с сотрудниками [12].

Рис. 4. Распределение по размерам и диаметрам эквивалентной сферы ( $2R_s$ ) и макромолекул полипиромеллитимида анилинфталеина ППД-2:

1 — дифференциальная кривая; 2 — диаграмма распределения макромолекул полипиромеллитимида анилинфталеина ППД-2 по размерам по данным электронно-микроскопических исследований

В соответствии с этой методикой,  $2 \cdot 10^{-4}$ -ный раствор полимера в диметилформамиде наносили с помощью распылителя на угольную подложку, охлаждали жидким азотом и удаляли растворитель сублимацией в высоком вакууме. Приготовленный таким образом объект оттеняли платиной УЭМВ-100. Как было показано на примере нитроцеллюлозы, поликарболактама, полистирола [12], приготовление электронно-микроскопических объектов методом высушивания замораживанием обеспечивает максимальное предотвращение артефактов, связанных с возможностью агрегации макромолекул при удалении растворителя.

Как можно видеть из рис. 3, а, макромолекулы исследуемого нами полипиромеллитимида анилинфталеина образуют клубки несколько вытянутой формы. Наименьшие частицы полимера, четко наблюдаемые на микрографии, имеют размеры 50—80 Å. Максимум распределения находится в области 150—200 Å. Для того, чтобы убедиться в том, что видимые на рис. 4 частицы полимера соответствуют отдельным макромолекулам, мы оценили размеры клубков, рассчитав радиусы эквивалентных гидродинамических сфер с помощью соотношения Дебая — Бюхе [13]. (Ввиду небольших размеров клубков это невозможно сделать непосредственно методом светорассеяния.) Согласно этой теории, вязкость растворов связана со степенью проницаемости клубка через фактор экранирования  $\sigma$ . Радиус сферы, эквивалентной макромолекулярному клубку

$$R_s = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \frac{[\eta] M \cdot 100}{\pi N_A \Phi(\sigma)}} \quad (2)$$

Здесь  $\phi(\sigma)$  — функция проницаемости, протабулированная в работе [13], равна 2,33 (для  $a = 0,516$ ).

Дифференциальная кривая распределения по диаметрам эквивалентной сферы ( $2R_s$ ) для образца ППД-2 приведена на рис. 4 (кривая 1). На том же рисунке дана диаграмма распределения по размерам частиц, наблюдавшихся в электронном микроскопе (кривая 2). Диаметр эквивалентной сферы для непроницаемых клубков, какими являются макромолекулы ППД в растворе, может и не совпадать с размером реальных клубков [14]. Однако, как видно из сопоставления кривых 1 и 2 на рис. 4, размеры клубков и характер их распределения в образце, полученные из гидродинамических и электронно-микроскопических исследований, одного порядка. Это подтверждает нашу точку зрения относительно предполагаемой модели макромолекулярного клубка полипиромеллитимида анилинфталеина в растворе: несмотря на то, что цепь составлена из жестких объемных мономерных единиц, макромолекула в растворе имеет не вытянутую форму, как это обычно наблюдается, например для макромолекул производных целлюлозы [5], а свернутую.

Способность полипиромеллитимида анилинфталеина образовывать структуры в виде клубков была выявлена также и при исследовании растворов полимера, высущенных на воздухе (рис. 3, б). Однако, как видно на микрофотографии, наблюдаются клубки значительно больших размеров, представляющие собой ассоциаты макромолекул, образованные в результате изменений концентрации при испарении растворителя на воздухе.

Крупные надмолекулярные образования глобулярной формы наблюдались также при исследовании методом реплик поверхности пленок, отлитых из концентрированных растворов полиимида (рис. 3, в).

Расчеты по формуле

$$M \cdot n = \frac{\pi D^3 \rho N}{6}, \quad (3)$$

где  $M$  — молекулярный вес;  $n$  — число макромолекул,  $D$  — диаметр глобулы;  $\rho$  — плотность полимера;  $N$  — число Авогадро, показывают, что наблюдавшиеся надмолекулярные образования состоят из сотен макромолекул. На микрофотографиях отчетливо видно, что глобулы неоднородны и состоят из более мелких частиц, представляющих индивидуальные макромолекулы и их ассоциаты. Таким образом, нам удалось проследить структурные образования макромолекул полииамида в различных условиях, начиная от разбавленного раствора и кончая блоком.

### Выводы

1. На основании данных по измерению вязкости и молекулярных весов фракций полипиромеллитимида анилинфталеина показано, что условия синтеза данного полииамида практически не влияют на строение макромолекул.

2. Установлено, что жесткие макромолекулы полипиромеллитимида анилинфталеина имеют линейное строение и в растворе находится в виде клубков.

3. Показано, что размеры макромолекулярных клубков, измеренные на электронно-микроскопических снимках, практически совпадают по величине с размерами, рассчитанными из вискосиметрических данных по теории Дебая — Бюхе.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
11 XI 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, С. А. Павлова, Л. В. Бойко, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2267.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, С. А. Павлова, Л. В. Бойко, Н. И. Голубева, Высокомолек. соед., Б10, 398, 1968.
3. С. А. Павлова, В. В. Коршак, Л. В. Дубровина, Г. И. Тимофеева, Высокомолек. соед., А9, 2624, 1967.
4. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Высокомолек. соед., 8, 809, 1966.
5. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 133.
6. Л. В. Дубровина, Г. И. Тимофеева, В. В. Коршак, С. А. Павлова, Высокомолек. соед., 6, 2011, 1964.
7. Г. И. Тимофеева, Л. В. Дубровина, В. В. Коршак, С. А. Павлова, Высокомолек. соед., 6, 2008, 1964.
8. P. Devèze, J. Appl. Phys., 17, 392, 1946.
9. C. P. Rafikov, Высокомолек. соед., 1, 1558, 1959.
10. W. I. Archibald, Liebigs Ann. Chem., 4B, 211, 1952.
11. В. В. Коршак, С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Докл. АН СССР, 160, 119, 1965.
12. C. Rüscheg, N. Zuchold, Die Feinstruktur der Hochpolymeren Erweitertes Kolloquium, Teltow — Seehof, 1964.
13. P. Devèze, A. M. Bueche, J. Chem. Phys., 16, 573, 1948.
14. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964, стр. 117.
15. M. L. Hunt, J. Phys. Chem., 60, 1278, 1956.

---

### VISCOSIMETRIC AND ELECTRONMICROSCOPIC STUDIES OF POLYPYRROMELLITEIMIDE OF ANILINEPHTALEIN

*V. V. Korshak, S. A. Pavlova, L. V. Botko, T. M. Babchinitser,  
S. V. Vinogradova, Ya. S. Vygodskii, N. A. Golubeva*

#### Summary

Viscosities and molecular weights of fractions of polypyromelliteimide of anilinephthaline have been measured in dimethylformamide. Coming from experimental dependence of viscosity on molecular weight for two samples obtained in different conditions, it has been proposed that the macromolecules are rigid spheres. The inference is corroborated with direct electronmicroscopical observations.