

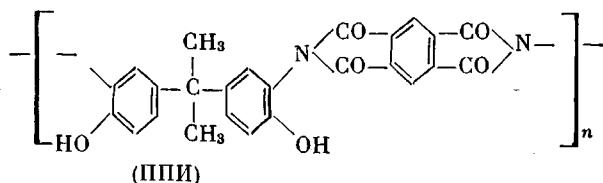
УДК 541.64:542.952/954

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИДОВ,  
ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

*Г. И. Тимофеева, С. А. Паслова, Г. М. Цейтлин,  
В. И. Азаров, В. И. Скворцова, В. В. Коршак*

В последние годы уделяется большое внимание синтезу гетероциклических полимеров, отличающихся высокой тепло- и термостойкостью. Среди таких полимеров видное место занимают полиимиды — высокотермостойкие материалы, устойчивые к окислению, радиации, выдерживающие большие нагрузки при повышенных и пониженных температурах. Однако свойства полиимидов изучены недостаточно [1—4]. Это объясняется тем, что первые представители этого класса полимеров были нерастворимы, и только в последнее время были получены полиимиды, растворимые в обычных органических растворителях [5, 6]. Причем, если в первых работах по синтезу полиимидов [7, 8] описывается метод, предусматривающий на первой стадии получение полиамидокислоты с последующей ее циклизацией, то в последнее время появились сообщения о возможности синтеза полиимидов в одну стадию [9].

Цель данной работы — изучение и сравнительная оценка гидродинамических свойств и полидисперсности полиимидов, полученных на основе пиromеллитового диангидрида и 2,2-бис-(3-амино-4-оксифенил)пропана методом одно- и двухстадийной поликонденсации следующего строения:



В одну стадию полимер (ППИ-1) получали в растворе в тетраметиленсульфоне по методике [9]. Реакцию проводили при эквимолекулярном соотношении компонентов, в токе азота при 40—50° в течение 1—2 час., а затем температуру постепенно поднимали до 200° и выдерживали при этой температуре 5—6 час. Полученный полимер осаждали в хлороформ, фильтровали, промывали многократно и сушили до постоянного веса. Выход 98% от теоретического.

По двухстадийному методу (ППИ-2) реакцию проводили в диметилацетамиде (DMAA) при 20° в течение 3—4 час. в токе азота [10]. Затем полиамидокислоту выделяли осаждением в хлороформ и подвергали циклодегидратации при 200° в течение 5—6 час. Выход 95—96% от теоретического.

Полученные полимеры подвергали фракционированию методом экстракции из жидкой фазы — коацервата [11]. Растворителем полимеров в процессе фракционирования являлся диметилформамид (ДМФА), осадителем — смесь хлороформа и гептана (1 : 1).

Фракционирование проводили при 20 ± 0,2° на установке, состоящей из термостатируемой колонки емкостью 1 л, снабженной мешалкой и капельной воронкой для осадителя. Исходный раствор полимера (1%-ной концентрации) загружали в колонку, затем в нее приливали осаждающую смесь (~100 капель в минуту) до появления устойчивой мутноты. После этого в колонку добавляли избыток (10—15%) осадителя для перевода всего количества полимера (за исключением низкомолекулярной фракции) в нижнюю жидкую фазу. Полученную в колонке смесь оставляли до разделения на две жидкие фазы. Затем верхний прозрачный раствор низкомолекулярной фракции полимера сливал при помощи капиллярного сифона в стакан с осадителем (серный эфир). Осажденную фракцию отделяли на стеклянном фильтре, промывали серным эфирем и высушивали в вакууме при 50° до постоянного веса.

Далее полимер в колонке растворяли в ДМФА при интенсивном перемешивании и  $20 \pm 0,2^\circ$  (растворитель добавляли в таком количестве, чтобы сохранилась 1%-ная концентрация раствора), и все ранее описанные операции повторяли. ППИ-1 был разделен на 15 фракций, ППИ-2 — на 14 фракций.

Измерение вязкости исходных полимеров и фракций в ДМФА (для ППИ-1) и в DMAA, ДМФА и диметилсульфокисиде (ДМСО) (для ППИ-2) проводили в вискозиметре с «висячим» уровнем при  $20 \pm 0,05^\circ$ .

Характеристическую вязкость  $[\eta]$  находили путем двойной графической экстраполяции на бесконечное разбавление по Хаггинсу [12].

Молекулярные веса  $\bar{M}_w^{\text{каж}}$  ряда фракций и нефракционированных полимеров определяли из данных седиментационного анализа по методу неуставновившегося равновесия (метод Арчибальда [13, 14]) при трехчетырех концентрациях полимера в растворе.

«Истинные» молекулярные веса  $\bar{M}_w$  находили путем экстраполяции  $\bar{M}_w^{\text{каж}}$  на бесконечное разбавление. На рис. 1 приведена в качестве примера концентрационная зависимость для ряда фракций и нефракционированных полимеров.

Пользуясь значениями  $[\eta]$  и молекулярными весами фракций, была построена зависимость между вязкостью и молекулярным весом для исследуемых полимеров в различных растворителях (рис. 2).

Методом наименьших квадратов рассчитаны константы  $K$  и  $a$  уравнения Марка — Хаувинка

$$[\eta]_{\text{ДМФА}} = 1,68 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,83} \quad (1)$$

Для ППИ-2 в DMAA и ДМСО параметры уравнения Марка — Хаувинка равны

$$[\eta]_{\text{DMAA}} = 2,85 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,78} \quad (2)$$

$$\eta_{\text{ДМСО}} = 13,10 \cdot 10^{-4} \cdot M^{1,11} \quad (3)$$

Из приведенной выше зависимости (1) для всех фракций были рассчитаны молекулярные веса  $M_\eta$  и построены кривые молекулярно-весового распределения (МВР) (рис. 3).

Результаты фракционирования, измеренные молекулярные веса и характеристические вязкости исследуемых полимеров представлены в табл. 1 и 2.

Кривые МВР были рассчитаны нами также из данных скоростной седиментации в ультрацентрифуге по методу Гостинга [15]. Для этого экспериментальные градиентные кривые были пересчитаны в кривые распределения по коэффициентам седиментации для трех концентраций, затем по эмпирическому методу Гранена [16] было найдено «истинное» распределение по константам седиментации (рис. 4).

Путем совместного графического «фракционирования» [17] кривых МВР, построенных по данным фракционирования, и кривых распределения по константам седиментации нами была получена зависимость между  $S_0$  и  $\bar{M}_w$  для графических «фракций». Пользуясь этой зависимостью  $S_0 = 9,3 \cdot 10^{-16} \cdot M^{0,57}$ , был сделан переход от кривых распределения по константам седиментации к кривым распределения по молекулярным весам, которые представлены на рис. 3.

### Обсуждение результатов

Как видно из рис. 2, а, зависимости вязкости в ДМФА от молекулярного веса для исследуемых полимеров, синтезированных по одностадийному методу, совпадают. Следовательно, условия синтеза не оказывают влияния на гидродинамическое поведение макромолекул исследуемых

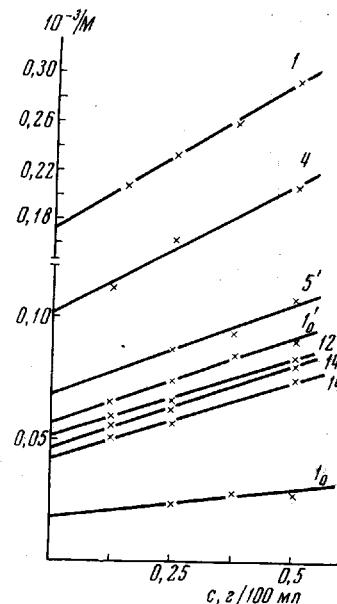


Рис. 1. Концентрационная зависимость молекулярных весов фракций и нефракционированных полимеров ППИ-1 и ППИ-2. Цифры у прямых соответствуют номерам фракций в табл. 1 и 2 (для ППИ-2 — цифры со штрихом);  $I_0$  и  $I_0'$  — исходные ППИ-1 и ППИ-2 соответственно

Таблица 1

Результаты фракционирования ППИ-1  
(Взято для фракционирования 6,5 г полимера; потери 12%)

Фракция, №	Вес фракции, г	$w_i$	$\Sigma w'_i$	$[\eta]_{\text{ДМФА}}, \text{дл/г}$	$M_w$
1	0,30	0,0524	0,0262	0,10	
2	0,49	0,0857	0,0953	0,29	9600
3	0,55	0,0962	0,1862	0,36	
4	0,31	0,0542	0,3900	0,39	18000
5	0,31	0,0542	0,3156	0,47	15000
6	0,15	0,0262	0,3558	0,53	
7	0,50	0,0874	0,4126	0,57	
8	0,44	0,0769	0,4400	0,58	
9	0,47	0,0822	0,4750	0,65	
10	0,28	0,0490	0,5060	0,68	22000
11	0,36	0,0629	0,6959	1,00	37000
12	0,50	0,0874	0,7760	1,14	45000
13	0,35	0,0612	0,8453	1,22	
14	0,36	0,0629	0,9074	1,40	
15	0,35	0,0612	0,9694	2,00	

Таблица 2

Результаты фракционирования ППИ-2  
(Взято для фракционирования 3,0 г полимера; потери 4,3%)

Фракция, №	Вес фракции, г	$w_i$	$\Sigma w'_i$	$[\eta]_{\text{ДМФА}}, \text{дл/г}$	$[\eta]_{\text{ДМАА}}, \text{дл/г}$	$[\eta]_{\text{ДМСО}}, \text{дл/г}$	$M_w$
1	0,31	0,1080	0,0504	0,14	0,16	0,13	5800
2	0,19	0,0663	0,1411	0,19	0,25	0,24	8400
3	0,32	0,1115	0,2301	0,24	0,27	0,28	7000
4	0,19	0,0662	0,3189	0,34	0,35	0,36	11000
5	0,12	0,0418	0,3729	0,35	0,37	0,38	
6	0,30	0,1045	0,4460	0,36	0,44	0,41	
7	0,16	0,0557	0,5261	0,38	0,37	0,42	
8	0,20	0,0697	0,5888	0,39	0,40	0,43	12000
9	0,13	0,0453	0,6464	0,44	0,46	0,45	
10	0,20	0,0697	0,7038	0,48	0,51	0,56	15000
11	0,13	0,0453	0,7613	0,55	0,56	0,63	
12	0,18	0,0627	0,8153	0,60	0,62	0,69	19000
13	0,26	0,0906	0,8920	0,66	0,63	0,86	
14	0,18	0,0627	0,9687	0,68	0,70	1,05	24000

полиимидов. Кроме того, из приведенных выше зависимостей можно сделать вывод, что для данного типа полимеров гидродинамически худшим является ДМАА, затем ДМФА и далее ДМСО.

Повышенные значения показателя степени  $a$  уравнения Марка — Хаувинка во всех трех растворителях свидетельствуют о сравнительно жесткой структуре полимерных цепей, поведение которых в растворе в исследованном диапазоне молекулярных весов соответствует поведению полу-проницаемых клубков или персистентных цепей.

Относительно конформационных параметров полимеров, цепи которых состоят из жестких участков, в настоящее время существуют некоторые экспериментальные данные [18—20].

С целью приблизительной оценки конформационных параметров мы рассчитали значения эффективной длины звена макромолекулы исследуемых полимеров по методу Куна — Хирста [19—21], полагая, что в наиболее гидродинамически плохом растворителе (судя по величине  $a$ ) — диметилацетамиде — влияние исключенного объема на параметры клубка наименьшее и, кроме того, что в растворе поведение макромолекул моде-

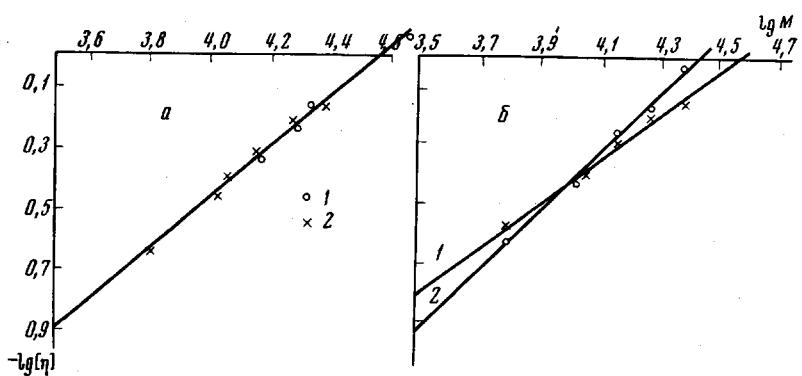


Рис. 2. Зависимость вязкости от молекулярного веса:  
а: для ППИ-1 (1) и ППИ-2 (2) в ДМФА; б: для ППИ-2 в DMAA (1) и в  
ДМСО (2)

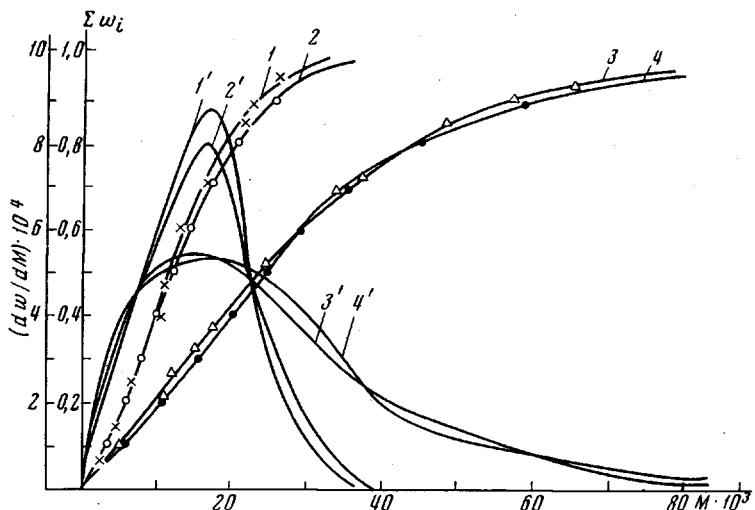


Рис. 3. Интегральные ( $I'$ — $4'$ ) и дифференциальные ( $1$ — $4$ ) МВР  
кривые ПП-1 ( $1$ ,  $1'$ ;  $2$ ,  $2'$ ) и ППИ-2 ( $3$ ,  $3'$ ;  $4$ ,  $4'$ ):  
 $1$ ,  $1'$  и  $3$ ,  $3'$  — фракционирование,  $2$ ,  $2'$  и  $4$ ,  $4'$  — седиментация

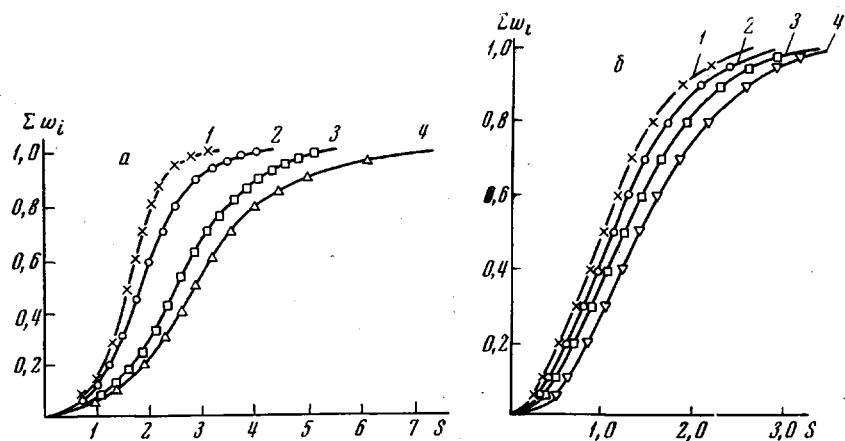


Рис. 4. Интегральные кривые распределения по коэффициентам седиментации для различных концентраций ППИ-1 (а) и ППИ-2 (б)  
Концентрация, г/100 мл: а: 0,5 (1), 0,25 (2), 0,125 (3), экстраполяция на бесконечное разбавление (4); б: 0,75 (1), 0,5 (2), 0,25 (3), экстраполяция на бесконечное разбавление (4)

Таблица 3

## Молекулярно-весовые характеристики ППИ-1 и ППИ-2

Метод нахождения	ППИ-1				ППИ-2			
	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	$\frac{1}{P} = 1 - \frac{1}{P_n}$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	$\frac{1}{P} = 1 - \frac{1}{P_n}$
Рассчитанные из кривых МВР по фракционированию	26 000	17 000	1,5	0,983	12 700	9600	1,3	0,977
Рассчитанные из кривых МВР по седиментации	30 000	16 000	1,9	0,986	13 000	9700	1,3	0,977

лируется поведением полужестких цепей. По результатам этого расчета (рис. 5)  $(\bar{h}^2 / n l)_c = 31 \text{ \AA}$ . Для сравнения следует отметить, что для полиоксациазола [22] этот параметр равен 24,6, а поликарбоната диана — 19  $\text{\AA}$  [23]. Сопоставление этих данных указывает на значительно большую жесткость полимеров, содержащих имидные гетероциклы в цепи.

Что касается МВР, то как видно из рис. 3 и табл. 3, оно зависит для исследуемых полимеров от метода синтеза. Полученные данные не позволяют пока сделать окончательных выводов о причинах более узкого распределения для полииамида, синтезированного двухстадийным методом, так как исследованы полимеры с различной степенью завершенности реакции.

Тем не менее можно предположить, что в условиях двухстадийного синтеза полиоксипиромеллитимида распределение может сужаться за счет промежуточной стадии выделения полиамиодикислоты и связанных с этим потерь низкомолекулярной части.

Относительно низкий коэффициент полидисперсности ( $k = 1,5$ ) для ППИ-1 по результатам фракционирования, по сравнению с коэффициентом полидисперсности по результатам седиментации ( $k = 1,9$ ), можно объяснить большими потерями, имеющими место при фракционировании этого полимера, чем при фракционировании ППИ-2, для которого коэффициенты полидисперсности по данным фракционирования и седиментации одинаковы.

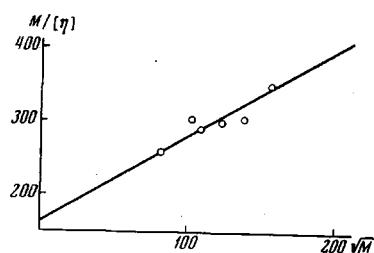


Рис. 5. Зависимость  $M/[\eta]$  от  $1/\bar{M}^2$  для ППИ-1 в ДМАА к расчету кунновского сегмента по Куну — Хирсту [19—21]

На рисунке 5 показана зависимость относительной вязкости  $M/[\eta]$  от квадрата молярной массы  $1/\bar{M}^2$  для ППИ-1 в ДМАА к расчету кунновского сегмента по Куну — Хирсту [19—21].

## Выводы

1. Исследованы вискозиметрические свойства и полидисперсность полиоксипиромеллитимидов 2,2-бис-(3-амино-4-оксифенил)пропана, полученных одно- и двухстадийным методами. Для исследованных полимеров наблюдается идентичная зависимость вязкости от молекулярного веса, независимо от метода синтеза.

2. Величина конформационного параметра клубка исследованного полииамида свидетельствует о значительно большей гидродинамической жесткости цепи этого полимера по сравнению с жесткостью цепей поликарбонатов или полиоксациазолов.

3. Полиоксипиромеллитimid, полученный двухстадийным методом, имеет более узкое молекулярно-весовое распределение, чем полученный одностадийным методом.

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. L. Wallach, Polymer Preprints, 8, 1170, 1967.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, С. А. Павлова, Л. Б. Бойко, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2267.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. А. Павлова, Я. С. Выгодский, Л. Б. Бойко, Н. А. Голубева, Высокомолек. соед., Б10, 398, 1968.
4. В. В. Коршак, С. А. Павлова, Л. В. Бойко, Т. М. Бабчинцер и др., Высокомолек. соед., А12, 56, 1970.
5. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Авт. свид. 171552, 1964; Бюлл. изобретений, 1965, № 11, стр. 76; 215493, 1966; Бюлл. изобретений, 1968, № 13, стр. 80.
6. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, В. И. Азаров, А. И. Павлов, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 226.
7. G. M. Bowe, L. M. Frost, J. Polymer Sci., A1, 3135, 1963.
8. W. M. Edwards, Англ. пат. 898654, 1962.
9. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский. Высокомолек. соед., 8, 809, 1966; В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, В. И. Азаров, А. И. Павлов, Авт. свид. 21428, 1968; Бюлл. изобретений, 1968, № 17.
10. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, В. А. Азаров, Высокомолек. соед., Б11, 225, 1969.
11. Г. И. Тимофеева, Л. В. Дубровина, В. В. Коршак, С. А. Павлова, Высокомолек. соед., 6, 2008, 1964.
12. M. L. Haggins, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2716, 1942.
13. W. I. Archibald, J. Phys. Colloid. Chem., 15, 1204, 1947.
14. W. I. Archibald, J. Appl. Phys., 18, 362, 1947.
15. L. I. Costing, J. Amer. Chem. Soc., 74, 1548, 1952.
16. N. Gralen, Sedimentation and diffusion measurements on cellulose and cellulose derivatives, Uppsala, 1944.
17. V. Schumaker, J. Polymer Sci., 38, 343, 1959.
18. W. L. Wallach, Polymer Preprints, 6, 52, 1965.
19. H. Kuhn, F. Mohring, W. Kuhn, Helv. chim. acta, 36, 731, 1953.
20. I. Hearst, J. Chem. Phys., 40, 1506, 1964.
21. I. Hearst, J. Chem. Phys., 38, 1062, 1963.
22. Д. Р. Тур, Диссертация, 1970.
23. I. Berry, H. Nomura, K. I. Mayhau, J. Polymer Sci., 5, A-2, 1967.

## COMPARATIVE STUDY OF POLYPYROMELLITIMIDES OBTAINED BY VARIOUS METHODS

G. I. Timofeeva, S. A. Pavlova, G. M. Tseitlin, V. I. Azarov,  
V. I. Skvortsova, V. V. Korshak

### Summary

The viscous properties and molecular weight distribution of polypyromellitimide based on 2,2-bis-(3-amino-4-hydroxyphenyl)propane and synthesized by the one- and two stage methods have been investigated. The hydrodynamic properties of polypyromellitimides do not depend on the method of synthesis and the polydispersity of polypyromellitimide synthesized by one-stage polycondensation is higher than for the polymer obtained in two stages.