

**МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ
ПОЛИАМИДОКИСЛОТ НА ОСНОВЕ ПИРОМЕЛЛИТОВОГО
ДИАНГИДРИДА И ДИАМИНОДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА**

A. B. Павлов, A. Г. Черноза, H. K. Пинаева

Свойства полiamидокислот (ПАК), являющихся промежуточными продуктами синтеза термостойких гетероциклических полимеров — полимидов, определяют во многом и свойства последних. В то же время известно [1, 2], что молекулярные характеристики ПАК сильно зависят от условий проведения реакции взаимодействия исходных реагентов — диангидрида тетракарбоновой кислоты и диамина (соотношение и чистоты реагентов, порядка их введения в реактор, температуры проведения синтеза и др.). Было показано также [3], что молекулярный вес ПАК при хранении ее в виде концентрированного (12—20%) раствора в диметилформамиде (ДМФА) или диметилацетамиде (ДМАА) уменьшается в результате деструкции. Изменения молекулярного веса и молекулярно-весового распределения (МВР) ПАК при различных условиях синтеза, при хранении и т. д. позволяют уяснить характер процессов, протекающих при этом, и сформулировать требования, выполнение которых необходимо для получения ПАК с заданными свойствами.

В качестве объекта исследования была взята ПАК, полученная при взаимодействии пиромеллитового диангидрида (ПМДА) (т. пл. 236°, кислотное число 1027, содержание пиромеллитовой кислоты $\leq 0,1\%$) и диаминодифенилового эфира (ДАФЭ) (т. пл. 189°) в среде ДМФА (содержание влаги $\leq 0,1\%$, т. кип. 150—151°). К раствору ДАФЭ в ДМФА при 15° добавляли при перемещении в течение 45 мин. порошкообразный ПМДА, после чего реакцию продолжали в течение часа. Конечный продукт — концентрированный (13%) раствор ПАК в ДМФА имел темно-коричневую окраску.

Вискозиметрические измерения. Измерения концентрационной зависимости приведенной вязкости (растворитель — ДМФА, вискозиметр Уббельоде, 25°) показали аномальное возрастание приведенной вязкости η_{ud}/c в области малых концентраций (ниже 0,3 г/дл) (рис. 1). Это явление объясняется полиэлектролитическим эффектом, обусловленным началом карбоксильных групп в цепях макромолекул ПАК. Введение электролита LiBr в количестве 0,1 моля на 1 л растворителя подавляет этот эффект и спрямляет график зависимости η_{ud}/c от концентрации.

В работе [4] было получено соотношение $S_0 = 3,72 \times 10^{-2} M_w^{0,36}$ (1) где S_0 — константа седиментации при 15°, M_w — средневесовой молекулярный вес, для растворов ПАК на основе ПМДА и ДАФЭ в ДМАА с добавлением 0,1 моля LiBr. Для анализа полидисперсности образца ПАК с помощью этого соотношения мы выделили ПАК из раствора в ДМФА путем осаждения ПАК осадителем — бензolem. Процедуру осаждения ПАК, фильтрования и сушки в вакууме при 30° проводили в течение нескольких часов, используя тщательно высущенные ДМФА и осадитель. Несмотря на принятые меры предосторожности характеристическая вязкость переосажденной ПАК резко упала по сравнению с исходной (с 1,20 до 0,62).

Седиментация в ультрацентрифуге. Нестабильность растворов ПАК в ДМФА и ДМАА вызывает необходимость применения по возможности быстрого метода анализа полидисперсности. Наиболее удобным с этой точки зрения является метод скоростной седиментации в ультрацентрифуге.

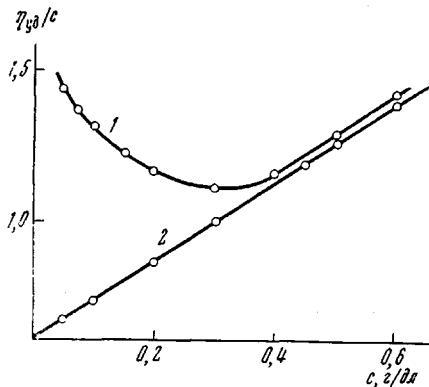


Рис. 1. Концентрационная зависимость приведенной вязкости растворов ПАК в DMAA (1) и в DMAA + 0,1 M LiBr (2)

Опыты проводили на ультрацентрифуге фирмы «МОМ» (Венгрия) при 15° и скорости вращения ротора 50 000 об/мин.

В качестве растворителя применяли 0,1 M раствор LiBr в ДМАА. Для учета концентрационной зависимости коэффициента седиментации были получены седиментационные диаграммы при четырех концентрациях ПАК (от 0,2 до 0,8 г/дл). Исключение диффузионного вклада из кривых весового распределения по коэффициентам седиментации $q_w(S)$ производили экстраполяцией значений $q_w(S)$ к бесконечно большому времени. Результирующие интегральные кривые весового распределения по коэффициентам седиментации для различных концентраций приведены на рис. 2, а.

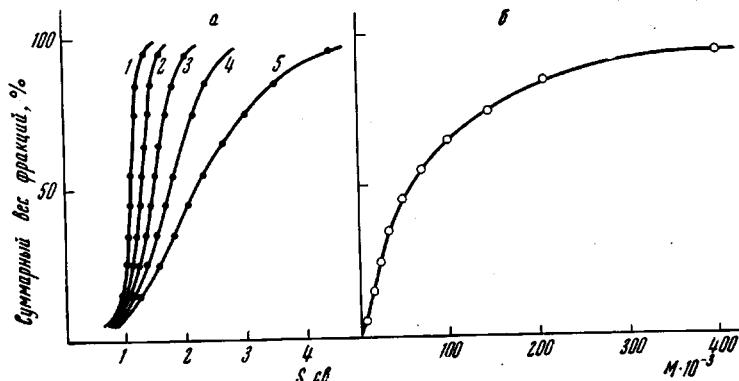


Рис. 2. Интегральные кривые распределения ПАК по коэффициентам седиментации (а), МВР нефракционированного образца ПАК (б) при $c = 0,8$ (1), $0,6$ (2), $0,4$ (3), $0,2$ (4) и 0 г/дл (5)

Методом графического «фракционирования» этих кривых был получен ряд значений $1/S$ для соответствующих значений концентраций. Построение графика зависимости $1/S - c$ позволило получить величины констант седиментации S_0 , по которым была построена интегральная кривая весового распределения $W(S_0)$.

Переход от кривой $W(S_0)$ к кривой МВР с помощью соотношения $S_0 = 3,72 \cdot 10^{-2} M_w^{0,38}$, выведенного для нефракционных образцов ПАК, не является корректным, так как оно применимо лишь для оценки средневесового молекулярного веса нефракционированного образца. Однако значением экспонента в этом уравнении можно воспользоваться для расчета (методом графического фракционирования интегральной кривой $W(S_0)$) показателя полидисперсности — отношения средневесового к среднечисленному молекулярному весу M_w/M_n . Так как $M_w = \sum w_i M_i$ и $M_n = 1/\sum \frac{w_i}{M_i}$, где w_i и M_i — соответственно весовая доля и молекулярный вес i -той фракции, то, принимая во внимание, что $S_{0i} = KM_i^{1-b}$, можно получить

$$\frac{M_w}{M_n} = \sum w_i S_{0i}^{1/(1-b)} \sum \frac{w_i}{S_{0i}^{1/(1-b)}} \quad (2)$$

После такого расчета получаем $M_w/M_n = 4,3$. Отношение M_w/M_n , являющееся мерой статистической ширины МВР, характеризует процесс образования полимера на стадии его синтеза. Полученное значение M_w/M_n значительно превышает величину M_w/M_n , характерную для равновесных поликонденсационных процессов, когда $M_w/M_n = 2$ (так называемое наиболее вероятное распределение). Такое отклонение от наиболее вероятного распределения можно объяснить высокой чувствительностью растущих цепей ПАК к разного рода примесям, содержащимся в исходных мономерах и растворителе. Эти примеси (вода, монофункциональные соединения) прекращают рост макромолекул, в то время как протекание обмен-

ных реакций затруднено из-за низкой температуры синтеза. Такое объяснение находит подтверждение в работе [4], где было показано, что тщательная очистка исходных реагентов и растворителя приводит к получению ПАК с M_w/M_n , близкими к 2. Средневесовой молекулярный вес, исходя из соотношения (1), равен 100 000.

Для того чтобы получить кривую МВР, необходимо знать величину постоянной K в уравнении $S_0 = K_s M^{1-b}$, параметры которого должны быть получены на узких функциях. Знание экспонента $(1-b)$ позволяет избежать весьма трудоемкой, а в данном случае осложненной и нестабильностью полимера, процедуры препартивного фракционирования и осуществить переход от уравнения $S_0 = K_s M_w^{1-b}$ к уравнению $S_0 = K_s M_s^{1-b}$ следующим образом.

Получив экспериментальным путем интегральную кривую $W(S_0)$ и зная экспонент $(1-b)$ в уравнении $S_0 = KM^{1-b}$, можно рассчитать величину K_s в уравнении $S_0 = K_s M_s^{1-b}$, где M_s — среднеседиментационный молекулярный вес, подобный средневязкостному в уравнении $[\eta] = K_\eta M_\eta^a$. Средневесовой молекулярный вес M_w можно найти из кривой распределения по константам седиментации как $M_w = \Sigma w_i \left(\frac{S_{i0}}{K_s} \right)^{1/(1-b)}$. Подставляя в это уравнение экспериментально найденные значения M_w и $\Sigma S_{i0}^{1/(1-b)}$, легко определить величину $K_s = 4,26 \cdot 10^{-2}$. Следовательно, уравнение, связывающее среднеседиментационный молекулярный вес и константу седиментации для ПАК на основе ПМДА и ДАФЭ (растворитель ДМАА, 25°), можно записать

$$S_0 = 4,26 \cdot 10^{-2} M_s^{0,38}$$

Пользуясь этим уравнением, можно производить переход от кривой $W(S_0)$ к кривой МВР $W(M)$ (рис. 2, б).

В ряде случаев, когда не требуется очень высокой точности воспроизведения кривой МВР, удобнее пользоваться уравнением, связывающим молекулярный вес с коэффициентом седиментации, полученным в опыте с раствором одной концентрации $S_c = K_s' M_s^1$. Проведенное в работе исследование концентрационной зависимости коэффициента седиментации позволило установить такую корреляцию. Построив в логарифмических координатах зависимость $S_{0,2} - M$ (0,2 в индексе концентрация, г/дл), получили $S_{0,2} = 0,13 M_s^{0,24}$.

Установление этой зависимости дает возможность по результатам одного опыта строить кривую МВР образца полиамидокислоты.

Выводы

1. Установлено аномальное возрастание приведенной вязкости растворов полиамидокислот (ПАК) в диметилацетамиде в области малых концентраций (ниже 0,3 г/дл), причиной которого является проявление поликонденсации.

2. В результате исследования полидисперсности ПАК методом скоростной седиментации в ультрацентрифуге показано, что МВР полиамидокислот значительно шире, чем для продуктов равновесной поликонденсации.

3. Выведены соотношения, связывающие среднеседиментационный молекулярный вес M_s и константу седиментации, а также M_s и коэффициент седиментации при концентрации 0,2 г/дл.

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
15 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. G. M. Bower, L. W. Frost, J. Polymer Sci., A1, 3135, 1963.
2. L. W. Frost, J. J. Kesse, J. Appl. Polymer Sci., 8, 1039, 1964.
3. C. E. Sroog, S. V. Abramov, C. E. Berg, Polymer Preprints, 5, 132, 1964.
4. M. L. Wallach, Polymer Preprints, 6, 53, 1965.