

УДК 541.64 : 547(585+415) : 532.5

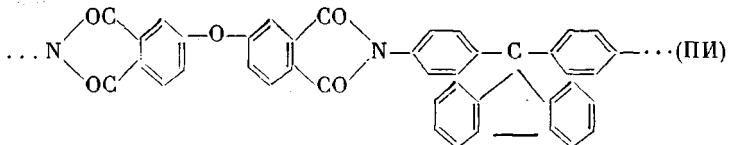
ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИИМИДА НА ОСНОВЕ  
ДИАНГИДРИДА 3,4,3',4'-ТЕТРАКАРБОКСИДИФЕНОЛОКСИДА  
И 9,9-бис-(4-АМИНОФЕНИЛ)ФЛУОРЕНА

С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, В. В. Коршак,  
Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, Н. А. Чурочкина

Исследованы гидродинамические свойства растворов полииимида на основе диангидрида 3,4,3',4'-тетракарбоксидифенолоксида и 9,9-бис-(4-аминофенил)флуорена и найдены параметры уравнений, связывающих  $[\eta]$ ,  $S_0$  и  $\bar{M}_w$ . Найдено, что, начиная с  $\bar{M}_w=400 \cdot 10^3$ , макромолекулы полимера в растворе подчиняются теориям гауссовых непротекаемых клубков. Сегмент Кунда, характеризующий жесткость цепи,  $A=20-21 \text{ \AA}$ .

Появление в последние годы растворимых полииимидов циклоцепного строения [1-7] позволило нам провести исследование гидродинамических свойств растворов узких фракций этих полимеров — характеристической вязкости  $[\eta]$ , константы седиментации  $S_0$ , а также молекулярного веса  $\bar{M}_w$  и второго вириального коэффициента  $A_2$ , и оценить на их основе параметры невозмущенных размеров цепей.

Объектом исследования явился растворимый в обычных органических растворителях и обладающий хорошими механическими свойствами [8] полииимид на основе диангидрида 3,4,3',4'-тетракарбоксидифенолоксида и 9,9-бис-(4-аминофенил)флуорена



Были исследованы два образца — ПИ-1 и ПИ-2 с  $\bar{M}_w=175 \cdot 10^3$  и  $460 \cdot 10^3$  соответственно, синтезированные по методике [7]. Оба полимеры были расфракционированы на 25 фракций каждый из 1%-ного исходного раствора методом распределения между двумя жидкими фазами [9]. Для всех фракций определены  $[\eta]$  в N,N-диметилформамиде (ДМФА) и N,N-диметилацетамиде (DMAЦ) при  $20 \pm 0,05^\circ$ .  $\bar{M}_w$  и  $A_2$  были определены на ультраконцентрирующем фракционирующем центрифуге МОМ Г-120 (Венгрия) по методу Арчибалда [10, 11] в DMAЦ при температуре ротора  $20 \pm 0,1^\circ$ . Каждые молекулярные веса в момент времени  $t$   $M_{\text{наж}}^{(t)}$  линейно экстраполировали к  $t=0$ , и полученные значения  $M_{\text{наж}}^{(0)}$  при трех-четырех концентрациях использовали далее для определения  $\bar{M}_w$  и  $A_2$ .  $S_0$  определяли из данных скоростной седиментации путем графической экстраполяции  $1/S_c$  для трех-четырех концентраций полимера в DMAЦ при  $20 \pm 0,1^\circ$  на бесконечное разбавление. Удельный парциальный объем  $\bar{v}=0,706 \text{ см}^3/\text{г}$  был получен пикнометрически, плотность DMAЦ  $\rho=0,9435 \text{ г}/\text{cm}^3$ , вязкость DMAЦ  $\eta_0=1,0885 \text{ cP}$ .

### Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены результаты измерений  $[\eta]$ ,  $S_0$ ,  $\bar{M}_w$  и  $A_2$  фракций исследуемых полииимидов, на основании которых были найдены константы уравнения Марка — Хаувинка

$$[\eta]_{\text{DMAЦ}}=3,33 \cdot 10^{-4} \bar{M}^{0,64 \pm 0,01} \quad (1)$$

$$[\eta]_{\text{DMFA}}=8,91 \cdot 10^{-4} \bar{M}^{0,56 \pm 0,01} \quad (2)$$

$$S_0_{\text{DMAЦ}}=3,93 \cdot 10^{-15} \bar{M}^{0,37 \pm 0,01} \quad (3)$$

На рис. 1 приведены в двойных логарифмических координатах зависимости  $[\eta] \sim \bar{M}_w$ , а на рис. 2 —  $S_0 \sim \bar{M}_w$ , которым соответствуют приведенные выше уравнения (1) — (3).

Значения показателя степени  $a$  уравнения Марка — Хаувинка лежат в пределах 0,5—0,8, что характерно для гибких цепных молекул, дающих в растворе непротекаемые гауссовые клубки [12]. Кроме того, как видно из рис. 1 и табл. 1, разница между значениями вязкости в приведенных вы-

Таблица 1

Молекулярно-весовые характеристики полимеров ПИ-1 и ПИ-2

Поли-имиды	Фракции	$[\eta]$ $\frac{\partial \lambda}{\partial \eta}$	$[\eta]$ $\frac{\partial \lambda}{\partial \eta}$	$S_0 \cdot 10^{13}$ , см/сек·дин	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$A_2 \cdot 10^4$ , см <sup>3</sup> /г
ПИ-1	1	0,21	0,21	1,90	20	51,00
	2	0,37	0,38	2,50	60	18,40
	4	0,48	0,51	2,70	80	18,50
	7	0,52	0,58	2,80	96	15,30
	9	0,63	0,71	3,20	145	9,65
	11	0,75	0,84	3,40	178	11,60
	14	0,82	0,91	3,70	210	7,50
	18	0,87	1,01	3,90	235	6,37
	21	0,98	1,10	4,10	270	4,50
	23	1,07	1,30	4,90	360	3,70
	25	1,21	1,47	5,10	460	3,60
	Исходный	—	0,82		175	—
ПИ-2	7	0,95	1,07	4,00	265	4,85
	22	1,70	2,05	6,60	780	2,84
	23	1,85	2,32	7,40	930	2,60
	24	2,24	2,85	8,40	1300	2,32
	25	2,28	3,02	8,80	1400	2,36
	Исходный		1,36		460	

ше растворителях заметно возрастает по мере увеличения молекулярного веса, что свидетельствует о влиянии эффекта исключенного объема (дальнодействия) на гидродинамические свойства макромолекул исследуемого полимера. Это также характерно для гибких цепных молекул, дающих в растворе непротекаемые гауссовые клубки [12].

В то же время для исследуемого полимера не соблюдается равенство  $b=1/3(a+1)$ . Такое несоблюдение характерно для полимеров, не дающих в растворе непротекаемых гауссовых клубков [12], т. е. и в этом случае мы встречаемся с теми же самыми противоречиями в поведении растворов, как и в исследованных нами ранее растворах поли-1,3,4-оксадиазолов [13], а именно с одновременным влиянием на гидродинамические свойства растворов эффектов исключенного объема и частичной протекаемости макромолекулярных клубков. Однако в случае исследуемого полимера параметр Цветкова  $A_0$ , постоянство которого свидетельствует о непротекаемости макромолекулярных клубков [12], не зависит от молекулярного веса, начиная от  $\bar{M}_w=200 \cdot 10^3$  (рис. 3). Таким образом, фракции с  $\bar{M}_w > 200 \cdot 10^3$  попадают уже в область, соответствующую непротекаемым клубкам, и к ним для расчета параметров невозмущенных размеров могут быть условно применены теории растворов, основанные на модели гауссовых непротекаемых клубков [14—16].

Вторым, независимым доказательством непротекаемости макромолекулярных клубков является зависимость  $A_2$  от молекулярного веса [16]. Для большинства линейных полимеров, которые дают в растворе гауссовые непротекаемые клубки, эта зависимость имеет линейный характер с положительным наклоном прямой. Отрицательный наклон, как показали Сотобаячи и Уберрайтер [17], характерен для протекаемых клубков с конечной длиной. Как видно из рис. 4, для исследуемого полимера, начиная

примерно с  $\bar{M}_w = 400 \cdot 10^3$ , появляется положительный наклон, который свидетельствует о том, что поведение макромолекулярных клубков фракций исследуемого полимера в диапазоне  $\bar{M}_w > 400 \cdot 10^3$  можно моделировать поведением гауссовых непротекаемых клубков.

Расчет параметров невозмущенных размеров цепей был проведен по теориям [14, 15, 18, 19] с применением ранее описанных уравнений [13]. На рис. 5 и 6 приведены графики, соответствующие этим уравнениям.

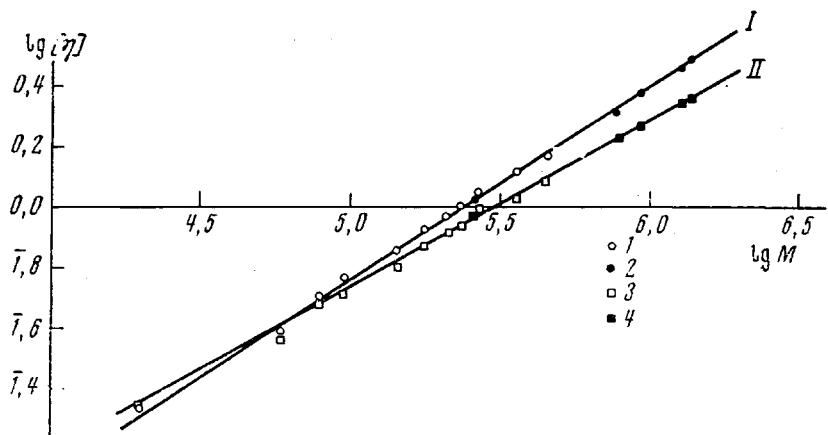


Рис. 1. Зависимость  $[\eta]$  от молекулярного веса в ДМАЦ (I) и в ДМФА (II) для ПИ-1 (1,3) и ПИ-2 (2,4)

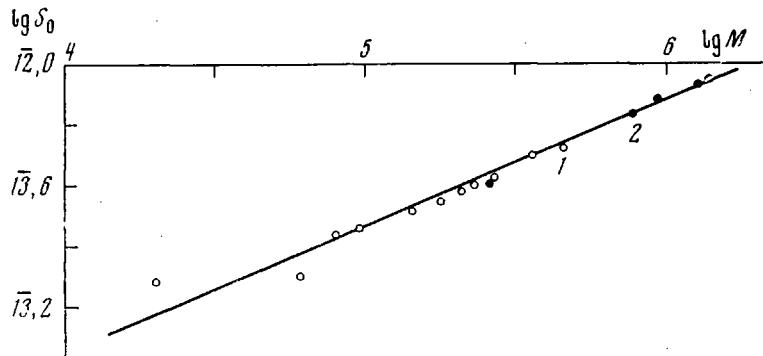


Рис. 2. Зависимость  $S_0$  от молекулярного веса в ДМАЦ для ПИ-1 (I) и ПИ-2 (2)

Естественно, что на графике в координатах  $[\eta]/M^{1/2} \sim M^{1/2}$  и  $M^{1/2}/S_0 \sim M^{1/2}$  отклонение точек, соответствующих  $\bar{M}_w < 200 \cdot 10^3$ , от линейной зависимости проявляется в более заметной степени, чем в координатах  $\lg[\eta] \sim \lg M$  на рис. 1 или  $\lg S_0 \sim \lg M$  на рис. 2. Из рис. 5 видно, что первые пять фракций с  $\bar{M}_w < 200 \cdot 10^3$  лежат значительно ниже общей зависимости. Эта область соответствует области непостоянства параметра Цветкова  $A_0$  (рис. 3). В то же время точки, не лежащие на линейном участке с положительным наклоном графика зависимости  $A_0$  от  $M$  (рис. 4), но соответствующие условию  $A_0 = \text{const}$  (рис. 3), хорошо укладываются на линейную зависимость в экстраполяции по Фиксману — Штокмайеру [14] на рис. 5. Этот факт может служить указанием на то, что теоретические соотношения, полученные для модели гауссовых непротекаемых клубков (в частности, соотношения Фиксмана — Штокмайера), не реагируют на отклонения от гауссовой статистики клубков за счет конечной длины цепи в том случае, когда клубок остается непротекаемым.

Параметры невозмущенных размеров цепи и величина статистического сегмента Куна  $A = (\bar{h}_0^2/M) \cdot M_0/b_0$  (где  $M_0$  — молекулярный вес элементарного звена полииамида, равный 622, а  $b_0$  — контурная длина элементарного звена, равная  $\sim 22,5 \text{ \AA}$ ), характеризующего термодинамическую жесткость цепи, рассчитанные по различным теориям, приведены в табл. 2. Как видно из таблицы, значения статистического сегмента Куна  $A$ , рассчитанные по данным измерений вязкости фракции с  $M_w > 200 \cdot 10^3$ , исходя

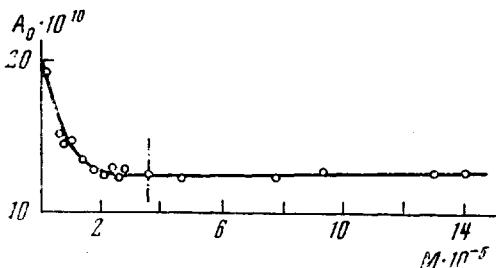


Рис. 3. Зависимость параметра  $A_0$  от молекулярного веса для ПИ-1 и ПИ-2

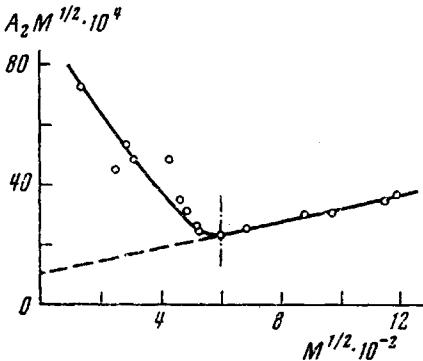


Рис. 4. Зависимость  $A_2 M^{1/2}$  от  $M^{1/2}$  для ПИ-1 и ПИ-2

из модели непротекаемых гауссовых клубков [14], и модели персистентной цепи [18] для фракций с  $M_w < 200 \cdot 10^3$ , практически одинаковы (20 и  $21 \text{ \AA}$  соответственно). Такое совпадение доказывает правильность сделанных нами выводов о поведении макромолекул исследуемого полимера в растворе.

Таблица 2  
Невозмущенные размеры исследуемого полимида

Параметр	Рассчитано						
	по вязкости				по седimentации		
	[14]		[18]		[15]	[19]	[16]
	ДМФА	ДМАЦ	ДМФА	ДМАЦ	ДМАЦ	ДМАЦ	ДМАЦ
$(\bar{h}_0^2/M)$ , $\text{\AA}^2/\text{г-моль}$	0,85	0,85	0,88	0,88	1,11	1,50	0,845
$(\bar{h}_0^2/M)^{1/2}$ , $\text{\AA}/\text{г-моль}$	0,72	0,72	0,77	0,77	1,32	2,25	0,715
$A$ , $\text{\AA}$	20	20	21	21	36	62	20
$d$ , $\text{\AA}$	—	—	2,2	2,2	—	0,02	—

Однако остается по-прежнему необъяснимой в рамках существующих теорий разница в значениях параметров невозмущенных размеров цепи при расчете их по вискозиметрическим и седиментационным данным (20 и  $30-60 \text{ \AA}$  соответственно). Такое же различие получили мы ранее [13] для поли-1,3,4-оксациазолов и Цветков с сотр. [2] для полималеинимидов. Расчет диаметра макромолекулярной цепи, проведенный нами по уравнениям Хирста — Штокмайера [18, 19], исходя из седиментационных и вискозиметрических данных, дал значения  $d=0,02$  и  $2,2 \text{ \AA}$  соответственно. Естественно, что первое значение диаметра цепи является нереальным, поэтому нельзя принять за истинные параметры невозмущенных размеров цепи, рассчитанные из седиментационных данных. Можно предположить, что теоретическое значение параметра  $P=5,11$  из уравнения  $S=-P^{-1}(\bar{h}_0^2/M)^{-1/2}$ , которое мы принимаем при расчете невозмущенных размеров цепи из седиментационных данных, не отвечает в нашем случае его истинному значению.

Из сравнения со статистическими сегментами алифатических полимеров: полистирола ( $A=19 \text{ \AA}$ ), поликарбонатов ( $A=19 \text{ \AA}$  [20]), полиарилатов ( $A=19-24 \text{ \AA}$  [21]) и поли-1,3,4-оксациазолов ( $A=24 \text{ \AA}$  [13]), видно, что исследуемый полимер обладает в растворе значительной термодинами-

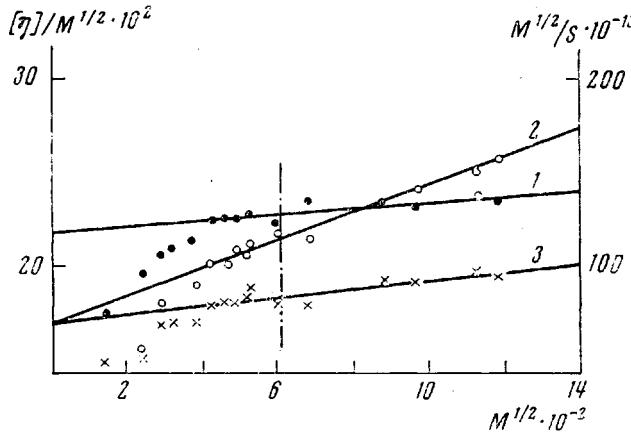


Рис. 5. Зависимость  $[\eta]/M^{1/2}$  от  $M^{1/2}$  [14] для ПИ-1 и ПИ-2 в DMAц (1) и DMФА (2) и  $M^{1/2}/S_0$  от  $M^{1/2}$  [15] в DMAц (3)

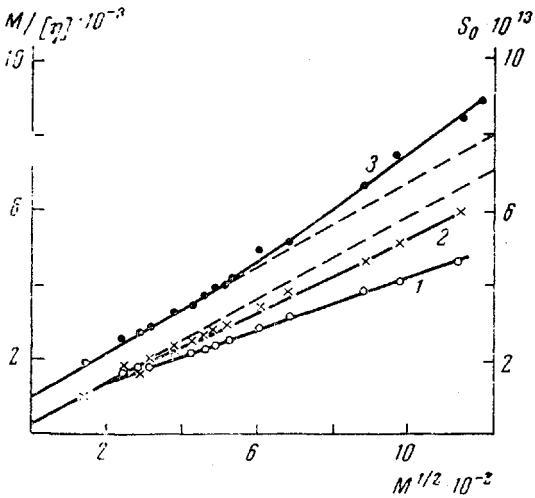


Рис. 6. Зависимость  $M/[\eta]$  от  $M^{1/2}$  [18] для ПИ-1 и ПИ-2 в DMAц (1) и DMФА (2) и  $S_0$  от  $M^{1/2}$  [19] в DMAц (3)

ческой гибкостью, приближающейся к гибкости алифатических полимеров. Тем не менее существует значительная разница в поведении макромолекулярных клубков соответствующих полимеров в растворе, обусловленная, судя по всему, только различием в длине жестких участков цепи или «связей». Если для алифатических полимеров (длина связи  $l=1,5 \text{ \AA}$ ) поведение макромолекул в растворе соответствует поведению непроницаемых клубков до весьма низких молекулярных весов [20], то для полимеров, основная цепь которых содержит различные циклы ( $l=9-10 \text{ \AA}$ ) [21], существует значительная область молекулярных весов, соответствующая переходным моделям от протекаемых клубков к гауссовым непротекаемым клубкам.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
3 XI 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. L. Wallach, *Polymer Preprints*, **8**, 1170, 1967.
2. В. Н. Цветков, Н. Н. Куприянова, Г. В. Тарасова, П. Н. Лавренко, И. И. Мигунова, Высокомолек. соед., **A12**, 1974, 1970.
3. M. L. Wallach, *J. Polymer Sci.*, **7**, A-2, 1955, 1969.
4. В. В. Коршак, С. А. Павлова, Л. В. Бойко, Г. М. Бабчиницер, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Н. А. Голубева, Высокомолек. соед., **A12**, 56, 1970.
5. Г. Л. Слонимский, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, А. И. Мжельский, Н. А. Чурочкина, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., **A11**, 2725, 1969.
6. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, В. В. Коршак, И. А. Чурочкина, Д. Р. Тур, В. Г. Данилов, Высокомолек. соед., **A13**, 1507, 1971.
7. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Авт. свид. 198644, 1967; Бюлл. изобретений, 1967, № 14.
8. П. Н. Грибкова, В. В. Родз, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., **A12**, 220, 1970.
9. G. Reinisch, G. Rafler, G. Timofeeva, *Angew. Makromolek. Chemie*, **7**, 110, 1969.
10. W. J. Archibald, *J. Appl. Phys.*, **18**, 362, 1947.
11. H. Sotobajashi, *J. Springer, Advances Polymer Sci.*, **6**, 473, 1969.
12. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворе, «Наука», 1964.
13. Г. И. Тимофеева, С. А. Павлова, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Высокомолек. соед., **A13**, 2653, 1971.
14. W. H. Stockmayer, M. Fixman, *J. Polymer Sci.*, **C1**, 137, 1963.
15. I. M. G. Cowie, S. Buwater, *Polymer*, **6**, 197, 1965.
16. M. Kurata, M. Fukatsu, H. Sotobajashi, H. Jamakawa, *J. Chem. Phys.*, **41**, 139, 1964.
17. H. Sotobajashi, K. Ueberreiter, *Z. Electrochem.*, **66**, 538, 1962.
18. J. E. Hearst, *J. Chem. Phys.*, **38**, 1062, 1963.
19. J. E. Hearst, W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1425, 1962.
20. G. C. Berry, *J. Chem. Phys.*, **44**, 4550, 1966.
21. В. М. Меньшов, Высокомолек. соед., **A12**, 2036, 1970.