

УДК 541(64+24):542.953

МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАРДОВОГО ПОЛИАМИДОЭФИРА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

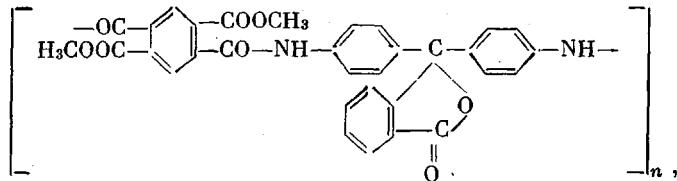
**Е. Д. Молодцова, С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева,
Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак**

Изучены молекулярно-весовые характеристики устойчивого высоко-молекулярного полиамидоэфира, полученного методом низкотемпературной поликонденсации 2,5-дикарбометокситерефталоилхлорида с 3,3-бис-(4-аминофенил)фталидом. Исследованы гидродинамические свойства данного полiamидоэфира и рассчитана длина статистического сегмента Куна макромолекулярной цепи. Выяснено, что исследуемый полиамидоэфир, полученный методом низкотемпературной поликонденсации, имеет МВР более узкое, чем наиболее вероятное.

Метод двухстадийной поликонденсации широко применяется при синтезе полигетероариленов различного строения. При синтезе полиимидов методом двухстадийной поликонденсации на первой стадии получают растворимые полиямидаокислоты (ПАК). В процессе второй стадии – внутримолекулярной циклизации – при чисто термическом процессе получение полиимидов с высоким молекулярным весом затруднено из-за интенсивного гидролиза ПАК при высоких температурах под действием выделяющейся воды. Для устранения каталитического влияния карбоксильных групп и повышения устойчивости амидной связи таких полимеров был предложен метод синтеза полиимидов через полиямидоэфиры (ПАЗ) – устойчивые производные ПАК, получаемые низкотемпературной поликонденсацией дихлорангидридов диэфиров тетракарбоновых кислот с первичными ароматическими диаминами в растворителях амидного типа [1–3]. Более высокая гидролитическая устойчивость ПАЗ по сравнению с ПАК позволяет получать на их основе высокомолекулярные полиимиды [3], а также дает возможность провести тщательное исследование их молекулярно-весовых характеристик, знание которых поможет понять закономерности протекания низкотемпературной поликонденсации в растворителях амидного типа. В то же время есть основания считать, что молекулярно-весовые характеристики исходного ПАЗ имеют определяющее значение для свойств полиимida.

В литературе пока нет данных о молекулярно-весовых характеристиках ПАЭ, а молекулярно-весовые характеристики ПАК, детально изученные в работах [4, 5], нельзя считать достаточно строгими ввиду неустойчивости ПАК.

Цель настоящей работы — исследование молекулярно-весовых характеристик карбового полиамидоэфира строения



полученного методом низкотемпературной поликонденсации в среде DMAA.

Экспериментальная часть

Синтез ПАЭ проводили методом низкотемпературной поликонденсации 2,5-дикарбометокситерефталоилхлорида с 3,3-бис-(4-аминофенил)фталидом при строго эквимольном соотношении компонентов в среде ДМАА по методике [3]. Реакцию вели

в течение 30 мин. при 10° и 2 часа при комнатной температуре. По окончании реакции полимер выделяли выливанием разбавленного раствора в воду, фильтровали, многократно промывали водой, ацетоном и сушили в вакууме при комнатной температуре. Выход полимера количественный.

Была проверена устойчивость исследуемого ПАЭ в используемых растворителях при комнатной температуре. При хранении 0,4%-ного раствора исходного ПАЭ в ДМФА его $\eta_{D,2}$ (1,28) не менялся в течение 11 дней. При выдерживании 0,5%-ного раствора фракции ПАЭ в N-метил-2-пирролидоне (МП) его $\eta_{D,2}$ (1,27) в течение 7 дней не изменилась. При хранении 1%-ного раствора исходного ПАЭ в смеси фенол – ТХЭ его $\eta_{D,2}$ (2,05), спустя 32 дня, равнялась 2,02 и спустя 67 дней – 2,01. Следовательно, исследуемый ПАЭ устойчив в используемых растворителях.

Для исследования были взяты два образца ПАЭ, полученные в одинаковых условиях (ПАЭ-1 и ПАЭ-2) со следующими характеристиками: ПАЭ-1: $[\eta]_{D,2}=0,64 \text{ дL/g}$, $[\eta]_{MP}=0,77 \text{ дL/g}$, $M_w=55\,000$; ПАЭ-2: $[\eta]_{D,2}=0,53 \text{ дL/g}$, $[\eta]_{MP}=0,74 \text{ дL/g}$, $M_w=48\,000$.

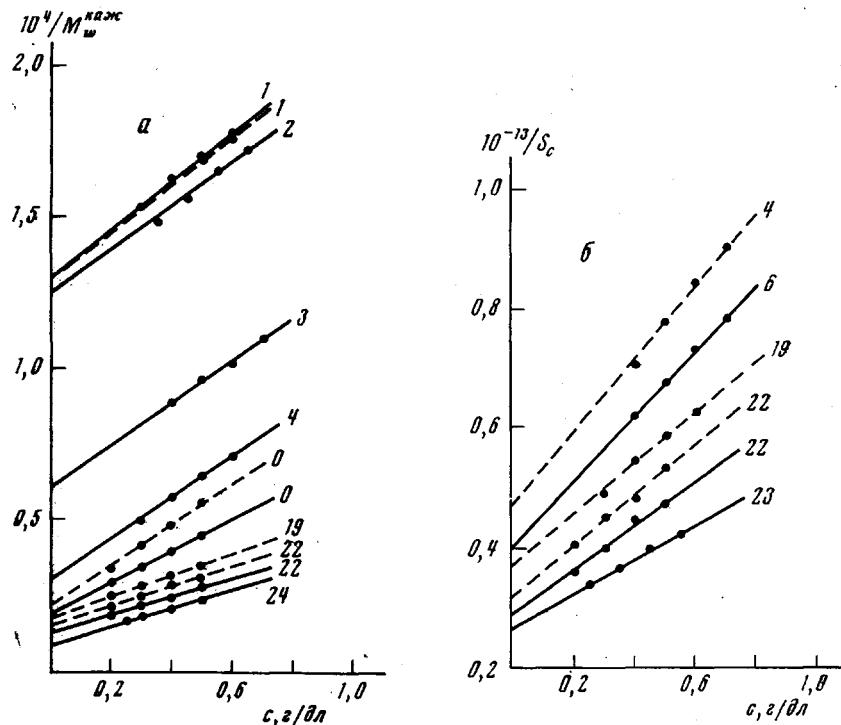


Рис. 1. Концентрационная зависимость молекулярных весов (а) и коэффициентов седиментации (б) некоторых фракций и исходных ПАЭ. Сплошные линии – ПАЭ-1, пунктир – ПАЭ-2; цифры у прямых – номера фракций; 0 – исходные ПАЭ

Фракционирование полимеров осуществляли из 1%-ного раствора методом распределения между двумя жидкими фазами в системе ТХЭ – фенол – гептан. Для получения более надежных результатов проводили два параллельных фракционирования. 5 г каждого полимера фракционировали на 24 и 23 фракции для ПАЭ-1 и ПАЭ-2 соответственно. Вес фракций составлял ~0,2 г. ПАЭ-1 сначала фракционировали на несколько больших фракций, каждую из которых затем рефракционировали. В случае ПАЭ-2 каждую фракцию последовательно получали в процессе основного фракционирования.

Были измерены вязкости исходных ПАЭ и всех их фракций в ДМФА и МП при $25 \pm 0,05^\circ$ для четырех концентраций в интервале 0,4–1,0 г/дл в вискозиметре с «висящим» уровнем. Время истечения растворителя составляло 100–130 сек. $[\eta]$ находили двойной графической экстраполяцией на бесконечное разбавление согласно уравнению Хаггинаса [6].

Данные седиментационного анализа получали на аналитических ультрацентрифугах 3170 и G-120 (фирма MOM, Венгрия) при температуре ротора $25 \pm 0,1^\circ$. В качестве растворителя для седиментационных исследований использовали ДМФА.

«Каждущиеся» молекулярные веса M_w^{nax} определяли для четырех концентраций в интервале 0,2–0,7 г/дл по методу неустановившегося равновесия [7, 8]. Скорость вращения ротора подбирали таким образом, чтобы градиентная кривая пересекалась

Таблица 1

Результаты фракционирования полiamидоэфиров *

Фракция, №	Суммарная весовая доля $\sum W_i + \frac{1}{2}W_{i+1}$	$[\eta]_{\text{ДМФА}},$ $\frac{\text{д.л.с}}{\text{г}}$	$[\eta]_{\text{МП}},$ $\frac{\text{д.л.с}}{\text{г}}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{A}_2 \cdot 10^4,$ $\frac{\text{см}^3/\text{с}}{\text{г}}$	$S \cdot 10^{13},$ $\frac{\text{см}}{\text{сек.дин}}$
ПАЭ-1						
1	0,0077	0,18	0,18	7,8	40,0	1,6
2	0,0348	0,21	0,21	8,0	36,00	—
3	0,0752	0,29	0,31	17,0	36,0	1,7
4	0,1206	0,38	0,47	34,0	34,5	2,2
5	0,1691	0,41	0,50	—	—	—
6	0,2176	0,45	0,52	42,0	33,4	2,5
7	0,2637	0,47	0,57	—	—	—
8	0,3086	0,51	0,60	—	—	—
9	0,3429	0,54	0,63	—	—	—
10	0,3909	0,56	0,64	—	—	—
11	0,4452	0,63	0,69	—	—	—
12	0,4913	0,65	0,70	—	—	—
13	0,5473	0,66	0,71	—	—	—
14	0,6040	0,71	0,76	59,0	18,2	2,7
15	0,6581	0,73	0,81	—	—	—
16	0,7081	0,75	0,83	—	—	—
17	0,7528	0,75	0,83	—	—	—
18	0,7944	0,77	0,86	—	—	—
19	0,8314	0,81	0,91	67,5	16,2	3,1
20	0,8554	0,89	0,99	75,0	14,7	3,2
21	0,8803	0,90	1,00	—	—	—
22	0,9132	0,92	1,03	83,0	14,6	3,4
23	0,9459	1,19	1,28	111,0	15,5	3,8
24	0,9806	1,23	1,33	125,0	16,0	3,9
 Исходный вес — 5,0 г						
		0,64	0,77	55,0	27,0	2,8
ПАЭ-2						
1	0,0115	0,18	0,18	7,8	40,0	1,6
2	0,0446	0,24	0,24	12,0	35,0	—
3	0,0887	0,30	0,30	—	—	—
4	0,1337	0,35	0,37	29,5	34,0	2,1
5	0,1857	0,37	0,42	—	—	—
6	0,2365	0,43	0,46	—	—	—
7	0,2829	0,50	0,54	45,0	32,1	2,5
8	0,3261	0,54	0,55	—	—	—
9	0,3642	0,54	0,55	—	—	—
10	0,4050	0,55	0,57	—	—	—
11	0,4511	0,57	0,59	—	—	—
12	0,4985	0,58	0,60	47,0	29,8	2,6
13	0,5472	0,59	0,63	—	—	—
14	0,5887	0,60	0,66	—	—	—
15	0,6256	0,65	0,69	—	—	—
16	0,6611	0,66	0,70	—	—	—
17	0,6964	0,66	0,70	—	—	—
18	0,7345	0,68	0,74	—	—	—
19	0,7740	0,71	0,76	59,0	18,2	2,7
20	0,8193	0,73	0,78	—	—	—
21	0,8678	0,76	0,81	—	—	—
22	0,9254	0,81	0,91	67,5	16,2	3,4
23	0,9783	0,98	1,04	91,0	14,5	3,6
 Исходный вес — 0,5 г						
		0,53	0,74	48,0	33,0	2,8

* Потери при фракционировании для ПАЭ-1 — 5,6, для ПАЭ-2 — 3,1%.

с линией мениска под достаточно большим углом. Истинный молекулярный вес \bar{M}_w определяли графической экстраполяцией $1/M_w^{\text{рак}}$ на бесконечное разбавление (рис. 1, а). Удельный парциальный объем полимера \bar{v} в ДМФА, измеренный пикнометрически, составлял $0,704 \text{ см}^3/\text{г}$, плотность ДМФА $\rho = 0,947 \text{ г}/\text{см}^3$.

Измерения коэффициентов седиментации S_c исходных ПАЭ и фракций производили при скорости вращения ротора $\sim 50\,000 \text{ об}/\text{мин}$ для четырех концентраций в интервале $0,2\text{--}0,7 \text{ г}/\text{дл}$. Константы седиментации S_0 были получены графической экстраполяцией $1/S_c$ на бесконечное разбавление (рис. 1, б).

Результаты фракционирования и молекулярно-весовые характеристики фракций представлены в табл. 1.

Результаты и их обсуждение

Из табл. 1 видно, что $[\eta]$ фракций ПАЭ в ДМФА изменяются от 0,18 до $1,23 \text{ дл}/\text{г}$, а молекулярные веса — от 7800 до 125 000. На основании этого можно заключить, что фракционирование полимеров прошло с хорошей селективностью.

Зависимости между характеристическими вязкостями и молекулярными весами фракций ПАЭ в двойных логарифмических координатах в

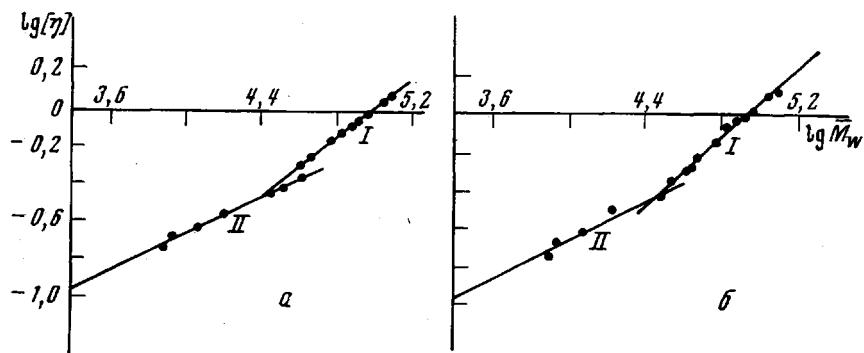


Рис. 2. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg \bar{M}_w$ ПАЭ в ДМФА (а) и в МП (б)

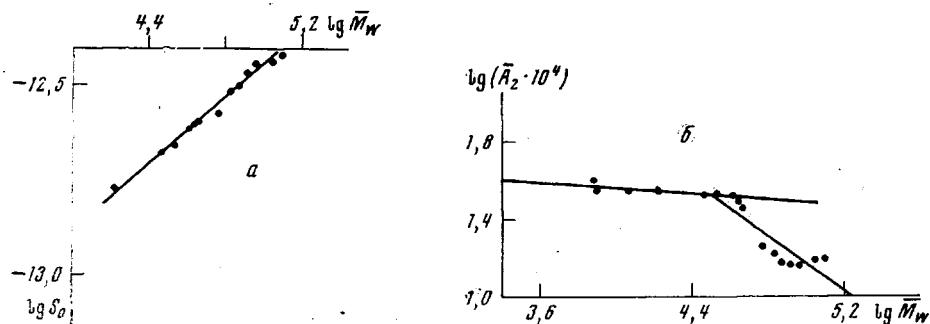


Рис. 3. Зависимость $\lg S_0$ (а) и $\lg \bar{A}_2$ (б) от $\lg \bar{M}_w$ ПАЭ

ДМФА и МП (рис. 2) имеют два наклона и описываются следующими уравнениями: в области молекулярных весов 125 000—28 000: $[\eta]_{\text{ДМФА}} = 0,65 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_w^{0,84}$ (Ia) и $[\eta]_{\text{МП}} = 0,38 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_w^{0,90}$ (Iб), а в области молекулярных весов 28 000—8000: $[\eta]_{\text{ДМФА}} = 22,22 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_w^{0,50}$ (IIa) и $[\eta]_{\text{МП}} = 16,62 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_w^{0,53}$ (IIб).

Зависимость между константами седиментации и молекулярными весами фракций ПАЭ в области молекулярных весов 125 000—28 000 (рис. 3, а) выражается уравнением: $S_0 = 2,54 \cdot 10^{-15} \cdot \bar{M}_w^{0,43}$.

Наличие двух наклонов в указанных выше интервалах молекулярных весов наблюдается также на зависимости второго вириального коэффициента \bar{A}_2 от молекулярного веса (рис. 3, б).

Наличие нескольких наклонов на зависимости $[\eta] - \bar{M}$ авторы наблюдали и на других полимерах [9]. Такие же случаи описаны в литературе для различных классов полимеров, содержащих в основной цепи ароматические группы [10]. Авторы объясняют это явление зависимостью конформации и протекаемости макромолекулярных клубков от молекулярного веса.

Участок I с экспонентой a , близкой к единице (0,84 и 0,90), согласно [10], соответствует протекаемым гауссовым клубкам или персистентным

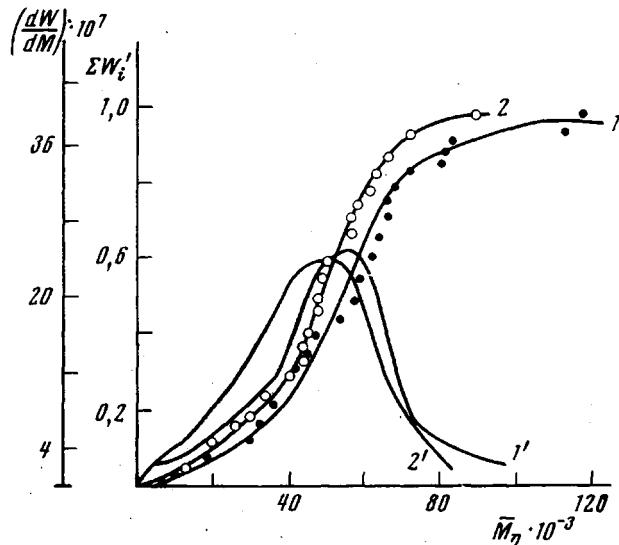


Рис. 4. Интегральные (1, 2) и дифференциальные (1', 2') кривые МВР ПАЭ-1 (1, 1') и ПАЭ-2 (2, 2'), построенные по результатам фракционирования

цепям. Для данного ПАЭ не соблюдается равенства $b = (1+a)/3$ [11]. Из уравнения $S_0 \sim \bar{M}^b$, $b=0,57$, а из вышеуказанного равенства $b=0,61$ на участке I. Нарушение этого равенства также свидетельствует о протекаемости макромолекулярных клубков исследуемого полимера. Наблюданное явление малых объемных эффектов, о чем свидетельствует небольшое различие $[\eta]$ в разных растворителях (табл. 1), также говорит в пользу протекаемости макромолекулярных клубков.

Участок II зависимости $[\eta]_{\text{дМФА}} - \bar{M}$ в области молекулярных весов 28 000–8000 имеет наклон, характеризуемый экспонентой a , равной 0,5, что, согласно [10], соответствует псевдо-θ-условиям (\bar{A}_2 очень велик (табл. 1) [11]). В этом случае коэффициент $K=22,22 \cdot 10^{-4}$ уравнения Па может быть принят за K_0 , и для расчета невозмущенных размеров цепи может быть применено уравнение Флори ($\bar{K}_0^2/M = (K_0/\Phi)^{2/3}$) [11]. В этом случае величина сегмента Куна A оказалась равной 26,0 Å.

Таким образом, на основании полученных данных можно заключить, что макромолекулы исследуемого полиамидаэфира одновременно обладают достаточной гибкостью цепей и протекаемостью (может быть частичной) макромолекулярных клубков.

Выведенные нами зависимости $[\eta] - \bar{M}$ были использованы для построения кривых МВР. Как видно из рис. 4, кривые МВР имеют унимодальное распределение со средними молекулярными весами, близкими к измеренным экспериментально (табл. 2). В этой же таблице приведены

Таблица 2

Молекулярно-весовые характеристики полiamидоэфиров

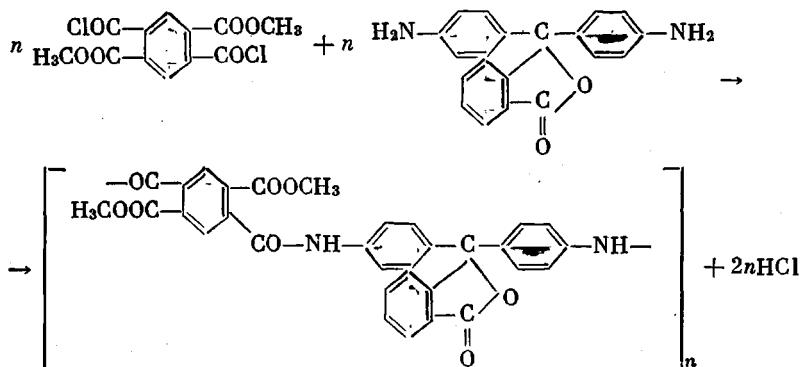
Полимер	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3} *$	$M \cdot 10^{-3}$, рассчитанные из кривых МВР			\bar{M}_w/\bar{M}_n	M_z/\bar{M}_w
		\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_z		
ПАЭ-1	55,0	55,0	38,0	66,0	1,4	1,2
ПАЭ-2	48,0	47,0	33,5	54,5	1,4	1,15

* Измерен по методу Арчибальда.

коэффициенты полидисперсности \bar{M}_w/\bar{M}_n и \bar{M}_z/\bar{M}_w , рассчитанные из кривых МВР. Значения этих коэффициентов свидетельствуют о сравнительно узком МВР исследуемого ПАЭ.

В литературе встречается мало данных о МВР полимеров, синтезированных методом низкотемпературной поликонденсации, к тому же эти данные достаточно противоречивы [12, 13]. Пока нет разработанной теории, учитывающей влияния различных реакций, протекающих при синтезе полимера, на его молекулярный вес и на МВР. В работе [14] сделана попытка установить связь между изменением молекулярного веса, а также полидисперсности полимеров, с характером реакций, протекающих при синтезе. Авторы рассматривают различные схемы неравновесных процессов поликонденсации, приняв за основу количественного рассмотрения неравновесных процессов поликонденсации теорию параллельных (конкурирующих) реакций. Анализ кривых, полученных на ЭВМ, позволил авторам сделать вывод, что во всех рассмотренных схемах наблюдается резкая зависимость молекулярного веса от интенсивности побочных реакций и исходного соотношения мономеров. В работе [15] изложены теоретические подходы к процессам низкотемпературной (неравновесной) поликонденсации с реакциями блокирования концевых функциональных групп. При использовании в низкотемпературной поликонденсации соединений, отличающихся повышенной реакционной способностью, например хлорангидридов дикарбоновых кислот и диаминов, возможны следующие реакции блокирования функциональных групп: гидролиз хлорангидридных групп, образование комплексов хлорангидридных групп с амидными растворителями, протонирование аминогрупп. На основании выведенных уравнений авторы заключают, что в процессах низкотемпературной поликонденсации побочные реакции блокирования функциональных групп обуславливают уменьшение средневесовой степени поликонденсации и сужение МВР.

Можно предполагать, что выводы, сделанные авторами [15], качественно верны и для нашего случая. При образовании исследуемого ПАЭ



в условиях низкотемпературной поликонденсации в среде ДМАА возможно протекание в той или иной степени следующих побочных реакций: гидролиз хлорангидридных групп, образование комплексов хлорангидридных групп с ДМАА, взаимодействие хлорангидридных групп с диметиламином (который может в ничтожных количествах содержаться в ДМАА).

При этом из-за более низкой реакционной способности 2,5-дикарбометокситерефталоилхлорида по сравнению, например, с хлорангидридом терефталевой кислоты (возможно, из-за стерических затруднений) и проведения вследствие этого реакции при более высоких температурах (5–10°), чем при синтезе ароматических полиамидов (–30–0°) роль побочных реакций с участием хлорангидрида может усиливаться. Указанные побочные реакции 2,5-дикарбометокситерефталоилхлорида могут нарушить стехиометрическое соотношение мономеров и привести к блокированию функциональных групп и обрыву цепи на монофункциональном соединении. К нарушению эквимольности и обрыву цепи полимера может привести присутствие в реакции незначительных количеств 2,4-дикарбометоксиофтaloилхлорида и протонирование аминогрупп 3,3-бис-(4-аминофенил)фталида.

Таким образом, на основании литературных данных и полученных нами величин молекулярных весов и коэффициентов полидисперсности ПАЭ можно заключить, что в процессе низкотемпературной поликонденсации основная реакция поликонденсации постоянно сопровождается более медленными побочными реакциями, блокирующими функциональные группы и приводящими к обрыву растущих цепей. Если бы скорость побочных реакций оказалась соизмеримой со скоростью поликонденсации, то мы не смогли бы достичь высоких степеней завершенности реакции, следовательно, скорость побочных реакций значительно меньше скорости поликонденсации. Видимо, побочные реакции блокирования функциональных групп начинают играть заметную роль, когда концентрация функциональных групп, а следовательно, и возможность встречи их друг с другом достаточно уменьшается. Это позволяет нам предположить, что в случае исследуемого полииамидоэфира в процессе основной реакции поликонденсации формируется наиболее вероятное распределение по молекулярным весам, но постепенное накопление «мертвых» цепей из-за обрыва на монофункциональном соединении приводит к сужению распределения.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
25 I 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. W. R. Sorense, Пат. США 3312663, 1967; РЖХим., 1969, 4C299П.
2. S. Nishizaki, T. Moriwaki, J. Chem. Soc. Japan, 71, 1559, 1967.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, З. В. Геращенко, Высокомолек. соед., А13, 1190, 1971.
4. M. L. Wallach, J. Polymer Sci., 5, A-2, 653, 1967.
5. А. В. Павлов, А. Г. Чернова, Н. К. Пинаева, Высокомолек. соед., Б14, 415, 1972.
6. M. L. Haggins, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2716, 1942.
7. W. J. Archibald, J. Appl. Phys., 18, 362, 1947.
8. W. J. Archibald, J. Phys. Colloid. Chem., 51, 1204, 1947.
9. В. М. Мельшов, В. В. Коршак, Г. И. Тимофеева, С. А. Павлова, Высокомолек. соед., А14, 1766, 1972.
10. G. C. Berry, H. Nomura, K. G. Mayhan, J. Polymer Sci., 5, A-2, 1, 1967.
11. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
12. Л. В. Дубровина, С. А. Павлова, В. А. Васнецов, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А12, 1308, 1970.
13. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., А13, 367, 1971.
14. Л. Б. Соколов, Ю. В. Шариков, Р. П. Котлова, Высокомолек. соед., А12, 1934, 1970.
15. И. К. Некрасов, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, 203, 1354, 1972.