

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

№ 12

1975

УДК 541.64 : 532.77

ИССЛЕДОВАНИЕ УМЕРЕННО-КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИАМИДОИМИДОВ

A. Г. Гроэдов, В. В. Треззов, О. Б. Малина

Изложены результаты исследований критических условий образования структуры в растворах полиамидоимида, полученного взаимодействием тримеллитового ангидрида с 4,4'-дифенилметандиоцианатом в N-метил-2-пирролидоне. Показано, что структурные образования, захватывающие весь объем раствора, наблюдаются при концентрациях полимера около 0,2 объемных долей. Энергия активации вязкого течения таких растворов 4–6 ккал/моль.

В концентрированных растворах высокомолекулярных соединений в результате взаимодействия макромолекул возникает лабильная сетчатая структура. Изучение процессов образования структуры и определение критических условий ее формирования дает большую информацию о природе межмолекулярных взаимодействий в полимерных системах.

В данной работе изложены результаты изучения критических условий образования «сетчатой структуры» в растворах полиамидоимида (ПАИ), полученного взаимодействием тримеллитового ангидрида с 4,4'-дифенилметандиоцианатом в N-метил-2-пирролидоне. Как известно, ПАИ обладают комплексом ценных свойств [1] и находят широкое практическое применение. Изделия из них получают в основном переработкой растворов. Поэтому изучение свойств растворов этих полимеров представляет большой интерес.

Исследования проводили вискозиметрическим методом. Динамическую вязкость растворов измеряли на ротационном вискозиметре «Реотест-2» (ГДР) при скоростях сдвига от 0,15 до 1350 сек^{-1} , в интервале температур 20–150°. Зависимость вязкости от скорости сдвига в этих условиях имела ньютоновский характер. Для проведения реологических исследований образец полимера, из которого готовили растворы для вискозиметрических исследований, переосаждали из раствора бензолом и высушивали методом лиофильной сушки. Размер макромолекул оценивали по значению приведенной вязкости $\eta_{\text{пр}}$ раствора ПАИ в N-метил-2-пирролидоне при концентрации 0,5 г/дл.

Критические условия образования структурной сетки в растворе можно определить из уравнения вязкости [2]

$$\eta = KM^a \Phi^b \quad (1)$$

где K — константа, M — средневискозиметрическая молекулярная масса, Φ — объемная концентрация полимера в растворе. В разбавленных растворах, где полностью отсутствует структурообразование, константа b близка к единице и $\lg \eta$ является линейной функцией от $\lg \Phi$. В концентрированных растворах $a=3,4$ и $b=5$ [3], и, следовательно, зависимость вязкости от концентрации можно также аппроксимировать линейной функцией. Из пересечения этих двух прямых на графике зависимости $\lg \eta - \lg \Phi$, как известно [4], можно определить точку с концентрацией полимера $\Phi=\Phi_{\text{кр}}$, при которой в растворе образуется «полностью завершенная»

структурная сетка, т. е. флуктуационная сетка, в которую вовлечены все макромолекулы. Найденная таким способом критическая концентрация для образца ПАИ с $\eta_{\text{пп}}=0,54 \text{ дL/g}$ (рис. 1) равна 0,22.

Из рис. 1 следует, что область разбавленных растворов ПАИ в N-метил-2-пирролидоне доходит до концентрации $\varphi=0,03$, переходная область (умеренно-концентрированные растворы) от 0,03 до 0,23, и выше — область концентрированных растворов.

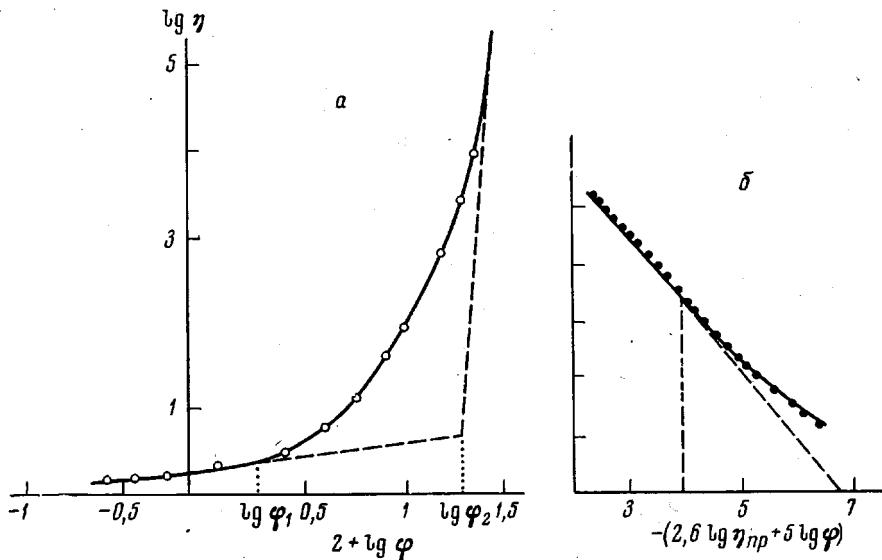


Рис. 1. Логарифмическая зависимость относительной вязкости растворов ПАИ от концентрации (объемные доли) (а) и приведенного параметра $(2.6 \lg \eta_{\text{пп}} + 5 \lg \varphi)$ (б) (25° , скорость сдвига 40 сек^{-1} , $\eta_{\text{пп}}=0,54 \text{ дL/g}$ для 0,5%-ного раствора ПАИ)

При определении критических условий образования концентрированных растворов по методу касательных точность составляет 2—5% и поэтому трудно проводить сравнение растворов полимеров разного молекулярного веса. Более точный и наглядный метод предложен Френкелем и сотр. в работе [5] — это так называемый метод приведенных переменных. Для определения критической концентрации образования «полностью завершенной» структурной сетки раствора необходимо знание средневискозиметрической молекулярной массы, которую обычно рассчитывают из $[\eta]$ или, в случае растворов со специфическим взаимодействием, по приведенной вязкости. И в том, и в другом случае зависимость между молекулярной массой и вязкостью имеет вид

$$[\eta] = KM^a \quad \text{или} \quad \eta_{\text{пп}} = K_1 M^{a_1} \quad (2)$$

Прологарифмировав это уравнение, найдем

$$\lg M = \frac{1}{a_1} \lg \eta_{\text{пп}} - \frac{1}{a_1} \lg K_1 \quad (3)$$

Подставляя полученное выражение в формулу для определения критических условий образования «полностью завершенной» структурной сетки в растворе, преобразуем ее в

$$\lg \eta = \left(\lg K_2 - \frac{1}{a_1} \lg K_1 \right) + 3,4 \frac{1}{a_1} \lg \eta_{\text{пп}} + 5 \lg \varphi$$

или

$$\lg \eta = K_3 + p \lg \eta_{\text{пп}} + 5 \lg \varphi \quad (4)$$

Значение p может быть определено из анализа уравнения (4).

При постоянной концентрации уравнение (4) переходит в равенство

$$\lg \eta = K_4 + p \lg \eta_{\text{пр}}, \quad (5)$$

т. е. вязкость концентрированного раствора линейно связана с $\eta_{\text{пр}}$. Величина p характеризует наклон графика этой функции в координатах $\lg \eta - \lg \eta_{\text{пр}}$ и для концентрированных растворов не меняется с концентрацией.

Как видно из рис. 2, а, для растворов ПАИ в N-метил-2-пирролидоне угол наклона функции $\lg \eta$ ($\lg \eta_{\text{пр}}$) к оси абсцисс увеличивался с ростом концентрации и достиг наибольшего значения 2,6 при концентрации $\phi=0,19$. При дальнейшем росте концентрации эта величина оставалась постоянной.

Анализ концентрированной зависимости вязкости при переходе от умеренно-концентрированных растворов к концентрированным по методу Френкеля проводили, учитывая уравнения (4) и (5), а для p принимали величину 2,6. Наклон обобщенной кривой, построенной в координатах $\lg \eta - (2,6 \lg \eta_{\text{пр}} + 5 \lg \phi)$ (рис. 1, б), достигал предельного значения — единицы (указано пунктиром) при значении аргумента, равном 4. Критическая концентрация, рассчитанная из этого значения для образца раствора ПАИ ($\eta_{\text{пр}}=0,54 \text{ д.л./г}$), равна 0,22, что хорошо согласуется с величиной, найденной по методу касательных.

Значение аргумента, полученного для критических условий образования «полностью завершенной» структурной сетки в растворе, дало возможность оценить условия перехода к концентрированным растворам для нескольких образцов полимеров, отличающихся приведенной вязкостью (молекулярной массой), так как из метода приведенных переменных критическая концентрация определяется для нашей системы равенством

$$2,6 \lg \eta_{\text{пр}} + 5 \lg \phi = -4$$

Значения критических условий, полученные вискозиметрическим методом, обусловлены как энергетическим взаимодействием, так и структурными факторами, т. е. заполнением объема раствора сегментами макромолекул. Для определения влияния последнего можно воспользоваться критерием Дебая [7]. Граница между концентрированными и умеренно-концентрированными растворами по этой теории может быть определена по величине, обратной характеристической вязкости. Величина $[\eta]$ имеет размерность удельного объема, а $1/[\eta]$ характеризует плотность заполнения раствора сегментами макромолекул. В нашем случае, наблюдалась специфические взаимодействия между функциональными группами полимера и растворителем, что приводит, как известно, к разбуханию молекулярного клубка при низких концентрациях. Приведенная вязкость нелинейно возрастала с разбавлением, вместо того, чтобы убывать по закону Хаггинса. Характеристическая вязкость, по-видимому, в данном случае не характеризует объем макромолекулы в концентрированном растворе. Более целесообразно поэтому использовать значение $\eta_{\text{пр}}$ при концентрации, соответствующей точке минимума на кривой зависимости $\eta_{\text{пр}}-\phi$. Для исследованной системы минимальное значение приведенной вязкости (рис. 3) достигалось при концентрации полимера в растворе 0,5 г/дл. Критическая концентрация образования раствора с «полностью завершенной» структурной сеткой по Дебаю для раствора ПАИ с $\eta_{\text{пр}}=0,54 \text{ д.л./г}$ составляет 0,19.

Найденная по методу Дебая критическая концентрация несколько ниже, чем определенная реологическим методом. Это, по-видимому, можно объяснить некоторой сжимаемостью отдельных молекул полимера при возрастании концентрации, но в то же время подтверждает сделанное нами допущение об эквивалентности $1/\eta_{\text{пр}}^{\text{мин}}$ объему макромолекулы в концентрированном растворе.

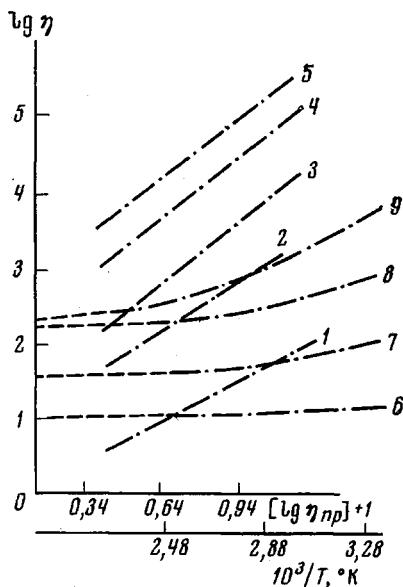


Рис. 2

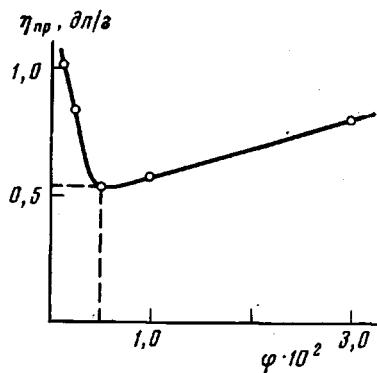


Рис. 3

Рис. 2. Логарифмическая зависимость η от растворов ПАИ от логарифма приведенной вязкости 0,5%-ного раствора ПАИ (1—5) при 25° от обратной температуры (6—9), $\eta_{pr}=0,54 \text{ дл/г}$ при скорости сдвига 40 сек^{-1} и различной концентрации ПАИ

[ПАИ], об. доли: 1, 6 — 0,075; 2, 7 — 0,11; 3, 8 — 0,19; 4, 9 — 0,27; 5 — 0,35

Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости раствора ПАИ от объемной концентрации полимера в растворе при 25° и скорости сдвига 10 сек^{-1}

Рис. 4. Зависимость термодинамических параметров активации вязкого течения растворов ПАИ от объемной концентрации полимера в растворе при 25° и скорости сдвига 40 сек^{-1} , $\eta_{pr}=0,54 \text{ дл/г}$; 1, 2 — энталпия и энтропия активации соответственно

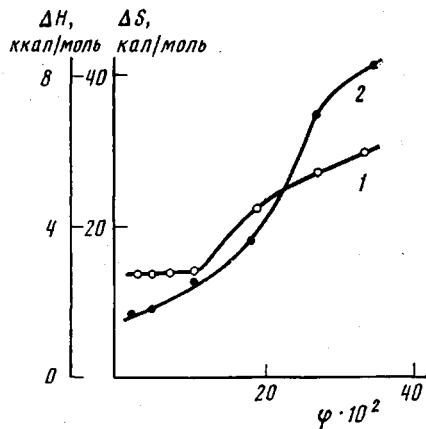


Рис. 4

Для выяснения вклада энергетических взаимодействий в образование структурной сетки проведено определение энталпии и энтропии активации вязкого течения растворов по методу Тагер с сотр. [8]. В изученном диапазоне концентраций зависимость вязкости от обратной температуры имела линейный характер до $80-100^{\circ}$ (рис. 2, б). При более высоких температурах для растворов с концентрациями ниже 0,19 вязкость практически оставалась постоянной. Экстраполяцией графической зависимости $\lg \eta - 1/T$ был найден параметр η_{∞} и затем рассчитаны энталпия и энтропия активации вязкого течения. Как видно из рис. 4, энталпия активации вязкого течения растворов ПАИ при концентрации ниже 0,19 практически равна энталпии активации течения растворителя, в то время как энтропия возрастала с ростом концентрации. При концентрациях выше 0,19 энталпия активации увеличивалась с ростом концентрации. Однако, абсолютные значения ее позволяют предположить, что в растворах отсутствуют дальнодействующие полярные взаимодействия между макромолекулами и только с образованием «полностью завершенной» структурной сетки реализуются слабые взаимодействия. Интересно

отметить, что для растворов с концентрацией 0,19, 0,27 и 0,35 при температурах ~ 70 — 90° наблюдалось значительное падение энталпии активации вплоть до величины энталпии активации вязкого течения чистого растворителя. Подобное явление наблюдалось раньше у растворов полиамидо-кислот в диметилформамиде [9].

Энтропия вязкого течения растворов ПАИ в изученном интервале концентраций монотонно возрастает, причем в области около 0,20 наблюдается перегиб кривой.

Всесоюзный электротехнический
институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
15 VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Terney, J. Zielinski, J. Hakala, H. Sheffer, J. Polymer Sci., 8, A-1, 683, 1970.
2. M. Hoffman, Makromolek.Chem., 153, 99, 1972.
3. S. D. Ferry, Viscoelastic Properties of Polymer, N. Y., 1961.
4. Р. Портер, Д. Джонсон, Химия и технология полимеров, «Химия», 1966.
5. Л. К. Яковенко, Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., Б10, 891, 1968.
6. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952.
7. P. Debye, J. Chem. Phys., 14, 636, 1936.
8. А. А. Гагер, Г. О. Ботвинник, В. Е. Древаль, Успехи реологии полимеров, «Химия», 1970, стр. 229.
9. А. Г. Гроzdов, А. З. Жиркова, Э. И. Хоффбаум, Т. А. Леонова, Высокомолек. соед., А14, 512, 1972.