

УДК 541.64 : 532.77

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ
ПОЛИ-(4,4'-ОКСИДИФЕНИЛЕН)ПИРОМЕЛЛИТАМИДОКИСЛОТЫ
И ЕЕ ЭФИРОВ В РАСТВОРАХ

*В. Е. Эскин, И. А. Барановская, М. М. Котон,
В. В. Кудрявцев, В. П. Склизкова*

Методами светорассеяния и вискозиметрии исследованы свойства растворов поли-(4,4'-оксидифенилен)пиromетиллитамидокислоты (ПАК ПМ) и ее метилового и этилового эфиров в DMAA и ДМФ. Эфиры получены реакциями в цепях ПАК ПМ. Показано, что при хранении растворов ПАК ПМ и ее эфиров, полученных реакциями в цепях ПАК, происходит уменьшение средневесовой молекулярной массы полимеров, что является подтверждением справедливости деструкционного механизма старения ПАК в растворах. Для ПАК ПМ в DMAA и смеси DMAA:диоксан (1:2,5) получены уравнения, связывающие характеристическую вязкость с молекулярной массой. С использованием экстраполяционного метода Штокмайера — Фиксмана для ПАК ПМ определены невозмущенные размеры молекулярных клубков в растворе. По величине $(\bar{h}_v^2/M)^{1/2}$ и стерического фактора σ сделан вывод о практически полной свободе вращения вокруг эфирных кислородных мостиков.

Полиамидокислоты (ПАК), являясь промежуточными продуктами синтеза полиимидов, во многом определяют свойства последних [1]. Известно, что ПАК в растворах нестабильны. При оценке стабильности ПАК и их производных в растворах обычно используется метод вискозиметрии [2—8].

Само по себе уменьшение $[\eta]$ не дает представления о характере изменений, которые претерпевает ПАК в растворе. К падению $[\eta]$ могут приводить как деструкция, так и конформационные изменения (и, как следствие, изменение гидродинамического поведения), а в некоторых случаях и ассоциативные явления. Метод светорассеяния, позволяющий судить об изменении молекулярной массы растворенного вещества, может однозначно ответить на вопрос о связи изменения $[\eta]$ с деструкцией полимера в растворе.

Представлялось целесообразным провести исследование свойств в растворах полиамидокислоты и ее производных с использованием метода светорассеяния.

В качестве объектов исследования были выбраны поли-(4,4'-оксидифенилен)пиromеллитамидокислота (ПАК ПМ), ее метиловый (ПАЭМ) и этиловый (ПАЭЭ) эфиры.

ПАК ПМ получали методом поликонденсации в виде 12%-ного раствора, присыпая пиромеллитовый диангидрид при 10° к раствору 4,4'-диаминодифенилового эфира в соответствующем растворителе: N,N-диметилформамиде (ДМФ) или N,N-диметилметанамиде (ДММА).

Исходные реагенты, очищенные по известным методикам, имели константы, соответствующие литературным. Все использованные в работе растворители сушили над гидридом кальция и очищали перегонкой.

Растворы ПАК ПМ для светорассеяния и измерения $[\eta]$ готовили из порошков, полученных переосаждением полимера из смеси растворитель — ТГФ (1:1) в толуол.

Выделенные порошки ПАК ПМ промывали этиловым эфиром и сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса.

ПАЭМ и ПАЭЗ получали реакциями в цепях ПАК [9] через промежуточное образование полизоимида. Раствор, в котором проводили синтез ПАК, разбавляли. При обработке ПАК ПМ в растворе дегидратирующем агентом (на 100 мл 1%-ного раствора ПАК ПМ – 40 мл 1 M раствора трифтормуксусного ангидрида в бензоле) выпадал полизоимид ПМ. К порошку полизоимида ПМ, предварительно промытому бензолом, этиловым эфиром и высушенному до постоянного веса, приливали смесь ДМФ или ДМАА с абсолютным спиртом (80% растворителя – 20% спирта) в количестве, необходимом для получения 2%-ного (вес.) раствора. Полиамидоэфиры высаживали в диэтиловый эфир, порошки высушивали в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса. Выходы полимеров при проведении реакций в цепях ПАК были близкими к количественному. За ходом химических реакций в цепях ПАК ПМ, как и в работе [9], следили при помощи метода ИК-спектроскопии. В пределах точности метода ИК-спектроскопии нет оснований считать, что полученные образцы полиамидоэфиров содержат изоимидные циклы. Этим методом, однако, регистрируется присутствие в образцах следов кислотных карбоксильных групп, что может соответствовать, вероятно, наличию одного о-карбоксимида звена не менее чем на 13–14 повторяющихся о-карбоалкоксиамидных единиц.

Светорассеяние измеряли на фотогониодиффузометре «Sofica» при 20°, $\lambda=5460\text{ \AA}$, калибровку – по бензолу (R^V , бензола = $2,32 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$). Интервал концентраций при получении концентрационной зависимости CH/I_{90° от c составлял 0,05–0,5 г/дл. Растворы обеспыливали центрифугированием при ускорении $g=15\,000$ в течение 40–50 мин.

[η] измеряли в вискозиметре типа Оствальда, время истечения растворителя $\tau_0=100$ сек. при 21°.

Наблюдали изменение во времени избыточной интенсивности светорассеяния под углом 90° (I_{90°), приведенной вязкости η_{v_1}/c и асимметрии светорассеяния ($Z=I_{45^\circ}/I_{135^\circ}$) 1%-ных растворов ПАК ПМ, ПАЭМ и ПАЭЗ в ДМФ и ДМАА. Растворы хранили под шлифом при 20°.

В табл. 1 приведены основные характеристики ПАК ПМ и ее эфиров. Величины [η] ПАК, на основе которых получены исследуемые образцы,

Таблица 1

Характеристика исследованных образцов ПАК ПМ и ее эфиров
в ДМАА и ДМФ

Образец	Раство- рители	$M_w \cdot 10^{-4}$	[η], дл/г	$\Delta n/c$	$A_2 \cdot 10^4$, $\text{см}^3/\text{г}^2 \cdot \text{моль}$	K'
ПАК ПМ	ДМАА	450	1,20	0,171	10,5	0,85
		285	1,55	0,170	10,0	0,73
		290	1,37	0,181	10,7	1,28
ПАК ПМ	ДМФ	40	0,96	0,198	25,0	0,41
		130	2,10	0,193	8,5	0,38
		48	1,18	0,198	27,0	0,35

* Данные приведены для демонстрации хорошей воспроизводимости характеристик полимеров, полученных в двух независимых опытах, при сохранении величины M_w .

составляли до переохлаждения 2,10 (DMAA, 20°) и 1,95 дл/г (ДМФ, 20°) соответственно. При этом значение M_w , вычисленное по уравнению Марка – Куна – Хаувинка (уравнение (1) см. ниже) для ПАК ПМ в DMAA составляет 330 000. Величину M_w непереосажденной ПАК ПМ в случае ДМФ, учитывая результаты работы [10], можно оценить как 115 000.

Целесообразно обратить внимание на большую величину значений M_w полиамидоэфиров (табл. 1), а также на небольшие отличия M_w последних от M_w ПАК до переосаждения. Эти данные указывают, что при осуществлении этерификации реакциями в цепях ПАК деструкционные процессы значительного развития не получают. Отметим, что в работах [7, 8] при поликонденсации 4,4'-диаминодифенилового эфира с дихлорангидридом 2,5-дикарбометокситерефталевой кислоты в DMAA были получены образцы ПАЭМ, η_{in} 0,5%-ных растворов которых, соответственно, составляли 0,90 (DMAA+5% LiCl, 25°) и 0,50 дл/г (ДМФ).

Сравнивая значения M_w образцов, полученных поликонденсацией в ДМАА и ДМФ (табл. 1), следует отметить, что в ДМАА получаются полимеры большей молекулярной массы, что можно объяснить специфическим влиянием растворителя на процесс поликонденсации.

Обращают на себя внимание большие значения вторых вириальных коэффициентов A_2 (табл. 1). Кроме того, в ДМАА значение A_2 для ПАК ПМ и эфиров практически одинаково, тогда как в ДМФ для ПАЭМ

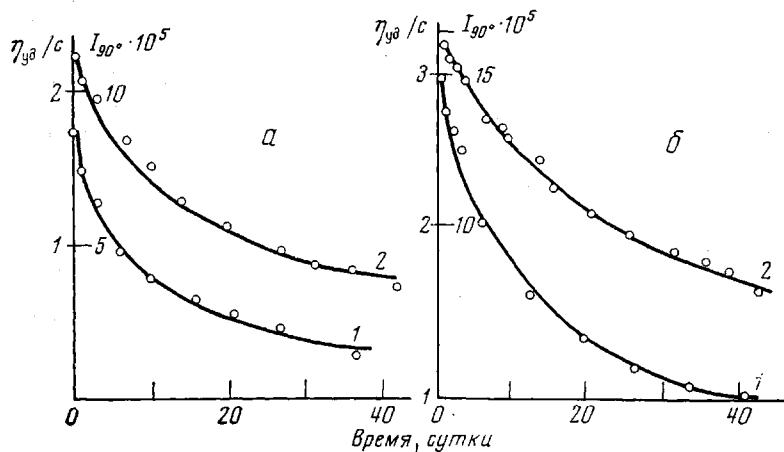


Рис. 1. Изменение во времени η_{sp}/c (1) и I_{90} (2) для ПАК ПМ (а) и ПАЭМ (б) в ДМФ; $c=1,074$ (2а) и $1,053$ (2б)

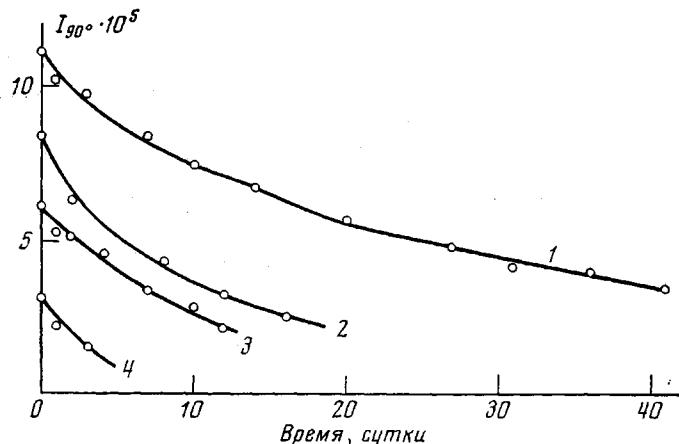


Рис. 2. Изменение во времени I_{90} для растворов ПАК ПМ в ДМФ при концентрациях раствора 1,074 (1), 0,414 (2), 0,301 (3) и 0,0602 (4)

ено в 3 раза меньше, чем для ПАК ПМ, а ПАЭЭ в ДМФ вообще не растворяется без предварительного прогревания (3 суток при 65°) и для него $A_2 \approx 0$. Таким образом, этерификация различными спиртами существенно влияет на растворимость полиамидоэфиров в ДМФ.

Представленные данные (табл. 1) свидетельствуют о том, что при выбранном способе этерификации обеспечивается получение полиамидоэфиров высокой молекулярной массы. Однако молекулярная масса таких полиамидоэфиров при длительном хранении полимера в растворе снижается.

При наблюдении во времени оказалось, что уменьшение I_{90} и η_{sp}/c происходит симбатно и наиболее резко в течение первых 10 суток (рис. 1). Уменьшение I_{90} , величины пропорционально связанной с M_w ,

является прямым указанием на происходящую в растворе деструкцию макромолекул ПАК ПМ, ПАЭМ и ПАЭЗ.

Параллельно с измерением I_{90° для растворов ПАК ПМ и ПАЭМ в ДМФ периодически проводили измерение M_w , получая концентрационную зависимость с экстраполяцией к нулевой концентрации. Данные обрабатывали методом асимметрии [11] с учетом коэффициента деполяризации. При этом каждый раз контролировали величину инкремента показателя преломления раствора Δn .

Асимметрия рассеяния Z первые 10–15 суток остается в пределах погрешности измерений постоянной, а затем монотонно возрастает, увеличиваясь к 40 суткам в 1,5–2 раза. Можно полагать, что это связано с частичной имидизацией ПАК ПМ, ограничивающей ее растворимость.

Ниже приведены значения M_w для ПАК ПМ и ПАЭМ через 10, 30 и 40 суток хранения раствора в 1%-ном растворе в ДМФ при 20°.

Время хранения раствора, сутки	0	10	30	40
$M_w \cdot 10^{-3} (\pm 5\%)$:				
ПАК ПМ	40	30	25	20
ПАЭМ	130	70	42	42

Измерения молекулярной массы ПАК, выполненные нами во времени, являются прямым подтверждением справедливости предложенного авторами работы [4] деструкционного механизма старения ПАК в растворах. Можно полагать, что падение M_w ПАЭМ, происходящее за начальные времена эксперимента, обусловлено наличием в структуре полимера *o*-карбоксиамидных групп.

Следует отметить, что для ПАК ПМ падение I_{90° происходит тем быстрее, чем меньше концентрация раствора (рис. 2), т. е. интенсивность деструкции ПАК возрастает с уменьшением концентрации раствора, что согласуется с выводами работ [2–6], полученными на основании одних только вискозиметрических наблюдений.

Таблица 2

M_w и $[\eta]$ исследованных образцов ПАК ПМ в DMAA
и смешанном θ -растворителе
(DMAA:ДО=1,0:2,5)

Образец, №	$M_w \cdot 10^{-3}$	$[\eta]_0$	$[\eta]_{DMAA}$	$\frac{[\eta]_{DMAA}}{[\eta]_0}$	$A_s \cdot 10^4$ в DMAA	$\frac{M_w A_s}{[\eta]_{DMAA}}$
1	350	1,11	2,05	1,85	9,4	1,60
2	150	0,74	1,20	1,63	10,5	1,30
3	130	0,64	0,94	1,47	9,8	1,35
4	90	0,59	0,68	1,16	11,1	1,50

Представляло интерес определить невозмущенные размеры молекулярных клубков поли-(4,4'-оксидифенилен) пиromеллитамидокислоты.

Имеющиеся в литературе данные по исследованию ПАК в растворе [12, 13] относятся к измерениям в термодинамически хороших растворителях, в основном в DMAA. В цитированных работах оценку равновесной гибкости макромолекул ПАК производили по значениям $[\eta]$ в хорошем растворителе. Представлялось интересным исследовать ПАК в растворителе, где молекулярный клубок имеет невозмущенные размеры, определяемые лишь скелетной жесткостью цепи [11], т. е. в θ -растворителе. Свойствами θ -растворителя для ПАК ПМ обладает смесь DMAA — диоксан (ДО) в объемном соотношении DMAA : DO = 1 : 2,5. В этом смешан-

ном растворителе для всех исследованных образцов ПАК ПМ $A_2=0$ (рис. 3). Для четырех образцов ПАК ПМ в интервале $M_w=(90-350) \cdot 10^3$ мы измеряли M_w и $[\eta]$ в ДМАА и θ -растворителе. Значения M_w , полученные по измерениям в ДМАА, совпали с измерениями в смешанном θ -растворителе для всех исследованных образцов (рис. 3), что свидетельствует об отсутствии в θ -растворителе ассоциативных явлений. Результаты измерений сведены в табл. 2.

Используя значения M_w и $[\eta]$ (табл. 2) в ДМАА и θ -растворителе, мы построили зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg M_w$ (рис. 4) и получили уравнения типа Марка — Куна — Хаувинка

$$[\eta]_{\text{ДМАА}} = 0,55 \cdot 10^{-4} M^{0,83} \quad (1)$$

$$[\eta]_{\theta} = 1,85 \cdot 10^{-3} M^{0,50} \quad (2)$$

Значение показателя степени $a=0,83$ в ДМАА свидетельствует о сильном набухании макромолекулярного клубка [11] и согласуется с большими значениями вторых вириальных коэффициентов (табл. 2), о чем сви-

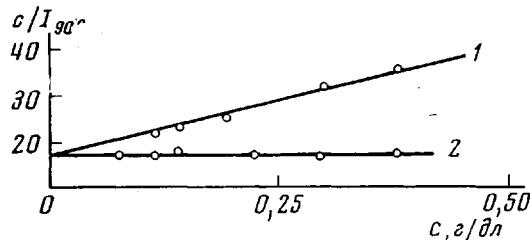


Рис. 3

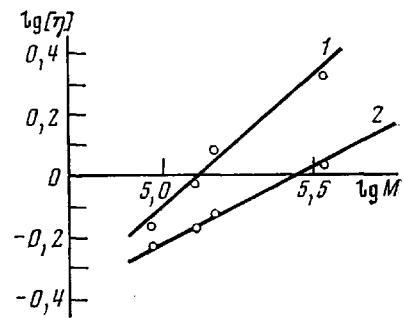


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость обратной интенсивности рассеяния от концентрации для ПАК ПМ (образец 3, табл. 2) в ДМАА (1) и смешанном θ -растворителе (2)

Рис. 4. Зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg M_w$ для ПАК ПМ в ДМАА (1) и смешанном θ -растворителе (2) при 21°

детельствуют также значения величины $M_w A_2 / [\eta]$, обычные для гибкоцепных полимеров. В смеси ДМАА — ДО $a=0,50$, как и следует ожидать в θ -растворителе при отсутствии объемных эффектов.

В работах [12, 13] измерения производили при добавлении в ДМАА LiBr (DMAA+0,1 M LiBr) для подавления возможной диссоциации карбоксильных групп ПАК. Работая с чистым ДМАА, мы проконтролировали значения $[\eta]$ и M_w для образца 2 (табл. 2) измерениями в ДМАА с добавкой LiBr. Для M_w и $[\eta]$ в ДМАА и в ДМАА с добавкой LiBr получены совпадающие значения. На рис. 5 для иллюстрации приведена зависимость $\eta_{\text{уд}}/c$ от c для ПАК ПМ в ДМАА и в ДМАА с добавкой LiBr. Видно, что точки хорошо укладываются на одну прямую. Таким образом, в интервале концентраций 0,05—0,5 г/дл, в котором были измерены M_w и $[\eta]$ (рис. 3, 5), мы не наблюдали полиэлектролитных эффектов, искажающих ход кривых или экстраполяционные значения M_w и $[\eta]$, как это отмечено в работе [13] для ПАК, полученного на основе пиromеллитового диангидрида и бензидина.

Следует отметить, что и сами значения $[\eta]$ и A_2 для наших образцов меньше, чем полученные для соответствующих молекулярных масс в растворах с добавлением LiBr в работах [12, 13], где добавление LiBr, по мнению авторов этих работ, исключало повышение A_2 и $[\eta]$ вследствие полиэлектролитного набухания.

Используя экстраполяционный метод Штокмайера — Фиксмана [14], мы определили невозмущенные размеры молекулярных клубков $(h_0^2)^{1/2}$

ПАК ПМ (рис. 6). Экстраполяция по измерениям в θ -растворителе и ДМАА дает величину $K_\theta = \Phi(\bar{h}_\theta^2)/M)^{1/2}$, равную $1,85 \cdot 10^{-3}$. Используя, как и в работе [9], значение $\Phi = 2,66 \cdot 10^{-21}$, можно получить $(\bar{h}_\theta^2/M)^{1/2} = -0,88 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Различие химической структуры (масса и протяженность повторяющейся единицы цепи) не позволяет, однако, по величине $(\bar{h}_\theta^2/M)^{1/2}$ обоснованно судить о сравнительной равновесной гибкости цепей ПАК ПМ и такого, например, полимера, как ПС, для которого $(\bar{h}_\theta^2/M)^{1/2} = 0,670$. Предпочтительнее сопоставлять величины стерического фактора $\sigma = (\bar{h}_\theta^2/h_{\text{св}}^2)^{1/2}$, где $(h_{\text{св}}^2)^{1/2}$ вычисляют в предположении вполне

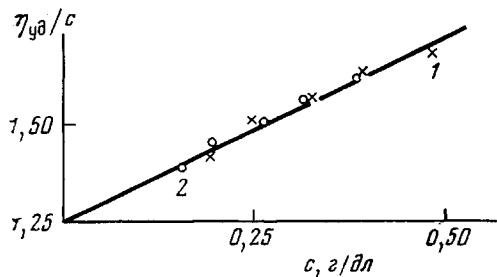


Рис. 5

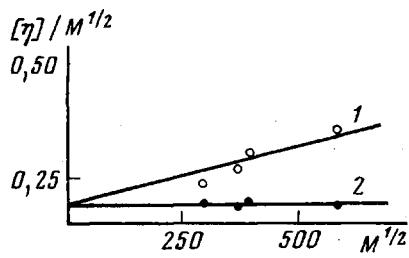


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость $\eta_{\text{уд}}/c$ от концентрации для ПАК ПМ в ДМАА (1) и ДМАА с добавкой LiBr (2)

Рис. 6. Зависимость $[\eta]/M^{1/2}$ от $M^{1/2}$ для ПАК ПМ в ДМАА (1) и смешанном θ -растворителе (2)

свободного вращения звеньев в цепи макромолекулы [11]. В работе [15] вычислили величину $(h_{\text{св}}^2/M)^{1/2}$ для ПАК ПМ в предположении свободного вращения вокруг эфирных связей цепи и получили значение $1,0 \pm 0,1$. Сопоставляя это расчетное значение с полученным нами экспериментально, видим, что фактор σ для ПАК ПМ близок к единице. Это свидетельствует о практически полной свободе вращения вокруг эфирных связей цепи.

Для сравнения укажем, что полистирол имеет фактор $\sigma = 2,3$ вследствие значительной заторможенности вращения в его цепи. В сравнительно большой величине $(h_\theta^2/M)^{1/2}$ для ПАК ПМ оказывается превалирующее влияние протяженности жесткого участка ее цепи, заключенного между двумя эфирными связями, хотя вращение вокруг каждого из них свободное.

Полученное экспериментально значение параметра $(h_\theta^2/M)^{1/2} = 0,88$ свидетельствует также в пользу преимущественного мета-положения амидных групп в цепи ПАК ПМ, ибо пара-положению всех амидных групп (при вполне свободном вращении вокруг связей $-\text{O}-$) отвечала бы величина $(h_\theta^2/M)^{1/2} = 1,6$ [15].

Удобной мерой свернутости (гибкости) полимерной цепи служит также отношение $L/(\bar{h}_\theta) = L/\lambda(h_\theta^2/M)^{1/2}M_0^{-1/2}$ (L — полная длина выпрямленной транс-цепи, λ — проекция на ее направление длины повторяющейся единицы цепи, M_0 — молекулярная масса последней). Для ПАК ПМ $\lambda = 15,8 \text{ \AA}$, $M_0 = 418$, для ПС $\lambda = 2,5 \text{ \AA}$. По экспериментально найденной величине $(h_\theta^2/M)^{1/2}$ можно вычислить, что цепи ПАК ПМ и ПС равной длины L имеют практические одинаковую свернутость.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Котон, В. В. Кудрявцев, В. П. Склизкова, М. И. Бессонов, В. Е. Смирнова, Б. Г. Беленький, В. И. Колегов, Ж. прикл. химии, 42, 387, 1976.
 2. G. M. Bower, L. W. Frost, J. Polymer Sci., 6, A-1, 3135, 1968.
 3. С. А. Закошников, Высокомолек. соед., Б11, 106, 1969.
 4. L. W. Frost, J. Kesse, J. Appl. Polymer Sci., 8, 1039, 1964.
 5. C. E. Sroog, A. L. Engrey, S. N. Abramo, C. E. Berr, W. M. Edwards, K. L. Oliver, J. Polymer Sci., A3, 1373, 1965.
 6. Н. Г. Бельникович, Н. А. Адррова, Л. Н. Коржавин, М. М. Котон, Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А15, 1826, 1973.
 7. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, З. В. Геращенко, Высокомолек. соед., А13, 1190, 1971.
 8. С. Н. Харьков, Е. П. Краснов, З. Н. Лаврова, С. А. Баранова, В. П. Аксенова, А. С. Чеголя, Высокомолек. соед., А13, 833, 1971.
 9. В. В. Кудрявцев, М. М. Котон, Т. К. Мелешко, В. П. Склизкова, Высокомолек. соед., А17, 1764, 1975.
 10. П. П. Нефедов, М. А. Лазарева, Б. Г. Беленький, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 220, 389, 1975.
 11. В. Е. Эскин, Рассеяние света растворами полимеров, «Наука», 1973.
 12. W. L. Wallach, J. Polymer Sci., 5, A-2, 653, 1967.
 13. B. Vollmert, A. Howath, Angew. Makromolek. Chemie, 23, 117, 1972.
 14. W. H. Stokmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
 15. В. А. Зубков, Т. М. Бирштейн, И. С. Милевская, Высокомолек. соед., А16, 2438, 1974.
-