

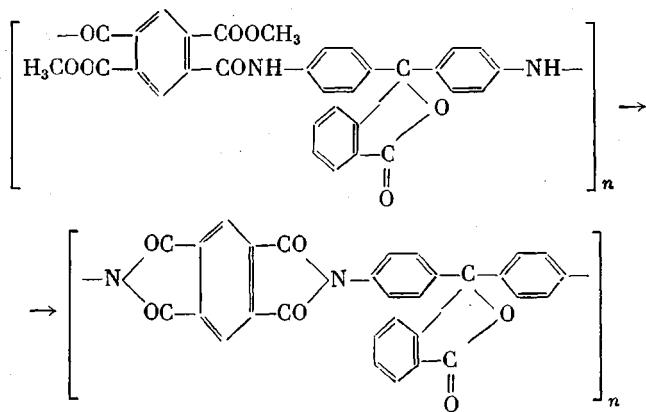
УДК 541.64:539.199

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ
И КОНФОРМАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИАМИДОЭФИРА
И ПОЛИИМИДА**

**Тимофеева Г. И., Молодцова Е. Д., Ронова И. А.,
Павлова С.-С. А.**

Исследовано изменение гидродинамических и конформационных параметров макромолекул при превращении ароматического полиамидоэфира в поли-(4',4"-дифениленфталид)пиromеллитимид. Установлено, что в процессе полициклизации происходит увеличение термодинамической жесткости макромолекул — сегмент Куга увеличивается в 2 раза.

Значительный интерес представляет исследование изменения гидродинамических и конформационных параметров макромолекул при превращении ароматического полиамидоэфира (ПАЭ) в полностью имидизованный поли-(4',4"-дифениленфталид)пиromеллитимид (ПИ) по схеме



Полициклизацию ПАЭ осуществляли в растворе двумя способами: термическим (ПИ-1) и в присутствии катализаторов имидизации (ПИ-2). Условия полициклизации приведены в работе [1]. Два образца ПАЭ с близкими молекулярно-массовыми характеристиками (ПАЭ-1 и ПАЭ-2) и два образца соответствующего ПИ (ПИ-1 и ПИ-2) были расфракционированы на 21–24 фракции каждый. Для всех фракций определяли характеристические вязкости $[\eta]$ в N,N-диметилформамиде (ДМФ) и N-метил-2-пирролидоне (МП), а для 10 фракций каждого образца определяли средневесовые молекулярные массы \bar{M}_w методом приближения к седиментационному равновесию, а также константы седиментации S_0 . Измерения вязкостей и опыты на ультрацентрифуге проводили при 25°. Седиментационный анализ полимеров осуществляли в термодинамически худшем из использованных растворителей — ДМФ. Все экстраполяции выполняли аналитически методом наименьших квадратов. Методики фракционирования, определения $[\eta]$, \bar{M}_w и S_0 приведены в [1, 2]. Характеристики фракций ПАЭ и ПИ представлены в табл. 1.

Ряд гидродинамических параметров ПАЭ в диапазоне молекулярных масс 8000–125 000: значение показателя степени в уравнении Марка —

Таблица 1

Характеристики фракций ПАЭ и ПИ

Фракция, № *	[η], дж/с		M_w	$S_0 \cdot 10^{13}$, см/сек·дин	$\Phi^{1/2} P^{-1} \cdot 10^6$	$n = M/M_0$
	ДМФ	МП				
ПАЭ-1 и ПАЭ-2						
1—1	0,18	0,18	7800	1,6	16,6	13,9
2—1	0,18	0,18	7800	1,6	16,6	13,9
1—2	0,21	0,21	8000	—	—	14,2
2—2	0,24	0,24	12 000	—	—	21,4
1—3	0,29	0,31	17 000	1,7	20,9	30,2
2—4	0,35	0,37	29 500	2,1	11,2	52,5
1—4	0,38	0,47	34 000	2,2	11,0	60,5
1—6	0,45	0,52	42 000	2,5	11,5	74,7
2—7	0,5	0,54	45 000	2,5	11,4	80,1
2—12	0,58	0,6	47 000	2,6	12,1	83,6
1—14	0,71	0,76	59 000	2,7	11,5	105,0
2—19	0,71	0,76	59 000	2,7	11,5	105,0
1—19	0,81	0,91	67 500	3,1	12,6	120,1
2—22	0,81	0,91	67 500	3,1	12,6	120,1
1—20	0,89	0,99	75 000	3,2	12,5	133,4
1—22	0,92	1,03	83 000	3,4	12,6	147,7
2—23	0,98	1,04	91 000	3,6	12,8	161,9
1—23	1,19	1,28	111 000	3,8	12,6	197,5
1—24	1,23	1,33	125 000	3,9	12,1	222,4
ПИ-1 и ПИ-2						
2—1	0,21	0,22	8200	1,74	17,64	16,5
2—2	0,24	0,27	9600	1,81	17,23	19,3
2—4	0,33	0,36	13 900	2,00	16,5	27,9
1—1	0,41	0,44	19 800	2,25	15,52	39,8
1—2	0,43	0,47	21 200	2,25	15,14	42,6
2—7	0,44	0,48	21 300	2,26	15,54	42,8
2—10	0,49	0,54	22 200	2,32	16,04	44,6
2—11	0,5	0,56	22 700	2,34	16,08	45,6
1—5	0,53	0,59	26 800	2,38	14,69	53,8
2—14	0,58	0,64	27 400	2,44	15,57	55,0
1—7	0,59	0,65	28 000	2,44	13,71	56,2
2—18	0,64	0,7	29 400	2,50	15,65	59,0
2—20	0,68	0,78	33 300	2,55	15,02	66,9
1—11	0,72	0,87	36 400	2,60	14,49	73,1
2—21	0,73	0,88	37 000	2,62	14,75	74,3
1—15	0,85	1,09	41 200	2,70	14,63	82,7
1—18	0,89	1,17	43 100	2,74	14,62	86,6
1—19	0,94	1,26	45 000	2,77	14,61	90,4
1—21	1,05	1,37	50 000	2,87	14,65	100,4
1—22	1,08	1,49	51 600	2,90	14,63	103,6

* Первые цифры означают: 1 — ПАЭ-1 и ПИ-1; 2 — ПАЭ-2 и ПИ-2.

Хаувинка, выполнение равенства $b = \frac{1}{3}(1+a)$ (табл. 2), почти постоян-

ные и близкие к теоретическому ($12,95 \cdot 10^6$) [3], значения инварианта Флори $\Phi^{1/2} P^{-1} = (N_A \eta_0 / (1 - \bar{\nu} \rho)) \cdot S_0 ([\eta]/M^2)^{1/2}$ (табл. 1, рис. 1) — свидетельствует о том, что макромолекулы ПАЭ образуют в растворе гауссовые непроницаемые клубки.

Известно, что результаты измерений, проведенных не в θ -точке, можно привести к «идеальным» условиям, т. е. к состоянию, когда макромолекула подвергается лишь локальным напряжениям, обусловленным особенностями геометрической структуры связей и заторможенностью вращения вокруг отдельных связей, если воспользоваться известными экстраполяцион-

Таблица 2

Константы уравнений $[\eta] = K_\eta \bar{M}_w^a$ и $S_0 = K_S \cdot \bar{M}_w^{1-b}$ для ПАЭ и ПИ

Полимер	Растворитель	$K_\eta \cdot 10^4$	a	$K_S \cdot 10^2$	$1-b$	$1-b$ рассчитано по уравнению $b = \frac{1}{3}(1+a)$
ПАЭ	ДМФ	3,49	0,69	2,54	0,43	0,44
	МП	2,8	0,72	—	—	—
ПИ	ДМФ	0,71	0,88	14,4	0,28	0,37
	МП	0,23	1,01	—	—	—

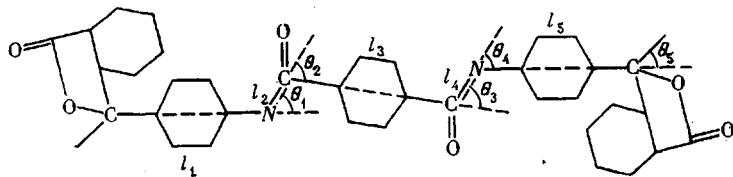
Таблица 3

Конформационные параметры ПАЭ и ПИ

Конформаци- онные па- раметры	ПАЭ			ПИ		
	методы расчета					
	теоретиче- ское значение	$[\eta]$ и \bar{M}_w по Флори	S_0 и \bar{M}_w по Кови	теоретическое значение	$[\eta]$ и \bar{M}_w по Кирквуду — Райзману	S_0 и \bar{M}_w
$A, \text{ \AA}$	25,6	27,9 1,04	29,6 1,08	53,4	60,6 1,07	62,7 1,08

ными методами. Для характеристики равновесной гибкости макромолекул мы использовали длину статистического сегмента A .

На графике зависимости $\lg [\eta] \sim \lg \bar{M}_w$ для ПАЭ в низкомолекулярной области (8000–28 000) выделяется участок, соответствующий псевдо- θ -условиям [2]. В этом случае для расчета невозмущенных размеров макромолекул ПАЭ может быть применено уравнение Флори ($\bar{h}^2/M = (K_s/\Phi)^{2/3}$) [4]. Рассчитанная на основе этого уравнения длина $A=28 \text{ \AA}$ (табл. 3). Близкое значение $A=30 \text{ \AA}$ (табл. 3) было получено при использовании модели гауссова непроницаемого клубка из седиментационных данных по формуле Кови [5] (рис. 2). Интересно сравнить конформационные параметры, полученные на основе экспериментальных данных, с рассчитанными теоретически. Для таких полимеров нет литературных данных о длинах связей и величинах валентных углов. Поэтому структурную единицу полимера моделировали на основании литературных данных о строении простых органических соединений, близких по составу и строению к мономерным звеньям ПАЭ. Основными моделями для построения повторяющейся структурной единицы ПАЭ послужили молекулы бензамида [6] и глицил-*L*-аланингидрохлорида [7]. Ниже приведено геометрическое строение повторяющейся структурной единицы ПАЭ, а значения длин виртуальных связей и углов между ними — в табл. 4.



Связь N—C(O) носит частично двоесвязанный характер, поэтому вращение вокруг этой связи должно быть запрещено и принята *транс*-конформация амидной группы [8]. Контуарная длина повторяющейся структур-

Таблица 4

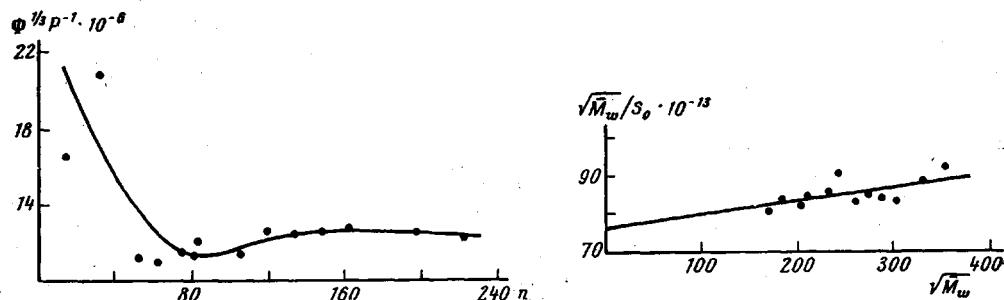
Геометрические параметры повторяющейся структурной единицы ПАЭ

Виртуальная связь	Длина виртуальной связи, Å	Угол между виртуальными связями, град	Вращение
l_1	$1,48+2,79+1,46=5,73$	$\pi-\theta_1=123$	Свободное
l_2	1,32	$\pi-\theta_2=114$	Запрещено
l_3	$1,48+2,79+1,48=5,75$	$\pi-\theta_3=114$	Свободное
l_4	1,32	$\pi-\theta_4=123$	Запрещено
l_5	5,73	$\pi-\theta_5=112$	Свободное

ной единицы l_0 для ПАЭ равна $17,1 \text{ \AA}$, молекулярная масса повторяющейся структурной единицы $M_0=562$.

Теоретические конформационные параметры ПАЭ (и ПИ) были получены непосредственным моделированием макромолекулярного клубка в ЭВМ с использованием метода Монте-Карло и приведенных в табл. 4 значений виртуальных связей и углов между ними.

Значения сегмента Куна, полученные на основе экспериментальных данных, для ПАЭ близки к теоретически рассчитанным (табл. 3). Величина фактора заторможенности вращения $\sigma=(\bar{h}_0^2/\bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$ близка к единице, т. е. реальная невозмущенная макромолекула ПАЭ имеет те же размеры,

Рис. 1. Зависимость $\Phi^{1/2}P^{-1}$ от числа повторяющихся структурных единиц n для ПАЭРис. 2. Зависимость величины $\sqrt{M_w}/S_0$ от $\sqrt{M_w}$ для ПАЭ

что и эквивалентная макромолекула со свободным вращением. Значения сегмента Куна для ПАЭ (табл. 3) не намного превышают эти значения для линейных карбоцепных полимеров с гибкими макромолекулами (для ПЭ- $A=20,8 \text{ \AA}$ [9, 10], для ПС- $20,0 \text{ \AA}$ [11, 12]).

Полученные гидродинамические и конформационные характеристики позволяют нам заключить, что макромолекулы ПАЭ обладают достаточной термодинамической гибкостью и образуют в растворе гауссовые непроницаемые клубки. Мы полагаем, что макромолекулы ПАЭ сворачиваются в непроницаемые статистические клубки благодаря чередованию длинных и коротких виртуальных связей, расположенных под сравнительно небольшими углами друг к другу, что обогащает конформационный набор цепи при поворотах вокруг виртуальных связей.

При имидизации ПАЭ гидродинамические и конформационные параметры макромолекул изменяются. Значительно увеличивается $[\eta]$ при небольшом росте \bar{M}_w , что приводит к увеличению показателя степени в уравнении Марка – Хаувинка (табл. 2, рис. 3, а). Изменяется зависимость $S_0 - \bar{M}_w$ (табл. 2, рис. 3, б), увеличивается значение b , не выполняется равенство $b = 1/(1+a)$ (табл. 2). Эти изменения гидродинамических

свойства свидетельствуют о том, что в процессе поликлинизации увеличивается термодинамическая жесткость макромолекул. Значение инварианта Флори в исследованном диапазоне молекулярных масс зависит от \bar{M}_w и уменьшается с ростом \bar{M}_w от $17,6 \cdot 10^6$ до $14,6 \cdot 10^6$ (табл. 1, рис. 4), что, видимо, обусловлено конечной длиной макромолекул ПИ. Для проверки этого предположения следовало установить, в какой области функции $\left(\frac{\bar{h}^2}{L}\right) = \frac{A^2}{2L} \left(\frac{2L}{A} - 1 + e^{-2L/A} \right)$ находятся исследованные фракции ПИ. С этой

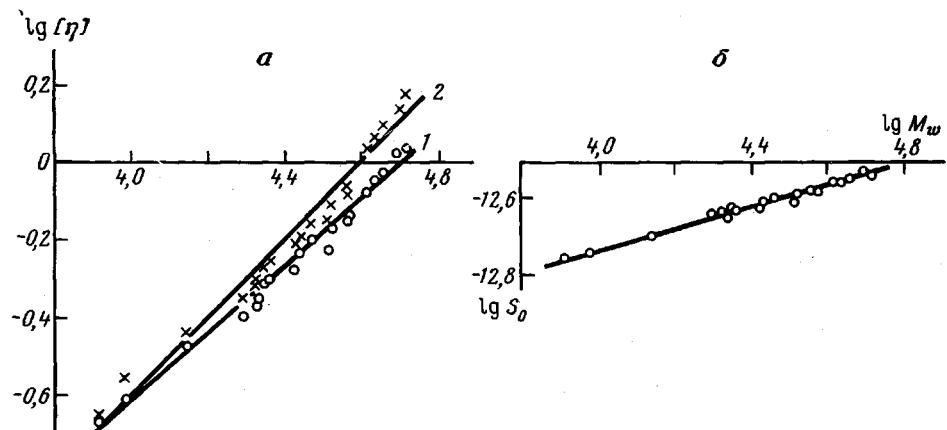


Рис. 3. Зависимость $\lg [\eta]$ (а) и $\lg S_0$ (б) от $\lg \bar{M}_w$ для ПИ в ДМФ (1) и МП (2)

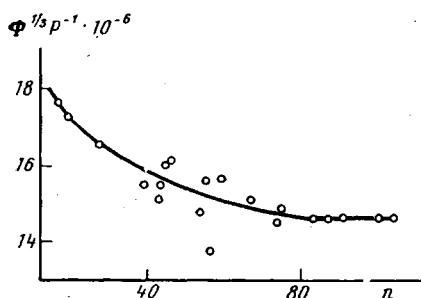


Рис. 4. Зависимость $\Phi^{1/3}P^{-1}$ от n для ПИ

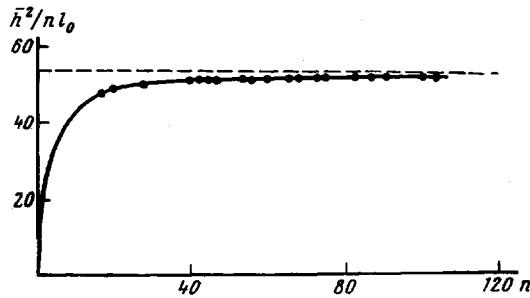
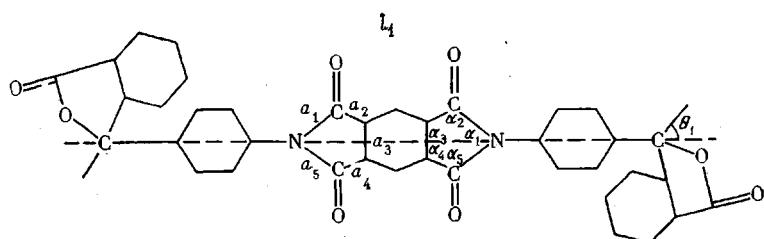


Рис. 5. Зависимость функции $\bar{h}^2/n l_0$ от n для ПИ

целью нами рассчитано значение сегмента Кунса, исходя из длин связей и значений валентных углов, присущих данной химической структуре. При этом мы приняли свободное вращение вокруг виртуальных связей, что в данном случае равнозначно предположению о реализации двух поворотных изомеров вокруг виртуальной связи на 0 и 180° [13]. При расчете теоретических значений конформационных параметров ПИ построение повторяющейся структурной единицы осложнилось отсутствием данных о строении пиромеллитдииimidного фрагмента.



В литературе приведены данные о строении фталидного фрагмента в: N-(α -глутаримидо)-4-бромфталимида [14] и сукцинимида [15]. Мы сконструировали имидный цикл из сукцинимида, заменив связь $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ на $-\text{CH}-\text{CH}-$  введя плоскость симметрии и полагая, что весь пиromеллитдиимидный фрагмент плоский (модель I), а также взяли имидный цикл целиком из N-(α -глутаримидо)-4-бромфталимида (модель II). Таким образом, мы получили геометрические параметры для имидного цикла (табл. 5).

Таблица 5

Геометрические параметры имидного цикла

Связь	Модель, Å		Углы	Модель, град.	
	I	II		I	II
$a_1=a_5$	1,38	1,39	α_1	112,6	111
$a_2=a_4$	1,53	1,51	$\alpha_2=\alpha_5$	106,6	105,5
a_3	1,40	1,32	$\alpha_3=\alpha_4$	107,1	108,5

Однако для обеих моделей имидного цикла расстояние N...N оказалось очень близким: 6,90 и 6,88 Å соответственно. Это доказало правомочность построения модели таким образом. Повторяющаяся структурная единица ПИ содержит одну виртуальную связь длиной 18,22 Å и один угол, равный 112°. Контуриальная длина повторяющейся структурной единицы l_0 для ПИ равна 15,1 Å, $M_0=498$.

Чтобы выяснить возможность использования той или иной модели для расчета невозмущенных размеров ПИ, мы, исходя из теоретического значения A , рассчитали значения функции \bar{h}^2/L для экспериментальных величин n . Эти значения функции лежат в основном в области заметного отклонения от асимптоты, но выше той части функции, в которой она резко меняется с изменением n , т. е. где изолированную макромолекулу можно аппроксимировать персистентной цепью (рис. 5). Этот факт объясняет зависимость $\Phi^{1/2}P^{-1}$ от \bar{M}_w и дает основание полагать, что для оценки конформационных параметров ПИ модель гауссова непроницаемого клубка не годится. Значения сегмента Куна, рассчитанные на основании теории Кирквуда — Райзмана [16], по вискозиметрическим и седиментационным данным согласно формулам

$$\lim_{M \rightarrow \infty} \left(\frac{[\eta]}{M^{1/2}} \right) = \frac{(6\pi^3)^{1/2} \cdot N_A}{28,594} \left(\frac{\bar{h}_0^2}{\mu} \right)^{1/2}$$

$$\lim_{M \rightarrow \infty} \left(\frac{S_0}{M^{1/2}} \right) = \frac{1 - \bar{v}\rho}{N_A P \eta_0 \left(\frac{\bar{h}_0^2}{M} \right)^{1/2}}$$

(рис. 6) приведены в табл. 3. Там же представлено теоретически рассчитанное значение A . Следует заметить, что при расчете невозмущенных размеров ПИ с использованием экстраполяции Фиксмана — Штокмайера [17], основанной на модели гауссова непроницаемого клубка, мы получили отрицательное значение K_0 , что лишний раз подтверждает неприменимость модели гауссова непроницаемого клубка для описания свойств ПИ в данном диапазоне молекулярных масс.

Результаты исследований показывают, что значения сегмента Куна, полученные на основе экспериментальных данных, для ПИ близки к теоретически рассчитанным (табл. 3). Фактор заторможенности вращения близок к единице, следовательно, реальный невозмущенный клубок ПИ имеет практически те же размеры, что и клубок, образованный макромолекулой со свободным вращением вокруг виртуальных связей. Сопостав-

ление данных для ПАЭ и ПИ показывает, что в процессе полициклизации происходит увеличение невозмущенных размеров макромолекулярного клубка, так как макромолекула становится более жесткой: у ПИ сегмент Куна вдвое больше, чем у ПАЭ (табл. 3). Изменение гидродинамических и конформационных параметров макромолекул в процессе полициклизации является следствием изменения стереохимического строения звена, длины

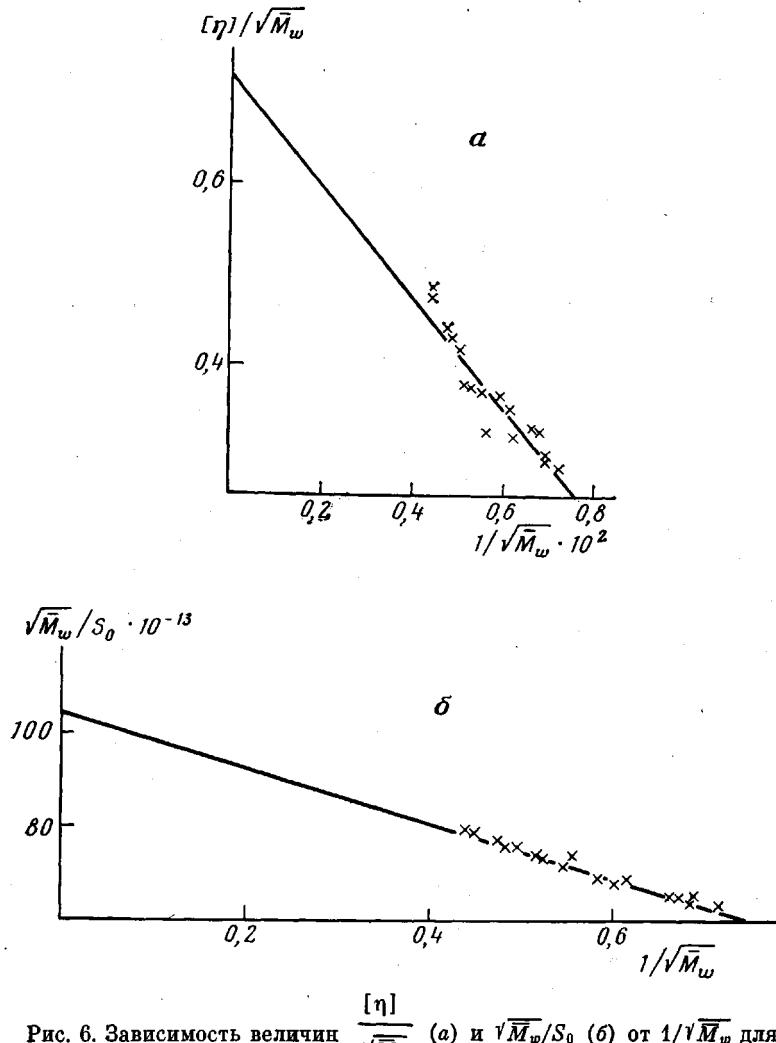


Рис. 6. Зависимость величин $\frac{[\eta]}{\sqrt{M_w}}$ (а) и $\sqrt{M_w}/S_0 \cdot 10^{-13}$ (б) от $1/\sqrt{M_w}$ для ПИ

и числа виртуальных связей и углов между ними. Достаточно большая термодинамическая жесткость макромолекул ПИ по сравнению с ПАЭ обусловлена тем, что в результате замыкания имидных циклов образуется одна большая виртуальная связь ($18,2\text{ \AA}$) вместо пяти коротких виртуальных связей ($5,7$ и $4,3\text{ \AA}$). Полученные гидродинамические и конформационные характеристики позволяют нам заключить, что макромолекулы ПИ обладают достаточной термодинамической жесткостью по сравнению с макромолекулами ПАЭ и в исследованном диапазоне молекулярных масс образуют клубки, которые моделируются клубками, образуемыми цепями конечной длины.

В литературе нет работ, оценивающих термодинамическую гибкость ПАЭ, а выводы относительно термодинамической гибкости ПИ различны. В работах [18, 19] приведены значения невозмущенных размеров $(\bar{h}_0^2/M)^{1/2} = 1,22$ и $1,13 \text{ \AA}$ для ПИ на основе пиромеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира, т. е. для ПИ, скелетная часть которого весьма близка по строению к ПИ, исследованному в нашей работе. Рассчитанные нами по этим значениям длины A равны 36 и 31 \AA , что вызывает сомнение, так как эти величины значительно ниже теоретически возможных при полной свободе вращения вокруг виртуальных связей. В работе [20] доказано, что ПИ на основе 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида и 9,9-бис-(4-аминофенил)флуорена обладает значительной термодинамической гибкостью, приближающейся к гибкости алифатических полимеров ($A=20-21 \text{ \AA}$). Повышение термодинамической гибкости в данном случае обусловлено особенностю строения, так как в этом полимере длины виртуальных связей значительно меньше, чем в исследованном нами. Таким образом, сопоставляя данные для ПАЭ, ПИ и литературные данные, можно сделать вывод о том, что одним из факторов, обуславливающих величину сегмента Кунга, является длина виртуальной связи.

Авторы благодарят С. В. Виноградову и Я. С. Выгодского за предоставление образцов полимеров.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Д. Молодцова, Г. И. Тимофеева, С. А. Павлова, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A19, 346, 1977.
2. Е. Д. Молодцова, С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A16, 2183, 1974.
3. M. Kurata, H. Yamakawa, J. Chem. Phys., 29, 311, 1958.
4. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
5. J. M. G. Cowie, S. Bywater, Polymer, 6, 197, 1965.
6. B. R. Penfold, I. P. B. White, Acta crystallogr., 12, 13, 1959.
7. T. C. Tranter, Nature, 177, 37, 1956.
8. A. D. Williams, P. J. Flory, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1945, 1968.
9. W. Krigbaum, J. Polymer Sci., 28, 213, 1958.
10. R. Chiang, J. Polymer Sci., 36, 91, 1959.
11. P. Outer, C. Carr, B. Zimm, J. Chem. Phys., 18, 830, 1950.
12. W. Krigbaum, D. Carpenter, J. Phys. Chem., 59, 1166, 1955.
13. A. E. Tonelli, Polymer Preprints, 13, 1023, 1972.
14. C. S. Petersen, Acta chem. scand., 23, 2389, 1969.
15. R. Mason, Acta crystallogr., 14, 720, 1961.
16. J. G. Kirkwood, J. Riseman, J. Chem. Phys., 16, 565, 1948.
17. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
18. M. L. Wallach, Polymer Preprints, 8, 1170, 1967.
19. M. L. Wallach, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1995, 1969.
20. С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, Н. А. Чурочкина, Высокомолек. соед., A15, 2650, 1973.

COMPARATIVE STUDY OF THE HYDRODYNAMIC AND CONFORMATION CHARACTERISTICS OF POLYAMIDO-ESTER AND POLYIMIDE

*Timozeeva G. I., Molodtsova E. D., Ronova I. A.,
Pavlova S.-S. A.*

Summary

A study of the change of hydrodynamic and conformation parameters of macromolecules upon conversion of aromatic polyamido-ester to poly-(4',4''-diphenylene phthalide)pyrromellitimide has shown that during the polycyclization process the thermodynamic rigidity of macromolecules increases: the Kuhn segment increasing twice.