

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

1979

№ 3

УДК 541(64+24):543.954

О ВЛИЯНИИ ПРИРОДЫ АМИДНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИ-(4,4'-ОКСИДИФЕНИЛЕН)ПИРОМЕЛЛИТАМИДОКИСЛОТЫ

*Котон М. М., Каллистов О. В., Кудрявцев В. В.,
Склизкова В. П., Силинская И. Г.*

Измерены характеристические вязкости и средневесовые молекулярные массы (светорассеяние) непереосажденных образцов поли-(4,4'-оксидифенилен)пиromеллитамидокислоты в растворителях амидного типа. На основе этих данных рассчитаны параметры соотношения Марка-Куна-Хаувиника. Проведена сравнительная оценка термодинамического качества использованных растворителей и отмечена его взаимосвязь с величинами молекулярных масс синтезированных образцов. Значение невозмущенных размеров макромолекуларного клубка во всех растворителях составляет $1,1 \pm 0,1$ Å, а величина сегмента Куна — 30 ± 5 Å.

Поли-(4,4'-оксидифенилен)пиromеллитамидокислота (полиамидокислота) привлекает внимание исследователей как полупродукт в производстве полииамида. Известно, что на величину молекулярной массы полиамидокислоты влияют различные факторы поликонденсационного процесса, причем наименее изученным из них является природа растворителя [1]. В связи с этим в настоящей работе методами светорассеяния и вискозиметрии исследовано влияние природы наиболее часто применяемых при синтезе растворителей — ДМФ, ДМАА и N-метилпирролидона — на молекулярные характеристики образцов, получаемых по известной методике [1].

Растворители сушили кипячением над гидридом кальция и очищали перегонкой. Мономеры — пиromеллитовый диангидрид (т. пл. 286°) и 4,4'-диаминодифениловый эфир (т. пл. 190°) — очищали сублимацией в вакууме. Растворы полимера для измерения вязкости и светорассеяния готовили путем разбавления реакционных растворов соответствующим растворителем. Концентрацию контролировали по весу сухого остатка.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ измеряли в вискозиметре типа Оствальда. Измерения рассеяния света выполняли на приборе типа ФПС-2М модифицированной конструкции с целью проведения автоматической дозировки раствора в растворитель [2]. Инкремент показателя преломления $\Delta n/c$, необходимый для расчета молекулярных масс по данным рассеяния света, определяли на рефрактометре ИРФ-23 при длине волны 546 н.м.

Для растворов полиамидокислоты в ДМФ и ДМАА в области концентраций от 0,1 до 1,0 г/дл зависимости приведенной удельной вязкости η_{ud}/c от концентрации c оказались линейными для всех исследованных образцов. Такие же зависимости в метилпирролидоне имеют вид, типичный для полиэлектролитов (рис. 1), в связи с этим мы использовали 0,1 M растворы LiBr в метилпирролидоне. В этом случае зависимости η_{ud}/c оказались линейными, что позволило получить также надежные значения $[\eta]$ образцов.

При использовании солевого раствора метилпирролидона мы не проводили диализа, так как считали, что сравнительно умеренные эффекты перераспределения противоионов, изменяющие $\Delta n/c$ при диализе [3],

будут играть еще более слабую роль в случае применения нами способа измерения рассеяния света «от растворителя» [2].

Расчет молекулярных масс на основании измерений рассеяния света растворами проводили по обычной методике [4]. Асимметрии индикаторы рассеянного света не наблюдалось.

При определении молекулярных масс полиамидокислоты для расчета значений $(Hc/R_{90^\circ})_{c=0}$, где H – рефрактометрическая постоянная, $R_{90^\circ} = R_{90^\circ \text{ раствора}} - R_{90^\circ \text{ растворителя}}$ – соответствующее отношение Рэлея, используемое условие

$$\frac{\partial \frac{Hc}{R_{90^\circ}}}{\partial c} \Big|_{c=0} = 0, \quad \text{имеющее место в области начального участка зависимости интенсивности рассеянного света от концентрации.}$$

Это обстоятельство приводит к зависимостям рассеяния света, изображен-

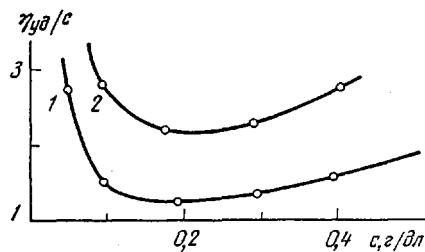


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $\eta_y\delta/c$ от c для образцов полиамидокислот в метилпирролидоне с $M=28\,000$ (1) и $45\,000$ (2)

Рис. 2. Зависимость Hc/R_{90° от c для образцов полиамидокислот с $M=135\,000$ (1), $72\,000$ (2) и $36\,000$ (3) в DMAA (1, 3) и метилпирролидоне (2)

ным на рис. 2 и рассмотренным в работе [5]. Для большинства образцов мы использовали значения Hc/R_{90° , полученные в области малых концентраций, где второй вириальный коэффициент $A_2=0$ (рис. 2). Значения A_2 рассчитывали в интервале концентраций, лежащих выше критической точки c_{kp} .

На основании полученных значений $[\eta]$ и M_w для образцов полиамидокислот в трех растворителях построены зависимости, представленные на рис. 3, а, из которых были рассчитаны параметры соотношения Марка – Куна – Хаувинка

$$[\eta] = 1,1 \cdot 10^{-4} M^{0.91} \text{ (для ДМФ)}$$

$$[\eta] = 1,7 \cdot 10^{-4} M^{0.82} \text{ (для } 0,1 M \text{ раствора LiBr в метилпирролидоне)}$$

$$[\eta] = 2,3 \cdot 10^{-4} M^{0.72} \text{ (для DMAA)}$$

Укажем, соотношения этого типа для случаев определения $[\eta]$ в ДМФ и DMAA приводятся в работах [6, 7] и [8, 9] соответственно. Приведение сравнительного анализа параметров этих соотношений в настоящее время нам представляется преждевременным.

Как видно из уравнений (1) – (3), значения показателя степени a больше 0,5. Это означает, что все использованные растворители являются термодинамически хорошими для полиамидокислоты.

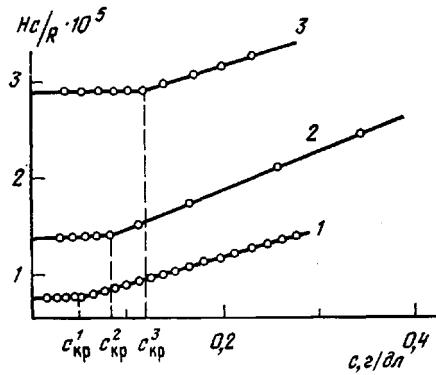


Рис. 2

Представление экспериментальных данных в координатах Штокмайера — Фиксмана [10] (рис. 3, б) позволило рассчитать величину K_θ , которая оказалась неизменной для всех использованных растворителей и равной $3,2 \cdot 10^{-3}$. Это означает, что невозмущенные размеры макромолекул полиамидокислоты не зависят от выбора растворителя.

Интерпретация понятия «исключенного объема», определяющего наклон зависимостей типа Штокмайера — Фиксмана, позволяет сделать вывод о том, что увеличение наклона для случаев, представленных на рис. 3, б, связано с возрастанием A_2 , т. е. с улучшением термодинамического качества растворителей. Непосредственное измерение A_2 и $[\eta]$ для

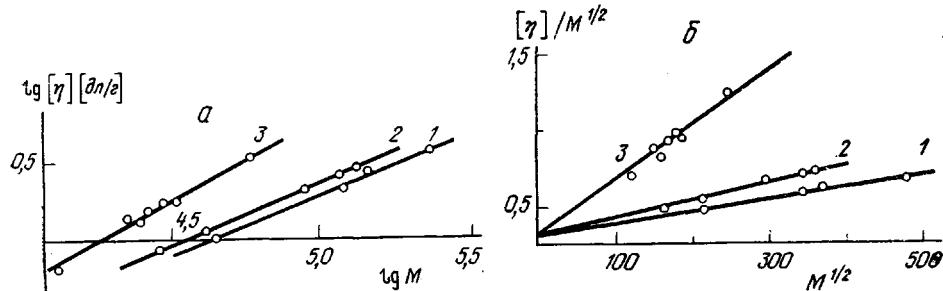


Рис. 3. Зависимости $\lg[\eta]$ от $\lg M_w$ (а) и $[\eta]/M^{1/2}$ от $M^{1/2}$ (б) для образцов полиамидокислоты в ДМАА (1), 0,1 М растворе LiBr в метилпирролидоне (2) и ДМФ (3)

образцов полиамидокислоты в разных растворителях указывает на изменение размеров макромолекулярного клубка, характеризуемых коэффициентом набухания α (таблица). Величина α , как и A_2 , возрастает при переходе от ДМАА к ДМФ.

Таким образом, из полученных нами значений A_2 , α и a следует, что амидные растворители можно отнести к термодинамически хорошим для полиамидокислоты. В то же время в рассматриваемом ряду ДМАА — метилпирролидон — ДМФ качество растворителей значительно улучшается.

Используя экспериментальное значение $K_\theta=3,2 \cdot 10^{-3}$, величину константы Флори $\Phi=2,66 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ [8, 9] и значение $(\bar{h}_\theta^2/M)^{1/2}=1,0$ Å при свободносочлененной цепи [11], мы определили параметр $(\bar{h}_\theta^2/M)^{1/2}=1,1 \pm 0,1$ Å и вычислили стерический фактор $\sigma=(\bar{h}_\theta^2/\bar{h}_{cb}^2)^{1/2}=1,1 \pm 0,1$.

Усредненные характеристики исследованных образцов полиамидокислот

Растворитель	α	$A_2 \cdot 10^4$, см ³ /г ² ·моль	Интервал $M_w \cdot 10^{-3}$
ДМАА 0,1 М раствор LiBr в метилпирролидоне ДМФ	1,2	10	36–230
	1,3	15	28–130
	1,6	25	14–60

По значениям параметра $(\bar{h}_\theta^2/M)^{1/2}$ была рассчитана величина сегмента Куна $A=\frac{M_0}{\lambda} \left(\frac{\bar{h}_\theta^2}{M} \right)$, где M_0 — молекулярная масса мономерного звена и λ — его проекция на направление выпрямленной *транс*-цепи. Для полиамидокислоты $\lambda=15,8$ Å [11] и $M_0=418$.

Для непереосажденных образцов мы получили величину сегмента Куна $A=30 \pm 5$ Å, в то время как из результатов работы [9] для переосажденных образцов полиамидокислоты следует несколько меньшее значение $A=21 \pm 5$ Å.

В таблице приведены интервалы M_w для образцов полиамидокислоты, полученных в сравнимых условиях поликонденсации, когда отличительным параметром был растворитель. Оценивая влияние природы растворителя на молекулярные массы полиамидокислоты, следует отметить, что их величины уменьшаются по мере улучшения термодинамического качества растворителя.

Полученные нами экспериментальные данные показывают, что при обсуждении влияния природы растворителя на ход реакции образования полиамидокислоты необходимо учитывать его термодинамическое качество.

Авторы благодарят В. Е. Эскина, И. А. Барановскую и Т. М. Бирштейн за внимание к работе и ценные замечания.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
14 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. *M. M. Котон, В. В. Кудрявцев, В. П. Склизкова, М. И. Бессонов, В. Е. Смирнова, Б. Г. Беленький, В. И. Колегов, Ж. прикл. химии, 49, 387, 1976.*
2. *О. В. Каллистов, Заводск. лаб., 38, 711, 1972.*
3. *H. Vink, G. Dahlström, Makromolek. Chem., 109, 249, 1967.*
4. *В. Е. Эскин, Рассеяние света растворами полимеров, «Наука», 1973.*
5. *В. Е. Эскин, И. А. Барановская, Высокомолек. соед., A19, 533, 1977.*
6. *П. П. Нефедов, М. А. Лазарева, Б. Г. Беленький, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 220, 389, 1975.*
7. *Б. Г. Беленький, В. И. Колегов, П. П. Нефедов, М. А. Александрова, В. Б. Мелас, Высокомолек. соед., A19, 907, 1977.*
8. *M. L. Wallach, J. Polymer Sci., 5, A-2, 653, 1967.*
9. *В. Е. Эскин, И. А. Барановская, М. М. Котон, В. В. Кудрявцев, В. П. Склизкова, Высокомолек. соед., A18, 2362, 1976.*
10. *W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C 1, 137, 1963.*
11. *Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., A19, 54, 1977.*

ON THE EFFECT OF THE NATURE OF AMIDE SOLVENT ON THE MOLECULAR CHARACTERISTICS OF POLY-(4,4'-OXYDIPHENYLENE)PYROMELLITAMIDOACID

*Koton M. M., Kallistov O. V., Kudryavtsev V. V.,
Sklizkova V. P., Silinskaya I. G.*

Summary

The characteristic viscosities and average weighted molecular masses (light scattering) of the nonreprecipitated samples of poly-(4,4'-oxydiphenylene)pyromellitamidoacid have been measured in the solvents of the amide type. The Mark - Kuhn - Huggins relation parameters are calculated on the basis of these data. The comparative estimation of thermodynamical quality of the solvents used is carried out and its interrelation with the values of molecular masses of the samples synthesized is noted. The value of the unperturbed dimensions of macromolecular clew in all solvents consists of 1.1- 0.1 Å, and the Kuhn segment value - 30±5 Å.
