

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1979

УДК 541.64:539.199:532.77

### ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ И КОНФОРМАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИАМИДОИМИДОВ В РАСТВОРЕ

Тарасова Г. В., Погоцкий А. Е., Гармонова Т. И.,  
Галенко В. С., Черкасов А. Н., Котон М. М.,  
Гусинская В. А., Батракова Т. В., Ромашкова К. А.

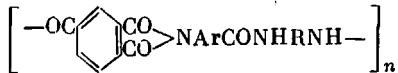
Методами диффузии, седиментации, вязкости и двойного лучепреломления в растворе проведено исследование образцов полиамидоимидов, полученных на основе имидодихлорангидрида. Показано, что образцы характеризуются узкими молекулярно-массовыми распределениями ( $M_z/M_w=1,1-1,3$ ). Сегмент Куна состоит из 2,5 мономерных звеньев, анизотропия мономерного звена ( $a_{\parallel}-a_{\perp}=250 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ ).

Среди термостойких полимеров большой интерес представляют ароматические полиамидоимиды. Интерес к этим полимерам вызван главным образом тем, что они обладают хорошими физико-механическими свойствами, достаточно высокой термостабильностью ( $400^\circ$ ) и в отличие от полииimidов растворимы в амидных растворителях, что облегчает переработку их в изделия.

Полиамидоимиды широко используются в различных отраслях промышленности в качестве электроизоляционных лаков, пленок, защитных покрытий, компаундов, адгезивов, слоистых пластиков и успешно конкурируют как с полиамидами, так и с полииimidами.

Целью настоящей работы явилось изучение свойств полиамидоимидов, полученных одностадийным методом на основе имидосодержащих мономеров.

В качестве образцов использовали полиамидоимид типа



с приведенной вязкостью  $\eta_{\text{пр}}$  от 0,8 до 4,5, синтезированный по методике [1]. Образцы в виде 15%-ных растворов в N-метилпирролидоне исследовали методами диффузии, седиментации и вязкости (в N-метилпирролидоне и ДМФ). Все измерения проводили при  $25^\circ$ .

Вязкость растворов измеряли на автоматическом вискозиметре «Вескан» типа Уббелоде при градиенте скорости  $g \approx 1000 \text{ сек}^{-1}$ \*. Значения характеристических вязкостей и постоянных Хаггинса  $k'$  приведены в таблице. Постоянные Хаггинса определяли из уравнения

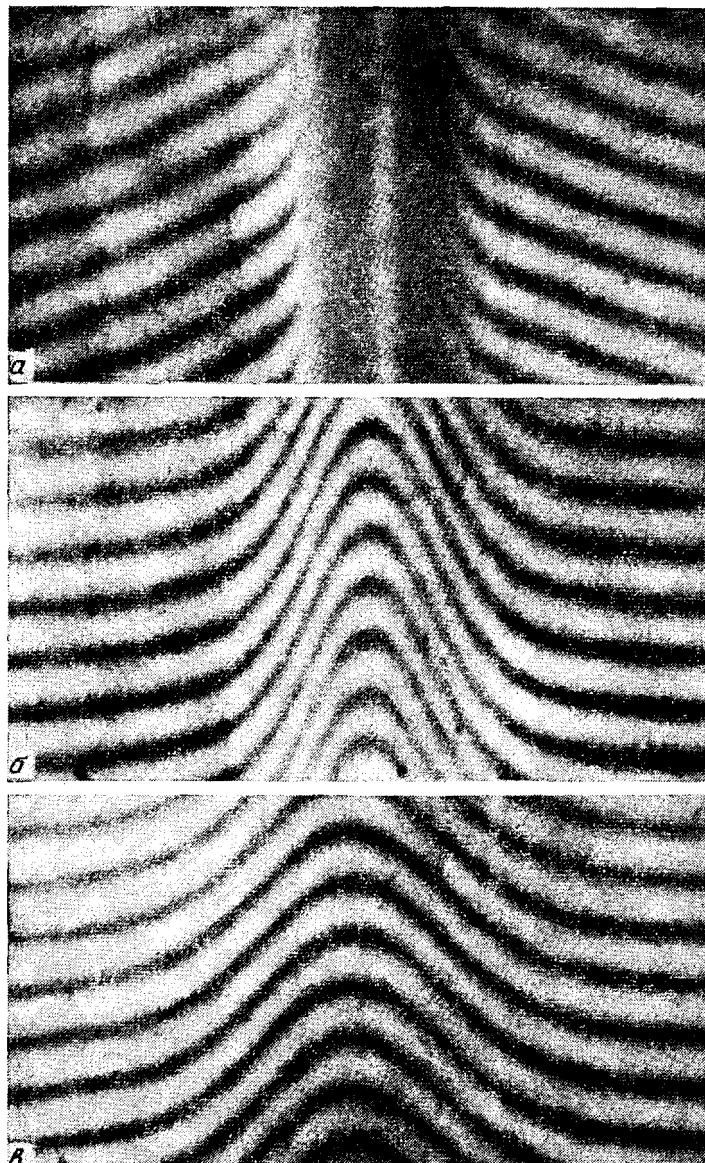
$$\frac{\eta_{\text{уд}}}{c} = [\eta] + k'c + \dots, \quad (1)$$

где  $c$  — концентрация.

Коэффициенты диффузии  $D$  растворов определяли на поляризационном диффузометре Цветкова [2] при концентрациях 0,02–0,03%. Обработку интерференционных кривых проводили по методу площадей и максимальных ординат.

\* Вязкости образцов полиамидоимидов были измерены В. В. Алексеевой.

При измерении коэффициентов диффузии образцов полиамидоимидов в ДМФ растворы готовили из исходных 15%-ных растворов в N-метилпирролидоне. Поэтому в процессе диффузии наряду с диффузий молекул полиамидоимидов наблюдали диффузию небольшого количества оставшегося N-метилпирролидона. Так, на рис. 1



Фиг. 1. Кривые распределения градиента концентрации по высоте кюветы, полученные в процессе диффузии растворов полиамидоимида в ДМФ в разные моменты времени от начала опыта: 1 - 45, 2 - 465, 3 - 1185 мин.

приведены типичные диффузионные кривые, полученные для 0,03%-ного раствора в ДМФ. Видно, что они имеют характерные «крылья» (рис. 1, а), обусловленные диффузией низкомолекулярной примеси [3]. Расчет коэффициентов диффузии проводили после прохождения диффузии N-метилпирролидона (рис. 1, б, в), когда она не вносила погрешностей в определение  $D$ .

Измерение зависимости  $D$  от концентрации для наиболее высокомолекулярного образца полимера показало отсутствие концентрационной зависимости, что позволило использовать коэффициенты диффузии при  $c \approx 0,02-0,03\%$  как значения, соответствующие предельному разбавлению ( $D_0$  в таблице).

Коэффициенты седиментации  $S$  определяли на аналитической ультрацентрифуге Spinco e (Бекман, США) при скоростях вращения ротора  $(52-68) \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1}$ . Значения  $S$  рассчитывали по максимумам седиментационных кривых. Для наиболее высокомолекулярных образцов ( $M=181 \cdot 10^3$  и  $142 \cdot 10^3$ ) были исследованы концентрационные зависимости коэффициента седиментации и определен параметр  $\gamma$  уравнения (2)

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_0} (1 + \gamma [\eta] c + \dots), \quad (2)$$

где  $S_0$  — константа седиментации при условиях предельного разбавления.

Учет концентрационной зависимости при определении констант седиментации для других образцов полиамидоимидов проводили по уравнению (2). Значения  $S_0$  приведены в таблице.

Полидисперсность фракций полимера определяли по значениям дисперсий седиментационных кривых  $\Delta$ . Так, известно, что зависимость  $\Delta$  от времени седиментации  $t$  описывается выражением [2]

$$\Delta^2 = 2Dt + \omega^4 x^2 \bar{\sigma}_s^2 t^2, \quad (3)$$

где  $\omega$  — угловая скорость вращения ротора,  $x$  — расстояния от центра вращения до максимума кривой,  $\bar{\sigma}_s$  — дисперсия, обусловленная полидисперсностью образца.

На рис. 2 приведен график зависимостей отношения  $\Delta^2/t$  от  $t$ . По наклонам прямых определены дисперсии  $\bar{\sigma}_s$ .

Как следует из формулы (3), отрезки на оси ординат, отсекаемые прямыми  $\Delta^2/t$ , должны быть равны удвоенным коэффициентам диффузии. Для сравнения на рис. 2

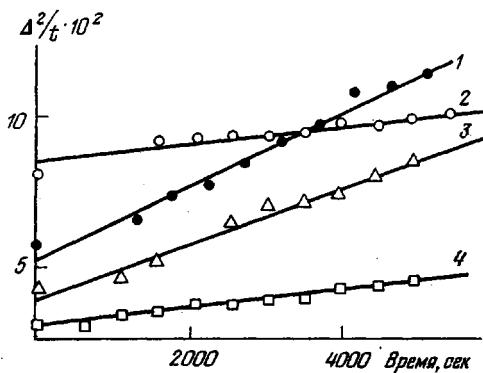


Рис. 2. Зависимость дисперсии седиментационных кривых от времени седиментации для образцов 7 (1), 8 (2), 4 (3) и 2 (4)

#### Основные характеристики исследованных образцов полиамидоимидов

Образец, №	$[\eta] \cdot 10^{-2}$ в ДМФ, $\text{см}^3/\text{г}$	$k' / (\text{ДМФ})$	$[\eta] \cdot 10^{-2}$ в N-метилпирролидоне, $\text{см}^3/\text{г}$	$k' (\text{N-метилпирролидон})$	$D_0 \cdot 10^3$	$S_0 \cdot 10^3$	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$	$M_z/M_w$	$A_0 \cdot 10^{10}$	$\Delta \tau \cdot 10^{-10}$
1	2,5	0,72	3,0	0,60	1,5	3,1	181	1,11	3,4	—
2	2,2	0,68	2,5	0,88	1,6	2,6	142	1,03	3,2	—
3	1,9	0,69	2,2	0,60	2,2	2,3	91	1,33	3,6	—
4	1,8	0,57	1,9	0,66	1,7	2,0	103	1,30	2,9	68
5	—	—	1,5	0,89	—	—	—	—	—	—
6	—	—	0,9	0,89	—	—	—	—	—	—
7	1,0	0,73	1,2	0,64	2,9	1,7	51	1,15	3,3	68
8	0,7	0,02	1,1	0,66	3,0	1,6	45	1,33	2,8	—
9	0,5	1,60	0,7	1,22	3,8	1,3	31	1,11	2,5	—
Среднее 3,1										

нанесены значения  $2D$  образцов, определенные с помощью поляризационного диффузометра. Таким образом, как видно из графика, значения коэффициентов диффузии, измеренные двумя независимыми методами, хорошо совпадают друг с другом. Это указывает на отсутствие искажения формы седиментационных кривых, обусловленного концентрационными эффектами [4].

Полидисперсность образцов характеризовали параметром неоднородности  $M_z/M_w$ , связанным со значением  $\bar{\sigma}_s$  соотношением [5]

$$\frac{M_z}{M_w} = 1 + \frac{1}{(1-b)^2} \left( \frac{\bar{\sigma}_s}{S} \right)^2, \quad (4)$$

где  $M_z$  и  $M_w$  – средняя и средневесовая молекулярные массы соответственно,  $b$  – показатель степени в уравнении (6).

Полученные значения отношения  $M_z/M_w$  (таблица) лежат в интервале 1,1–1,3, что соответствует полидисперсности чрезвычайно узких полимерных фракций. Такое узкое ММР обусловлено, по-видимому, использованием для синтеза полиамидоимида имидосодержащего мономера, что исключает протекание побочных процессов.

Молекулярные массы исследованных образцов были определены по формуле Сведберга [2]

$$M_{SD} = \frac{RT}{1-\bar{v}\rho} \frac{S_0}{D_0}, \quad (5)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $\rho$  – плотность растворителя;  $\bar{v}$  – парциальный удельный объем, равный  $0,76 \text{ см}^3/\text{г}$ . Полученные значения  $M_{SD}$  приведены в таблице.

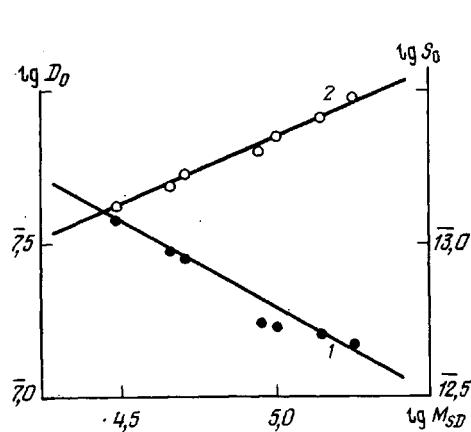


Рис. 3

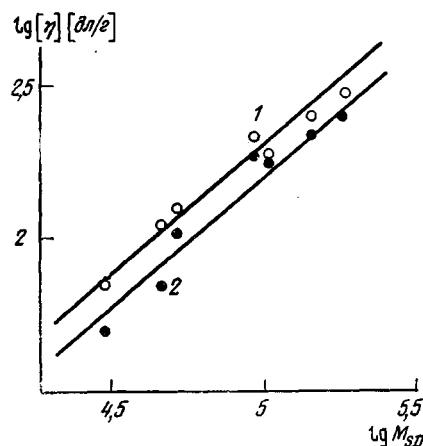


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость  $D_0$  (1) и  $S_0$  (2) от  $M_{SD}$  для растворов полиамидоимида в ДМФ  
Рис. 4. Зависимость характеристических вязкостей растворов полиамидоимида в  
ДМФ (1) и в N-метилпирролидоне (2) от молекулярной массы  $M_{SD}$

Оптическую анизотропию молекул исследованного полимера определяли методом дипольического двойного лучепреломления. Измерения проводили в приборе с длинной ротора  $l=30 \text{ мм}$  и зазором  $0,3 \text{ мм}$  на визуальной стандартной установке [2].

Для образцов с молекулярными массами  $103 \cdot 10^3$  и  $51,3 \cdot 10^3$  в растворах N-метилпирролидона величина приведенного двойного лучепреломления  $\Delta n/\Delta t$  ( $\Delta t$  – напряжение сдвига в растворе конечной концентрации;  $\Delta n$  – двойное лучепреломление) равнялась  $68 \cdot 10^{10}$  (таблица).

Как следует из данных таблицы, образцы полиамидоимида со значениями молекулярных масс в интервале  $(30-180) \cdot 10^3$  характеризуются чрезвычайно узкими ММР. Это дало нам основание рассматривать исследованные образцы как фракции полимер-гомологического ряда. Справедливость такого рассмотрения подтверждается тем обстоятельством, что между значениями  $D_0$ ,  $S_0$ ,  $[\eta]$  и  $M_{SD}$  выполняются соотношения типа Марка – Куна – Хаувинка.

Так, на рис. 3 в двойном логарифмическом масштабе приведены зависимости коэффициентов диффузии и констант седиментации от молекулярной массы, которые описываются выражениями

$$D_0 = 1,12 \cdot 10^{-4} M_{SD}^{-0,55} \quad (6)$$

$$S_0 = 1,78 \cdot 10^{-15} M_{SD}^{-0,45}$$

На рис. 4 представлены зависимости характеристических вязкостей растворов полиамидоимида в ДМФ и N-метилпирролидоне от  $M_{SD}$  (масштаб

двойной логарифмический). Как видно из рис. 4, здесь также выполняются соотношения типа Марка — Куна — Хаувинка, которые можно записать в виде

$$\begin{aligned} [\eta] &= 0,814 \cdot 10^{-2} M_{SD}^{0.86} \text{ (в ДМФ)} \\ [\eta] &= 1,06 \cdot 10^{-2} M_{SD}^{0.86} \text{ (в N-метилпирролидоне)} \end{aligned} \quad (7)$$

Высокие значения показателей степени в уравнениях (6) и (7) могут, в принципе, отражать повышенную жесткость макромолекул полиамидоимида, а также и термодинамическую неидеальность растворов в ДМФ и N-метилпирролидоне. Поэтому для определения равновесной жесткости молекул полиамидоимида использовали как теории, разработанные для пер-

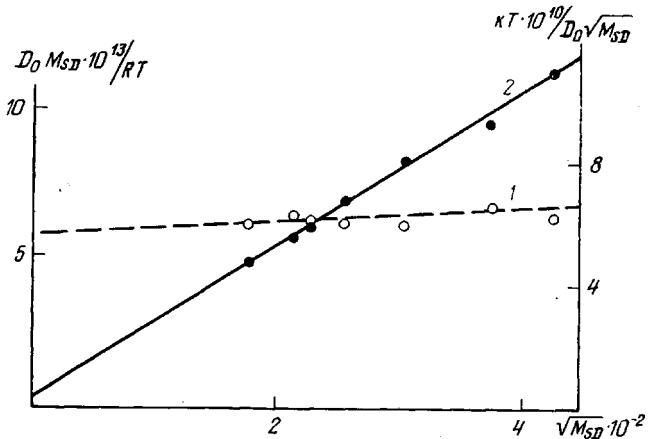


Рис. 5. Зависимость  $D_0 M_{SD} / RT$  (1) и  $kT / D_0 M_{SD}^{1/2}$  (2) от  $M_{SD}^{1/2}$  для растворов полиамидоимида в ДМФ

системных полимерных цепей и учитывающие фактор протекаемости молекул [6], так и теории, позволяющие получать невозмущенные размеры цепей с учетом влияния объемных эффектов [7].

На рис. 5 представлена зависимость  $D_0 M_{SD} / RT$  от  $M_{SD}^{1/2}$  для растворов полиамидоимида в ДМФ.

Согласно теории поступательного трения полужестких макромолекул [6], эта зависимость описывается уравнением

$$\frac{D_0 M_{SD}}{RT} = \frac{1,843}{3\pi\eta_0 N_A} \left( \frac{M_0}{\lambda A_m} \right)^{1/2} M^{1/2} + (3\pi\eta_0 N_A)^{-1} \frac{M_0}{\lambda} \left[ \ln \frac{A_m}{d} - 1,43 \right], \quad (8)$$

где  $M_0$  — молекулярная масса мономерного звена;  $\lambda$  — проекция длины мономерного звена на направлении основной цепи;  $d$  — эффективный диаметр полимерной цепи;  $\eta_0$  — вязкость растворителя;  $N_A$  — число Авогадро и  $A_m$  — статистический сегмент Куна.

Использование уравнения (8) позволяет определить равновесную жесткость полимерных цепей, характеризуемую длиной сегмента Куна.

Согласно теории Кови — Байутера [7], учитывающей неидеальность растворов, величину сегмента Куна можно найти по отрезку на оси ординат, отсекаемому прямой

$$\frac{kT}{D_0 M_{SD}^{1/2}} = P\eta_0 \left( \frac{A_m \lambda}{M_0} \right)^{1/2} + 0,201\eta_0 PB(A_m)^{-2} M_{SD}^{1/2}, \quad (9)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана;  $P$  — гидродинамическая постоянная, равная 5,2, и  $B$  — эффективный исключенный объем.

Зависимость  $kT / D_0 M_{SD}^{1/2}$  от  $M_{SD}^{1/2}$  также приведена на рис. 5.

Как видно из уравнений (8) и (9), для определения длины сегмента Куна необходимо знать величину проекции мономерного звена на направление максимальной вытянутости цепи  $\lambda$ .

Определение  $\lambda$  было сделано, исходя из строения молекулярной цепочки, изображенной на рис. 6.

Пренебрегая различием валентных углов при атомах С и N амидных группировок, получаем, что молекулярная цепь представляет собой чередование двух жестких прямолинейных фрагментов ( $l_1$  и  $l_2$ ), соединенных друг с другом под углами  $\theta_1=120^\circ$  и  $\theta_2=150^\circ$  попаременно. Согласно известным из рентгенографии размерам фталимидной и фталамидной групп, а также известной длине связи С—О, получаем  $l_1=15,46 \text{ \AA}$  и  $l_2=9,24 \text{ \AA}$ .

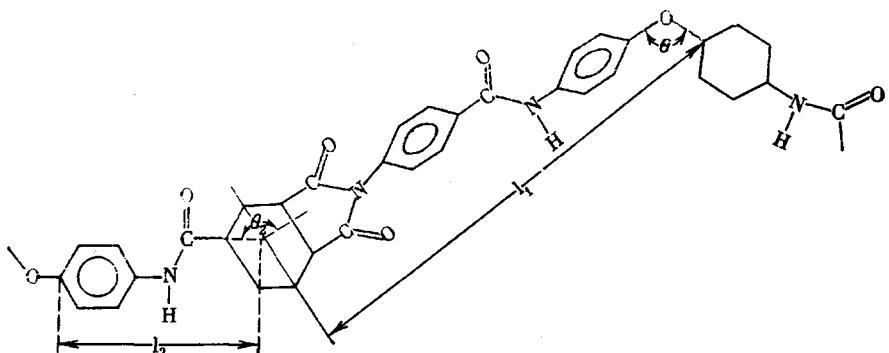


Рис. 6. Схематическое изображение молекулярной цепи полиамилоимида

Величина  $\lambda$ , рассчитанная по формуле  $\lambda = \frac{1}{2}(l_1+l_2) \left( \sin \frac{\theta_1}{2} + \sin \frac{\theta_2}{2} \right)$ ,

равна 22,15 Å.

Длина сегмента Куна, определенная из уравнения (8), составила 50 Å, а из уравнения (9) — 43 Å, что соответствует значениям  $A_m$ , характерным для полужестких макромолекул.

Полученные по разным теориям значения длины сегментов Куна относительно хорошо согласуются между собой. Такое согласование связано, по-видимому, с малой чувствительностью постоянной  $P$  к объемным эффектам. Однако постоянная  $P$  в достаточной мере зависит от жесткости цепи и в случае полужестких молекул  $P < P_0 = 5,2$  [8]. Это обстоятельство приводит к заниженным значениям  $A$  при использовании теории Кови – Байутера. Отсюда следует, что более достоверным является значение  $A_m = 50 \text{ \AA}$ , полученное по теории поступательного трения для полужестких цепей.

Этому значению длины сегмента, характерному, как уже отмечалось, для полужестких молекул, соответствует число мономеров в сегменте  $S = \frac{A_m}{\lambda} \approx 2$ , что обычно наблюдается для предельно гибких полимерных цепей.

пей. Такая высокая гибкость, очевидно, связана с независимыми и мало заторможенными вращениями эффективных длинных связей цепи вокруг атомов кислорода, что согласуется с теоретическими расчетами работы [9] и прямыми экспериментальными исследованиями [10, 11].

и другими экспериментальными исследованиями [10, 11]. Однако величина удельного двойного лучепреломления изученного полимера существенно превышает значения  $[\Delta n]/[\eta]$ , наблюдавшиеся для обычных линейных полимеров.

При расчете оптической анизотропии использовали модель гауссова клубка, поскольку значения приведенного двойного лучепреломления для

образцов с молекулярными массами  $51,3 \cdot 10^3$  и  $103 \cdot 10^3$  совпадали (таблица). Оптическая анизотропия сегмента  $\alpha_1 - \alpha_2$  была определена по формуле Куна [2]. Величина  $\alpha_1 - \alpha_2$  представляет собой сумму собственной сегментной анизотропии плюс анизотропия микроформы (показатель преломления полимера отличен от показателя преломления растворителя). Учет последней на основании имеющихся в теории формул приводит к значению собственной сегментной анизотропии  $(\alpha_1 - \alpha_2)_e$ , равному  $630 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ .

Величина анизотропии мономерного звена

$$(a_{\parallel} - a_{\perp}) = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)_e}{s} = \frac{630 \cdot 10^{-25}}{2,5} = 250 \cdot 10^{-25}$$

Мономерное звено содержит четыре бензольных кольца (или четыре фталамидные группы), следовательно, средняя анизотропия, вносимая одним кольцом, равна  $60 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ .

Это значение согласуется с анизотропией мономерного звена полибензамида [10].

Авторы благодарны С. Я. Френкель за участие в обсуждении результатов.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
14 II 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Гусинская, М. М. Котон, Т. В. Батракова, К. А. Ромашкова, Высокомолек. соед., A18, 2681, 1976.
2. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, В кн. Структура макромолекул в растворе, «Наука», 1964.
3. С. И. Клемин, В. Н. Цветков, А. Н. Черкасов, Высокомолек. соед., A9, 1433, 1967.
4. П. Н. Лавренко, А. А. Горбунов, Э. У. Уринов. Высокомолек. соед. A18, 244, 1976.
5. G. Schulz, F. Blaschke, J. prakt. Chem., 158, 130, 1941.
6. J. Hearst, W. Stockmayer, J. Chem. Phys., 37, 1425, 1962.
7. G. Cowie, A. Wywater, Polymer, 6, 197, 1965.
8. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Высокомолек. соед., 3, 1863, 1961.
9. Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., A19, 54, 1977.
10. В. Н. Цветков, Г. И. Кудрявцев, Е. И. Рюмцев, В. Я. Николаев, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Докл. АН СССР, 224, 398, 1975.
11. Н. А. Глухов, Т. И. Гармонова, В. С. Сказка, С. В. Бушин, М. Г. Биговская, Л. М. Щербакова, Высокомолек. соед., B17, 579, 1975.

---

#### THE STUDY OF THE HYDRODYNAMIC AND CONFORMATIONAL CHARACTERISTICS OF POLYAMIDOIMIDE MACROMOLECULES IN SOLUTION

*Tarasova G. V., Polotsky A. E., Garmonova T. I., Galenko V. S.,  
Cherkasov A. N., Koton M. M., Gusinskaya V. A., Batrakova T. V.,  
Romashkova K. A.*

#### Summary

The study of polyamidoimide samples obtained on the basis of imidodichloroanhydride has been carried out using the methods of diffusion, sedimentation, viscosity and birefringency in solution. It is shown that the samples are characterized by narrow mass-molecular distribution ( $M_z/M_w = 1.1 - 1.3$ ). The Kuhn segment consists of 2.5 monomeric units, the monomeric unit anisotropy is  $(a_{\parallel} - a_{\perp}) = 250 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$ .