

Приведенные выше результаты показывают, что даже при сравнительно неглубоких степенях бромирования превращение диеновых макромолекул сопровождается значительным повышением жесткости макромолекулярных цепей, при этом для растворов бромированного каучука существенно (по сравнению с исходным полихлоропреном) падает термодинамическое средство полимер — растворитель.

Научно-производственное объединение «Наирит»

Поступила в редакцию
3 V 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Х. Симонян, А. В. Геворкян, К. А. Торосян, А. Ш. Сафаров, Арм. хим. ж., 26, 1040, 1973.
2. А. В. Геворкян, Л. Х. Симонян, К. А. Торосян, А. Ш. Сафаров, Высокомолек. соед., А16, 385, 1974.
3. К. А. Торосян, Л. Х. Симонян, Э. С. Восканян, Г. М. Мкрян, А. В. Геворкян, Уч. записки Ереванского госуниверситета, 1976, вып. 2, стр. 70.
4. Б. А. Догадкин, Химия эластомеров, «Химия», 1972.
5. Брит. пат. 930762, 1963; Chem. Abstrs., 60, 3199, 1964. Яп. пат. 4842475, 1973; РЖХим, 1974, 18С398.
6. Брит. пат. 1194883, 1970; Chem. Abstrs., 76, 75879, 1972.
7. Э. С. Восканян, Н. К. Мелконян, С. М. Гаспарян, Н. Г. Карапетян, Арм. хим. ж., 30, 349, 1977.
8. И. Я. Поддубный, А. В. Подалинский, Заводск. лаб., 33, 1398, 1967.
9. W. Stokmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., С 1, 137, 1963.
10. Н. Markovitz, J. Chem. Phys., 20, 868, 1952.
11. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 19, 245, 1966.
12. А. В. Геворкян, Изв. АН АрмССР, Физика, I, 157, 1966.
13. А. В. Геворкян, Кандидатская диссертация, Ереванский госуниверситет, 1966.

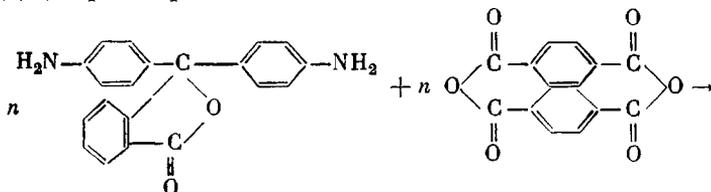
УДК 541(64+24)

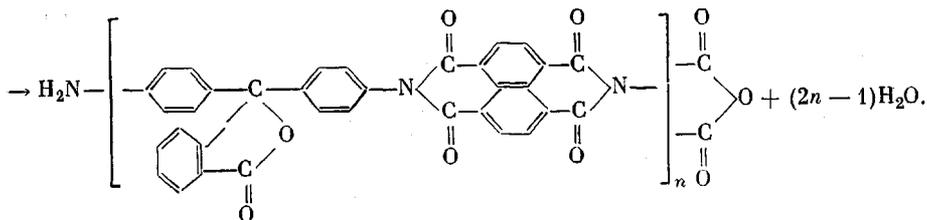
МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КАРДОВОГО ПОЛИНАФТОИЛЕНИМИДА

Выгодский Я. С., Молодцова Е. Д., Виноградова С. В., Тимофеева Г. И., Павлова С.-С. А., Кориак В. В.

Перспективным методом синтеза растворимых полиимидов является полициклоконденсация диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов в растворе, осуществляемая при высокой температуре в одну стадию [1]. Большой интерес представляет исследование ММР полимеров, синтезированных методом высокотемпературной полициклоконденсации, так как оно отражает весь комплекс сложных закономерностей процесса и позволяет получить ценную информацию о механизме образования и превращения макромолекул при синтезе. К сожалению, в литературе встречается мало данных о ММР полиимидов вообще и синтезированных указанным методом в частности.

Цель нашей работы заключалась в исследовании ММР растворимого полиимида (ПИ) с шестичленными нафтоиленимидными циклами, полученного полициклоконденсацией 3,3-бис-(4'-аминофенил)фталида (анилинфталейна (АФ)) и диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты (ДА) в растворителе.





Исследуемый ПИ обладает очень высокой термостойкостью и прекрасными физико-механическими свойствами [2].

Синтез ПИ проводили при эквимольном соотношении АФ и ДА в растворителе в присутствии катализатора бензойной кислоты при температуре 210°, в токе аргона [2]. Чтобы предотвратить потери низкомолекулярной части ПИ в процессе его выделения, осадитель, в который выливали реакционную массу, упаривали на роторном испарителе; выделенный таким образом полимер объединяли с основным и переосадили. Такую процедуру постоянно применяли при исследовании данного ПИ. Выход полимера составил ~100%. В процессе исследования полиимида использовали методы фракционирования, вискозиметрии и седиментационного анализа. Все растворители очищали перегонкой в вакууме. N-метил-2-пирролидон (МП) дважды перегоняли в вакууме. Очищенные растворители имели константы, соответствующие литературным данным. Измерения вязкостей и опыты на ультрацентрифуге 3170-В (Венгрия) осуществляли в МП при 25°.

Было установлено, что исследуемый ПИ устойчив в используемых растворителях при комнатной температуре. При хранении в течение 45 дней 0,4%-ного раствора полиимида в МП его $\eta_{отн} = 1,32$ не изменилась. При хранении в течение 40 дней 0,5%-ного раствора данного ПИ в смеси фенол : тетрахлорэтан (ТХЭ) в соотношении 1 : 2 (по весу) его $\eta_{отн} = 1,81$ также не изменилась.

Для двух образцов ПИ с $[\eta] = 0,25$ и $0,17$ дл/г в МП были определены \bar{M}_z и \bar{M}_w методом седиментационного равновесия. Кроме того, для первого из них была определена \bar{M}_w методом приближения к равновесию. При расчете \bar{M}_z и \bar{M}_w использовали методики, описанные нами ранее [3]. Все расчеты выполняли по методу наименьших квадратов. Образец с $[\eta] = 0,25$ дл/г и $\bar{M}_w = 24300$ был расфракционирован методом добавления осадителя и понижения температуры на несколько больших фракций в системе (фенол - ТХЭ (1 : 2)) - октан. Затем каждую фракцию рефракционировали на более узкие фракции в этой же системе и в системе МП - гептан при различных температурных режимах. Было получено 25 фракций 0,2-0,3 г каждая. Для каждой фракции была определена $[\eta]$ в МП, а для серии фракций с различными $[\eta]$ были определены \bar{M}_w методом приближения к равновесию. Все опыты по определению \bar{M}_w фракций проводили при одинаковой скорости вращения ротора 28 000 об/мин, чтобы влияние гидродинамического сжатия на концентрационную зависимость \bar{M}_w было одинаковым. $[\eta]$ фракций полиимида в МП изменялись от 0,145 до 0,59 дл/г, а \bar{M}_w от 10 700 до 46 700 (таблица). Вторые вириальные коэффициенты A_2 в МП, соответствующие указанным \bar{M}_w , достаточно большие (таблица), следовательно, МП является хорошим растворителем для данного ПИ. Парциальный удельный объем данного ПИ и плотность МП, измеренные пикнометрически, соответственно равны $0,701$ см³/г и $1,030$ г/см³.

Результаты фракционирования ПИ

| Фракция, № | $\sum w_i + 1 / \bar{w}_i + 1$ | $[\eta]$ в МП при 25°, дл/г | $\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$ | $A_2 \cdot 10^4, \text{см}^3 \cdot \text{моль} / \text{г}^2$ | Фракция, № | $\sum w_i + 1 / \bar{w}_i + 1$ | $[\eta]$ в МП при 25°, дл/г | $\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$ | $A_2 \cdot 10^4, \text{см}^3 \cdot \text{моль} / \text{г}^2$ |
|------------|--------------------------------|-----------------------------|---------------------------|--|------------|--------------------------------|-----------------------------|---------------------------|--|
| 1 | 0,0131 | 0,14 [5] | | | 14 | 0,5124 | 0,33 | 26 | 23,6 |
| 2 | 0,0369 | 0,15 | | | 15 | 0,5577 | 0,36 | | |
| 3 | 0,0726 | 0,15 [5] | 10 | 68,0 | 16 | 0,5844 | 0,39 [5] | 30 | |
| 4 | 0,1083 | 0,16 | | | 17 | 0,6217 | 0,43 | | |
| 5 | 0,1410 | 0,18 | 12 | 33,7 | 18 | 0,6756 | 0,45 | 34 | |
| 6 | 0,1867 | 0,19 [5] | 13 | 29,5 | 19 | 0,7330 | 0,45 [5] | | |
| 7 | 0,2191 | 0,21 | | | 20 | 0,7906 | 0,48 [5] | | |
| 8 | 0,2503 | 0,21 [5] | | | 21 | 0,8427 | 0,49 | | |
| 9 | 0,2833 | 0,24 | | | 22 | 0,8939 | 0,53 [5] | 42 | 22,7 |
| 10 | 0,3252 | 0,24 [5] | | | 23 | 0,9248 | 0,54 | | |
| 11 | 0,3748 | 0,25 | 19 | 25,0 | 24 | 0,9491 | 0,55 | | |
| 12 | 0,4195 | 0,27 [5] | | | 25 | 0,9846 | 0,59 | 46 | 19,6 |
| 13 | 0,4647 | 0,30 | 23 | 24,0 | | | | | |

Зависимость $[\eta] - \bar{M}_w$ для исследуемого ПИ в интервале $\bar{M}_w = 10\,000 - 46\,000$ (рис. 1) линейна и описывается уравнением

$$[\eta] = 4,91 \cdot 10^{-5} \bar{M}_w^{0,87}.$$

Достаточно большое значение показателя степени a в уравнении Марка — Хаувинка свидетельствует о том, что в исследованном диапазоне молекулярных масс макромолекулы данного ПИ не образуют непроницаемые клубки. Это обусловлено достаточно большой термодинамической жесткостью данного ПИ (длина сегмента Куна $A_{св}$, рассчитанная теоретически по формуле, взятой из работы [4], равна 49 Å) при сравнительно небольшой длине цепей.

По данным фракционирования была построена кривая ММР (рис. 2) и рассчитаны средние молекулярные массы исследуемого ПИ. Значения \bar{M}_z , \bar{M}_w , \bar{M}_n соответственно равны 32 500, 27 300, 21 800. Коэффициенты полидисперсности $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,25$ и $\bar{M}_z/\bar{M}_w = 1,19$ указывают, что исследуемый ПИ имеет узкое ММР. Необходимо отметить, что фракционирование данного ПИ проходило чрезвычайно трудно. Фракции полимера выделялись в виде твердого осадка, обладающего сильной адгезией к стеклу. При выделении фракции приходилось каждый раз удалять раствор из колонки и растворять полимер, осевший на стенках колонки и на мешалке. Это привело к значительным потерям при фракционировании (9,9%), что могло исказить истинное ММР. Поэтому для уточнения полидисперсности данный ПИ был исследован методом седиментационного равновесия. Определенные этим методом значения \bar{M}_z и \bar{M}_w для исходного ПИ равны 30 100 и 26 000. Отношение \bar{M}_z/\bar{M}_w , равное 1,15, констатирует небольшую полидисперсность исследуемого ПИ. Кроме того, из опыта седиментационного равновесия была оценена полидисперсность другого образца ПИ, синтезированного в тех же условиях, с $[\eta] = 0,17$ д.л./г. Для этого образца отношение \bar{M}_z/\bar{M}_w оказалось равным 1,20. Эти три самостоятельные результата позволяют нам заключить, что исследуемый ПИ имеет узкое ММР (различия в коэффициентах полидисперсности лежат в пределах ошибки эксперимента).

При поликонденсации наряду с основным процессом возможно в той или иной степени протекание побочных реакций. Представляло интерес выяснить, протекают ли в условиях данной полициклоконденсации обмен-

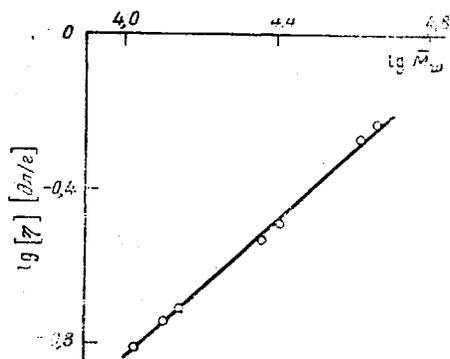


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg \bar{M}_w$ для полиимида в МП

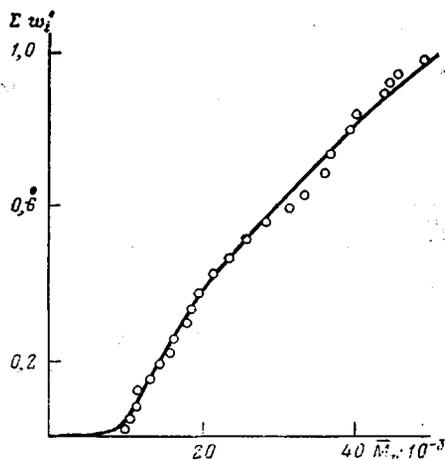


Рис. 2

Рис. 2. Интегральная кривая ММР полиимида, построенная по результатам фракционирования

ные реакции или побочные конкурирующие реакции блокирования функциональных групп. Проведенные ранее исследования показали отсутствие в данном процессе, который проводился с принудительным отводом воды, реакции гидролиза и обменных реакций между макромолекулами по имидному циклу [5, 6]. Было также установлено отсутствие обменных реакций ацидолиза на примере поли-(4',4''-дифениленфталид)пиромеллитимида [5], т. е. полимера, отличающегося от исследуемого кислотным компонентом. Тем более следует исключить возможность реакции ацидолиза для исследуемого ПИ ввиду того, что шестичленный имидный цикл обладает повышенной химической стойкостью по сравнению с пятичленным. В то же время ранее было показано [5], что поли-(4',4''-дифениленфталид)пиромеллитимид разрушается при повышенной температуре под действием аминов. Чтобы выяснить, протекает ли в условиях данной поликонденсации обменная реакция аминоллиза, ПИ прогревали с АФ в присутствии бензойной кислоты и без катализатора при 200° в течение 6 час. в условиях, аналогичных синтезу ПИ. Сравнение $[\eta]$ полиимида до прогрева (0,53 д.л./г) с $[\eta]$ его после прогрева с АФ в присутствии катализатора (0,63 д.л./г) и без него (0,57 д.л./г) свидетельствует об отсутствии обменной реакции аминоллиза при синтезе данного ПИ. Некоторое увеличение $[\eta]$ при прогревании указывает на протекание дальнейшей поликонденсации по концевым группам макромолекул или обусловлено потерей низкомолекулярной части ПИ при выделении. Таким образом, в данных условиях синтеза с принудительным отводом выделяющейся воды отсутствуют реакция гидролиза, а также обменные реакции с исходными веществами и между макромолекулами, что свидетельствует о необратимости (неравновесности) в выбранных условиях данной реакции полициклоконденсации.

Приведенные в литературе значения коэффициентов полидисперсности некоторых полимеров, полученных методом неравновесной высокотемпературной поликонденсации, могут изменяться в широких пределах [7—10]. Эти экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в условиях неравновесной поликонденсации могут возникать некоторые факторы, обуславливающие нарушение принципа независимости реакционной способности функциональных групп от длины цепей и вследствие этого отклонение от наиболее вероятного распределения, согласно которому количественные характеристики полидисперсности $\bar{M}_z : \bar{M}_w : \bar{M}_n$ должны быть соответственно равны 3 : 2 : 1. Теоретический анализ возможных последствий нарушения указанного принципа приводит к выводу, что с уменьшением реакционной способности при увеличении длины макромолекулы ММР должно сужаться, а с увеличением реакционной способности — расширяться [11].

Ряд наблюдаемых нами при исследовании данного ПИ явлений указывает на существование достаточно сильного межмолекулярного взаимодействия цепей, приводящего к образованию структурированных метастабильных растворов. Следует отметить, что вообще у полиимидов имеет место сильное межмолекулярное взаимодействие из-за наличия в цепях бензольных колец и имидных циклов. Ранее была установлена возможность образования упорядоченных структур у полиимидов с несимметричными фталидными группировками [12]. У сравнительно коротких цепей исследуемого ПИ значительным будет также вклад межмолекулярного взаимодействия по концевым группам. Возможно, что именно межмолекулярные взаимодействия, имеющие место в процессе синтеза, обусловили отклонение ММР данного ПИ от наиболее вероятного.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, С. А. Павлова, Л. В. Бойко, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2267.
2. V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, Ja. S. Vygodskii, Faserforsch. und Textiltech., 28, 439, 1977.
3. Е. Д. Молодцова, Г. И. Тимофеева, С.-С. А. Павлова, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А19, 346, 1977.
4. W. Taylor, J. Chem. Phys., 16, 257, 1948.
5. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Б. В. Локшин, Высокомолек. соед., А9, 1091, 1967.
6. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А12, 1987, 1970.
7. В. В. Коршак, С.-С. А. Павлова, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, В сб. Гетероцепные высокомолек. соед., изд-во «Наука», 1964, стр. 29.
8. Г. И. Тимофеева, С. А. Павлова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., 7, 1436, 1965.
9. В. В. Коршак, С.-С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Докл. АН СССР, 160, 119, 1965.
10. С.-С. А. Павлова, Докторская диссертация, Москва, ИНЭОС, 1970.
11. L. Gold, J. Chem. Phys., 30, 1284, 1959.
12. Н. А. Чурочкина, Кандидатская диссертация, Москва, ИНЭОС, 1972.

УДК 541.64:537.226

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ И СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ СЕТЧАТОГО ПОЛИТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА

*Борисова Т. И., Гладченко С. В., Краснер Л. В.,
Андреанова Л. С.*

При получении пространственно-сшитых полимеров возникает вопрос о структуре сетки и возможных ее дефектах. Прямая оценка такого рода характеристик в ряде случаев затруднена, и поэтому решающее значение приобретают методы исследования, которые дают косвенные сведения о строении системы. К числу таких методов можно отнести исследования молекулярной подвижности и релаксационных переходов в полимере. Задача данной работы состояла в изучении диэлектрической релаксации в пространственно-сшитом полимере на основе 2,4-толуиленидиизоцианата (ТДИ) с целью установления особенностей его структуры. Выбор объекта — ПТДИ, полученного полимеризацией по трифенилизоциануратному механизму, обусловлен интересом к строению полимера, который часто используется в качестве компонента композиционных материалов различного типа.

Высокая реакционная способность изоцианатной группы исходного мономера, которая проявляется как во взаимодействии друг с другом, так и с рядом других соединений, особенно содержащих активный водород, а также чувствительность реакций к внешним условиям [1], имеет своим следствием возможность образования многообразных химических структур. В связи с этим представляется полезным установление связей между конкретными формами строения локальных участков макроцепей и релаксационными, в частности диэлектрическими, переходами в полимере. Наличие такой информации создает предпосылки для решения обратной задачи: определения структуры полимера путем анализа его диэлектрического поведения.

Для расшифровки молекулярной природы наблюдавшихся в ПТДИ релаксационных явлений в качестве моделей определенных дефектов сетки ПТДИ были привлечены также исходный мономер ТДИ, его димер и кристаллический трифенилизоцианурат (ТФИ).