

О ВЛИЯНИИ УСЛОВИЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ НА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИАМИДОКИСЛОТЫ

*Котон М. М., Кудрявцев В. В., Склизкова В. П.,
Нефедов П. П. Лазарева М. А., Беленъкий Б. Г.,
Орлова И. А., Оприц З. Г., Френкель С. Я.*

Ввиду специфики применения ароматических полиимидов как высокотермостойких органических полимеров, весьма актуальным представляется исследование реакций их образования. Основным методом получения полиимидов является двухстадийный процесс синтеза, на первой стадии которого проводят поликонденсацию ароматического диамина с диангидридом тетракарбоновой кислоты. В литературе большое внимание уделено влиянию условий поликонденсации на величины молекулярных масс и молекулярно-массовое распределение полиамидокислоты, получаемой путем ацилирования 4,4'-диаминодифенилового эфира пиromеллитовым ангидридом [1, 2].

Исследовали *n*-фенилендиамин и диангидрид 3,3',4,4'-тетракарбокси-дифенилоксида. Было необходимо оценить изменение молекулярно-массовых характеристик полиамидокислоты (ПАК) при варьировании мольного соотношения мономеров и изменении концентрации за счет разбавления в ходе синтеза раствора реагирующих веществ.

Синтез образцов полиамидокислоты осуществляли в стеклянном реакторе, снабженном механической мешалкой и водяной рубашкой. Поддерживали постоянными температуру (10°) и скорость вращения мешалки (400 об/мин). Диангидрид вносили в раствор диамина в диметилформамиде или в диметилапетамиде двумя порциями. Первая порция составляла 50% от стехиометрического количества. После прибавления второй порции диангидрида реакционный раствор перемешивали не менее 30 мин. В случаях, когда в ходе поликонденсации проводили разбавление раствора реагирующих веществ, синтез ПАК видоизменяли следующим образом: реакцию осуществляли при высокой концентрации, а затем, когда кинематическая вязкость среды становилась высокой, раствор разбавляли до 12%.

Диангидрид 3,3',4,4'-тетракарбокси-дифенилоксида перед употреблением прогревали при 200° и 5 гор; т. пл. 230°. *n*-Фенилендиамин перегоняли в вакууме, т. пл. 141°. Растворители сушили гидридом кальция и очищали ректификационной перегонкой.

Определение ММР полиамидокислоты проводили методом ГПХ по специально разработанной методике. С этой целью использовали хроматограф ХЖ-1302 с системой из трех стандартных колонок 1200×8 мм, заполненных соответственно макропористыми стеклами с радиусами пор 800 Å, 125 Å и «Сефадексом LH-20» (Швеция). Для подавления полиэлектролитного набухания ПАК в элюент добавляли низкомолекулярный электролит [3].

Универсальная калибровочная зависимость была получена при помощи узко-дисперсных полистирольных стандартов фирмы «Waters» (США). По данным ГПХ-анализа и вискозиметрии 20 различных образцов исследуемой ПАК с $[\eta]$ в диапазоне 0,5–2,8 дл/г определена калибровочная зависимость Мура $V=91,2-7,35 \lg M$ и соотношение Марка – Куна $[\eta]_{21}=5,6 \cdot 10^{-4} M^{0,6}$ [4].

Это позволило получить весовые интегральные $Q_w(M)$ и дифференциальные $q_w(M)$ ММР образцов и их молекулярные массы различных усреднений M_n , M_v , M_z с коррекцией приборного уширения по методу работы [5].

В таблице сведены молекулярно-массовые характеристики образцов полиамидокислоты, полученные при различных условиях. Обращает на себя внимание, что показатель полидисперсности M_v/M_n в рассматриваемом ряду образцов колеблется от 1,65 до 3,72. В связи с этим представляло интерес сопоставить условия поликонденсации не только с показателем полидисперсности, но и с полным распределением молекулярных масс в каждом образце. Соответствующие ММР приведены на рис. 1.

Изменение мольного соотношения мономеров является наиболее часто используемым приемом для регулирования величин молекулярных масс полиамидокислот. Из данных рис. 1 видно, что увеличение доли диангид-

Влияние условий поликонденсации ПАК на их молекулярно-массовые характеристики

Образец, %	Условия поликонденсации			Молекулярно-массовые характеристики ПАК					
	растворитель	молекулярное соотношение диангидрида — диамин	концентрация раствора, вес. %	$M_n \cdot 10^{-2}$	$M_{\eta} \cdot 10^{-2}$	$M_w \cdot 10^{-2}$	$M_z \cdot 10^{-2}$	M_w/M_n	$[\eta], \text{dl/g}$
1	Диметилформамид	1,000	15,0	337	529	555	780	1,65	2,78
2		1,015	15,0	78	150	158	214	2,00	0,96
3		1,025	15,0	59	103	109	149	1,84	0,67
4		1,035	15,0	48	83	93	136	1,94	0,58
5		1,059	15,0	35	57	60	86	1,92	0,48
6		1,000	20,0; 12,0 *	218	549	590	969	2,70	2,16
7		1,000	18,5; 12,0 *	124	344	367	559	2,95	1,81
8		1,000	18,5; 12,0 *	184	444	472	709	2,56	2,13
9		1,000	18,5; 12,0 *	90	311	334	518	3,72	1,54
10		1,000	15,0	115	278	294	404	2,55	1,43
11	Диметилацетамид	1,000	14,5	83	222	236	344	2,86	—
12		1,020	12,0	56	111	117	166	2,10	—
13		1,069	12,0	34	50	52	70	1,52	—

* Процесс начинали при первой концентрации, затем после резкого повышения вязкости разбавляли до 12%.

рида в растворе реагирующих веществ обуславливает существенное смещение ММР в сторону малых молекулярных масс. Все рассматриваемые ММР унимодальны и характеризуются показателем полидисперсности M_w/M_n , близким к 2. Отметим, однако, что с ростом молекулярной массы (таблица, образцы 1–5) наблюдается тенденция к сужению ММР.

Зависимости M_n и M_w от избытка мономера имеют характер, обычный для поликонденсации (рис. 2). Можно полагать, что весь диангидрид, введенный в раствор реагирующих веществ, полностью входит в состав полимера. Это подтверждается экспериментально отсутствием на хроматограммах образцов индивидуального пика, относящегося к диангидриду. Интересно отметить вполне удовлетворительное совпадение ММР и средних молекулярных масс, определенных экспериментально и рассчитанных для наиболее вероятного распределения $q_w(M) = \alpha^2 M \exp\{-\alpha M\}$ [6] (рис. 3). По-видимому, в рассматриваемых случаях образование полiamидокислоты происходит по механизму равновесной поликонденсации, вернее, процесс протекает достаточно быстро для того, чтобы можно было пренебречь второй равновесной реакцией — имидизацией, а также побочными реакциями [7].

В условиях нашего эксперимента оптимальная концентрация раствора реагирующих веществ составляла 15 вес. %. При уменьшении концентрации ниже 15 % образующиеся продукты имели унимодальное ММР (рис. 1, образец 1). При увеличении концентрации раствора до 20 вес. % (с последующим разбавлением до 12 % для понижения кинематической вязкости) мы наблюдали рост M_w при одновременном уширении ММР, которое приобретало в этом случае бимодальный характер (рис. 1, образцы 6–9).

Аналогичное бимодальное ММР характеризовало и продукт поликонденсации при использовании диангидрида, не прошедшего термообработку непосредственно перед синтезом (рис. 1, образец 10). Сравнение образцов 1 и 10 показывает значительное возрастание низкомолекулярной фракции, которой на ММР соответствует отдельный пик. Показатель полидисперсности M_w/M_n резко возрастает (таблица).

Особый интерес представляло исследование процесса поликонденсации в среде диметилацетамида, поскольку *n*-фенилендиамин имеет в нем

ограниченную растворимость. В данном случае характер влияния мольного соотношения мономеров на ММР продуктов, представленных на рис. 4 в виде хроматограмм, имеет более сложную природу. Экспериментальные хроматограммы полиамиокислот, полученных при стехиометрическом

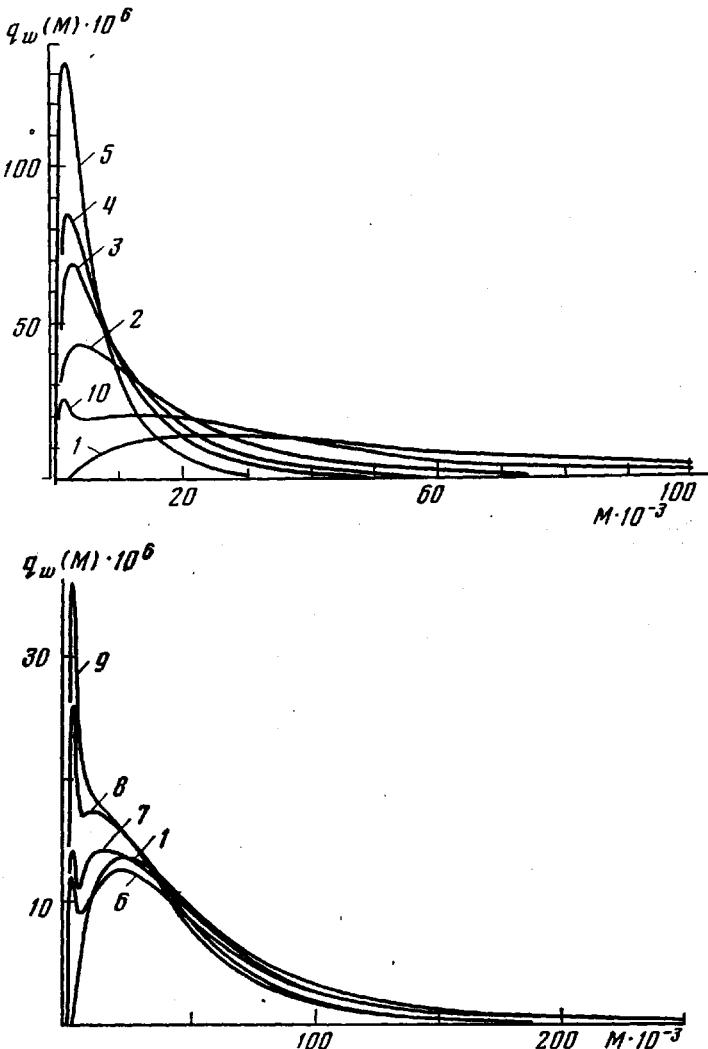


Рис. 1. Совмещенные дифференциальные весовые молекулярно-массовые распределения полиамиокислот. Здесь и на рис. 3 и 4 номера кривых соответствуют номерам образцов ПАК в таблице

соотношении мономеров или при малом отклонении от него (рис. 4, кривые 11, 12), являются бимодальными с хорошо выраженным пиком в области малых молекулярных масс, выходящих при больших удерживаемых объемах. При большом избытке диангидрида распределение становится унимодальным, полностью смещается в область низких молекулярных масс, с одновременным уменьшением полидисперсности (таблица, образец 13).

Бимодальные ММР полимера мы наблюдаем в тех случаях, когда можно предположить существование локальных различий в концентрациях мономеров в реакционной системе. В зонах, где функциональные группы присутствуют в неэквимольном соотношении, образуются низкомолекулярные полимеры. Так, например, для случаев поликонденсации в ди-

м-тилацетамиде и в концентрированных растворах в диметилформамиде характерным является затрудненность растворения соответственно диамина и диангидрида. По-видимому, в зонах реакционного пространства, где поликонденсация осложнена присутствием частиц остаточного мономера, не создаются достаточные условия для роста макрополимеров. Такого

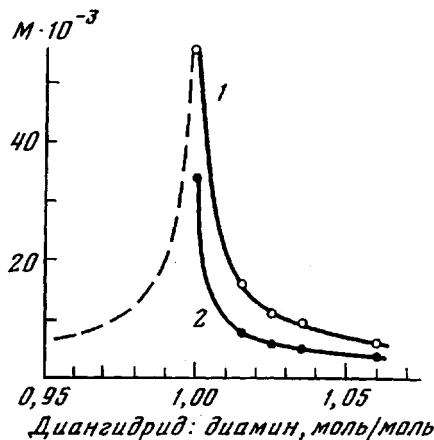


Рис. 2

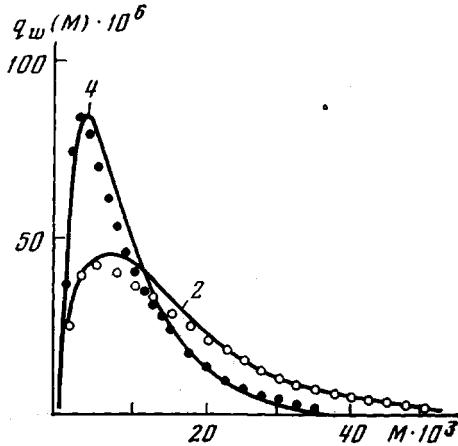


Рис. 3

Рис. 2. Экспериментальные зависимости M_n (1) и M_w (2) от мольного соотношения диангидрид:диамин

Рис. 3. Сопоставление экспериментальных ММР (точки) и наиболее вероятных ММР, рассчитанных по формуле $q_w(M) = \alpha^2 M \cdot \exp\{-\alpha M\}$ (сплошные линии). $\alpha = 1/M_n = 0,00013$ (2) и $0,00022$ (4)

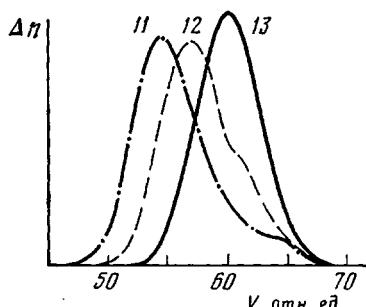


Рис. 4

Рис. 4. Совмещенные экспериментальные хроматограммы полиамидокислот 11, 12 и 13, синтезированных в N,N' -диметилацетамиде

рода гетерофазность поликонденсационного процесса, на наш взгляд, является фактором, обусловливающим низкомолекулярный максимум на кривой ММР.

Таким образом, молекулярно-массовое распределение полиамидокислот, получаемых низкотемпературной поликонденсацией в амидных растворителях, чрезвычайно чувствительно к изменениям условий проведения процесса.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
11 IV 1979

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, 49, 387, 1976.
2. M. L. Wallach, J. Polymer Sci., 5, A-2, 653, 1967.
3. П. П. Нефедов, М. А. Лазарева, В. В. Кудрявцев, В. П. Склизкова, Б. Г. Беленький, Авт. свид. 495604, 1974; Бюлл. изобретений, 1975, № 46.
4. Б. Г. Беленький, В. И. Колегов, П. П. Нефедов, М. Л. Александров, В. Б. Мелас, Высокомолек. соед., A19, 907, 1977.
5. S. T. Balke, A. E. Hamielec, J. Appl. Polymer Sci., 13, 1381, 1969.
6. С. Я. Френкель, Статистическая теория полимеризации, «Наука», 1965.
7. В. И. Колегов, Высокомолек. соед., A18, 1689, 1976.