

УДК 541.(24+64)

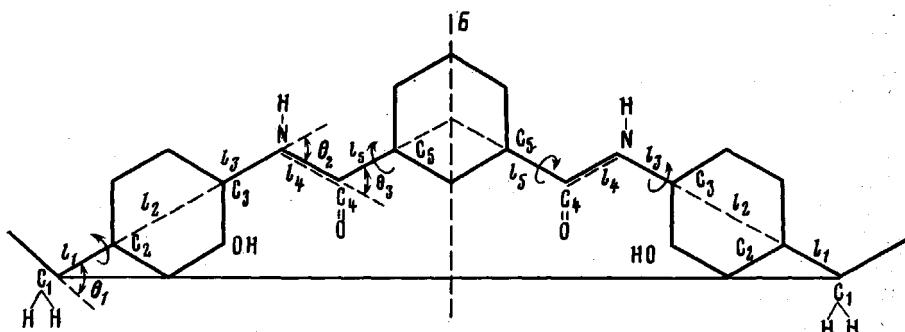
**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
o-ОКСИЗАМЕЩЕННОГО АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИАМИДА**

**Морозов А. Г., Навлов А. В., Чернихов А. Я.,
Исаева В. А., Коршак В. В.**

С помощью вискозиметрии и скоростной седиментации исследованы гидродинамические характеристики ароматического полiamида на основе 3,3'-диокси-4,4'-диаминодифенилметана и изофталилхлорида и определены константы уравнений, связывающих характеристическую вязкость и константу седиментации с ММ. Известными методами экстраполяции определены невоэмульсивные размеры макромолекул, расстояние между концами цепи при свободном вращении вокруг валентных связей, сегмент Куна и параметр равновесной гибкости. Исследованный полiamид принадлежит к классу гибкоцепочных полимеров.

Один из наиболее распространенных методов получения полимеров с гетероциклами в основной цепи включает две стадии, первой из которых (синтез форполимера) является низкотемпературная поликонденсация соответствующих бифункциональных соединений в среде аprotонного растворителя. Однако одновременное протекание реакций роста и обрыва цепи, взаимодействие исходных реагентов и макромолекул с растворителем, низкомолекулярными примесями и т. п. сильно затрудняют исследование закономерностей синтеза классическими кинетическими методами. В этом случае весьма ценным методом исследования механизма синтеза становится изучение ММР полимеров, полученных в различных условиях. При этом необходимо провести предварительное изучение молекулярных характеристик исследуемого полимера.

Ниже описаны результаты исследования свойств разбавленных растворов ароматического полиоксиамида (ПОА), полученного на основе 3,3'-диокси-4,4'-диаминодифенилметана и изофталилхлорида низкотемпературной поликонденсацией в растворе, который является форполимером соответствующего полибензоксазола, образующегося в результате его термообработки. Структуру повторяющегося звена ПОА можно представить следующим образом:



В качестве растворителей применяли ДМАА (использовали технический ДМАА квалификации «ч.», который выдерживали в течение 1 сут над P_2O_5 и перегоняли в вакууме; содержание H_2O , определенное по Фишеру, не превышало 0,01%) и 96%-ную H_2SO_4 с плотностью $1,833 \cdot 10^3$ кг/м³.

Поликонденсацию проводили в ДМАА при 293 К и концентрации мономеров $0,5 \cdot 10^3$ моль/м³. Полимер выделяли из реакционного раствора высаждением в дистиллированную воду, тщательно промывали до количества Cl⁻ в полимере <0,05% и сушили на воздухе при 353 К до содержания воды <0,2%.

Препартивное фракционирование исходного образца ПОА с $M_v=6,2 \cdot 10^4$ проводили методом распределения между жидкими фазами при 298 К путем последовательного добавления осадителя в системе (ДМАА+диоксан) – *n*-тексан. Фракции, полученные в виде жидкой фазы, высаждали в шестикратный объем дистиллированной воды, фильтровали через стеклянный фильтр, многократно промывали водой и сушили в вакууме при 333–343 К до постоянного веса. Таким образом было выделено 16 фракций; первую фракцию повторно фракционировали в той же системе еще на четыре фракции. Всего в результате препартивного фракционирования было выделено 19 фракций, которые исследовали методами вискозиметрии и скоростной седиментации в ультрацентрифуге.

Вязкости разбавленных растворов ПОА измеряли при 298 К с помощью вискозиметра типа Уббелоде с временем истечения растворителя >100 с. Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли экстраполяцией экспериментальных данных, полученных при четырех-пяти концентрациях, к нулевой концентрации в соответствии с уравнениями Хаггинаса и Мартина и рассчитывали по Сакай [1]. В качестве растворителя при измерении $[\eta]$ использовали ДМАА и 96%-ную H₂SO₄.

Седиментационные измерения разбавленных растворов ПОА в ДМАА при 298 К проводили на аналитической ультрацентрифуге «МОМ-3170» (Венгрия) с оптической системой Фильпата – Свенссона при скорости вращения ротора 5236 рад/с в двухсекторной кювете с капилляром для создания искусственной границы раствор – растворитель при трех-четырех концентрациях раствора.

ММ фракций по данным вискозиметрии и седиментации рассчитывали по формуле Флори – Манделькерна; после подстановки численных значений констант для данной системы полимер – растворитель (инвариант Флори – Манделькерна $\Phi^4 P^{-1} = -2,5 \cdot 10^6$, динамическая вязкость ДМАА $\eta_0 = 0,94 \cdot 10^{-3}$ кг/мс, плотность ДМАА $\rho_0 = 936,6$ кг/м³, удельный парциальный объем $v = 0,631 \cdot 10^{-3}$ м³/кг) уравнение для расчета ММ имеет вид $\bar{M}_{s_0} = 1,3052 \cdot 10^{24} \sqrt{S_0^3 [\eta]}$, где константа седиментации S_0 выражена в с, а $[\eta]$ – в м³/кг.

Полидисперсность фракций (отношение *z*-средней молекулярной массы \bar{M}_z к средневесовой \bar{M}_w) оценивали по данным скоростной седиментации с помощью метода моментов Болдуина [2].

Результаты экспериментального изучения разбавленных растворов ряда фракций ПОА в ДМАА при 298 К методами вискозиметрии и скоростной седиментации позволяют сделать вывод о хорошей селективности препартивного фракционирования в выбранной системе растворитель – осадитель, что подтверждается довольно малой полидисперсностью выделенных фракций (за исключением двух первых).

Как известно, введение в основную цепь макромолекулы фениленовых циклов приводит к улучшению таких важных свойств полимера, как термостойкость, термоокислительная стабильность, прочность и т. д. Структура и гибкость мостиковых групп, соединяющих фениленовые циклы, определяют гибкость индивидуальных цепей полимеров и их поведение как в концентрированных, так и в разбавленных растворах.

Повторяющееся звено ПОА содержит в основной цепи плоские фениленовые циклы, соединенные одноатомными –CH₂– и двухатомными –CONH-мостиковыми группами. Учитывая нелинейное в *мета*-положении включение в основную цепь одного из фениленовых циклов и свободное внутреннее вращение около C–CH₂-связи, можно ожидать, что ПОА имеет высокую равновесную гибкость. Действительно, величина статистического сегмента Куна, характеризующего гибкость полимерных цепей, рассчитанная теоретически для полиамида аналогичной структуры [3], $A = 32 \cdot 10^{-10}$ м. Эта величина очень близка к значениям $A = (15–30) \cdot 10^{-10}$ м, характерным для гибкоцепных полимеров, что указывает на достаточно высокую гибкость макромолекул ПОА.

Чтобы на основе экспериментальных данных определить константы уравнения Марка – Куна – Хаувинка $[\eta] = K_v M^a$ и уравнения зависимости S_0 от молекулярной массы $S_0 = K_s M^{(1-b)}$, а также невозмущенные размеры клубков ПОА, необходимо предварительно оценить критическую величину M_{kp} , ниже которой происходит отклонение от закономерностей, характерных для гауссовых цепей; в области молекулярных масс выше M_{kp} преобладают объемные эффекты, и невозмущенные размеры клубков можно определить на основе теории исключенного объема.

Для нахождения M_{kp} был использован недавно предложенный графический метод [4], который позволяет выявить эффекты негауссности и протекания клубков исследуемых макромолекул. Метод основан на использовании уравнения

$$1/[\eta] = -A_2 + A_1/M^{1/2}, \quad (1)$$

где A_1 и A_2 являются константами для данной системы полимер — растворитель.

На рис. 1 показана зависимость $[\eta]^{-1}$ от $M_w^{-1/2}$, построенная по полученным экспериментальным данным. Перегиб кривой позволяет определить величину $M_{kp}=6,5 \cdot 10^4$, выше которой макромолекулы ПОА приобретают конформацию статистического гауссова клубка.

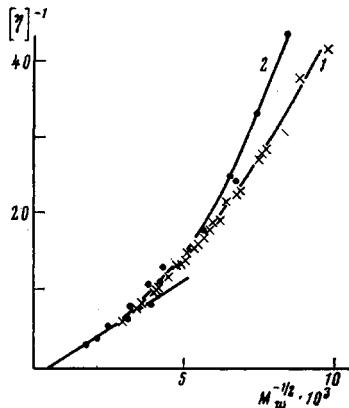


Рис. 1

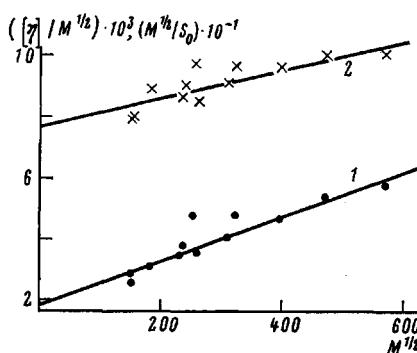


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $[\eta]^{-1}$ от $M_w^{1/2}$ для растворов нефракционированных образцов (1) и фракций (2) ПОА в ДМАА при 298 К

Рис. 2. Зависимость $[\eta]/M_w^{1/2}$ (1) и $M_w^{1/2}/S_0$ (2) от $M_w^{1/2}$ для растворов фракций ПОА в ДМАА при 298 К

По экспериментальным данным, для значений молекулярных масс $> M_{kp}$ методом наименьших квадратов рассчитывали константы уравнения Марка — Куна — Хаувинка и зависимости S_0 от ММ

$$[\eta] = 4,30 \cdot 10^{-5} M^{0,71} \quad (2)$$

$$S_0 = 2,37 \cdot 10^{-15} M^{0,43} \quad (3)$$

При достаточно большом числе сегментов в макромолекуле величина показателя степени a для гибкоцепных полимеров в хороших растворителях принимает значения $0,5 < a < 0,8$ [5]. Следовательно, ДМАА является «хорошим» растворителем для ПОА. Поскольку для расчетов выбирались значения ММ в области выше M_{kp} , величина $a=0,71$ определяется в основном объемными эффектами, и невозмущенные размеры клубков ПОА можно определить экстраполяцией экспериментальных данных в «хорошем» растворителе, например по уравнению Штокмайера — Фиксмана [6] на основе вискозиметрических данных и Кови — Байутера [7] по данным скоростной седиментации. Эти уравнения позволяют найти значения соответствующих параметров невозмущенных размеров K_e и K_f , которые связаны с невозмущенными размерами клубка \bar{h}_0^2/M (\bar{h}_0^2 — средний квадрат невозмущенного расстояния между концами цепи) соотношениями $\bar{h}_0^2/M = (K_e/\Phi_0)^2$ и $\bar{h}_0^2/M = (K_f/P_0)^2$; теоретические значения констант $\Phi_0 = 2,87 \cdot 10^{21}$ моль⁻¹ и $P_0 = 5,2$, если $[\eta]$ выражена в $0,1 \text{ м}^3/\text{кг}$.

Для точного определения \bar{h}_0^2/M необходимо вводить поправку на полидисперсность исследуемых фракций. Приняв, что ММР фракций описывается распределением Шульца с параметром распределения h , для кото-

Невозмущенные размеры макромолекул ПОА

Растворитель	$M_{kp} \cdot 10^4$	Метод оценки	Уравнение	$K_\theta \cdot 10^3$	$(\bar{h}_0^2 / \bar{M}_w) \cdot 10^{20}$, м ² /моль
ДМАА	6,5	Вискозиметрия	(3)	3,90	1,26
		»	Штокмайера – Фиксмана	3,25	1,18
96%-ная H ₂ SO ₄	2,5	Седиментация	Кови – Байутера	–	1,29
		Вискозиметрия	(3)	3,79	1,29
		»	Штокмайера – Фиксмана	3,67	1,28

рого $\bar{M}_z / \bar{M}_w = (h+2)/(h+1)$, на основе измеренных значений \bar{M}_{sv} рассчитали \bar{M}_w для каждой фракции с помощью соотношения, выведенного в работе [8]. В этой же работе также приведены уравнения для поправочных коэффициентов $(q_\Phi)_w$ и $(q_p)_w$, которые использовали для расчета исправленных на полидисперсность значений констант $\Phi = \Phi_0 / (q_\Phi)_w = 2,87 \cdot 10^{21} / 1,045 = 2,75 \cdot 10^{21}$ и $P = P_0 / (q_p)_w = 5,2 / 0,957 = 5,43$.

На рис. 2 показана экстраполяция экспериментальных данных по уравнениям Штокмайера – Фиксмана и Кови – Байутера для области молекулярных масс $> M_{kp}$. В таблице приведены значения K_θ и \bar{h}_0^2 / \bar{M}_w , рассчитанные по этим данным, а также по данным рис. 1, поскольку в уравнении (1) $1/A_1 = K_\theta$. В этой же таблице приведены значения K_θ и \bar{h}_0^2 / \bar{M}_w , полученные с помощью уравнений (1) и Штокмайера – Фиксмана на основе вискозиметрических данных для нефракционированных образцов ПОА в 96%-ной H₂SO₄ при 298 К, исправленную с учетом полидисперсности величину $\Phi = \Phi_0 \cdot q_w = 2,87 \cdot 10^{21} \cdot 0,90 = 2,58 \cdot 10^{21}$, где $q_w = \langle M^{1/2} \rangle_w / \langle \bar{M}_w \rangle^{1/2}$ [9], рассчитывали по данным скоростной седиментации в ДМАА при 298 К. Данные таблицы указывают на хорошее совпадение величин \bar{h}_0^2 / \bar{M}_w , рассчитанных различными методами по вискозиметрическим и седиментационным данным; средняя величина составила $\bar{h}_0^2 / \bar{M}_w = 1,28 \cdot 10^{-20}$ м²/моль.

Количественной мерой равновесной гибкости молекулярных цепей является параметр $\sigma^2 = (\bar{h}_0^2 / \bar{h}_{cb}^2)$, характеризующий степень заторможенности вращения около единичных связей вдоль цепи. Здесь \bar{h}_0^2 – экспериментально определяемый средний квадрат расстояния между концами цепи, \bar{h}_{cb}^2 – теоретическое значение той же величины, которое вычисляется исходя из предположения о полной свободе вращения около валентных связей и тетраэдрических валентных углов.

Повторяющееся звено ПОА можно представить в виде шести эффективных связей, соединенных между собой под углами θ_1 , θ_2 и θ_3 ; для такого случая нет теоретической формулы, по которой можно рассчитать \bar{h}_{cb}^2 . Поэтому для расчета \bar{h}_{cb}^2 / M использовали эмпирическое соотношение, предложенное в работе [10], приняв значения для длин связей $l_1 = 1,52 \cdot 10^{-10}$, $l_2 = 2,79 \cdot 10^{-10}$, $l_3 = 1,35 \cdot 10^{-10}$, $l_4 = 1,33 \cdot 10^{-10}$ и $l_5 = 1,52 \cdot 10^{-10}$ м. Получили, что $\bar{h}_{cb}^2 / M = 0,470 \cdot 10^{-20}$ м²/моль и соответственно $\sigma = 1,65$. Такие значения характерны для гибкоцепных полимеров.

На основе экспериментальных данных можно также рассчитать величину статистического сегмента Куна $A = (\bar{h}_0^2 / M) M_0 / L$, где M_0 – молекулярная масса и L – контурная длина повторяющего звена, рассчитанная на основе вышеупомянутых длин связей и углов $\theta_1 = 60^\circ$, $\theta_2 = 57^\circ$ и $\theta_3 = 66^\circ$. После подстановки численных значений $M_0 = 360,4$, $L = 17,22 \cdot 10^{-10}$ и $\bar{h}_0^2 / \bar{M}_w = 1,28 \cdot 10^{-20}$ м²/моль получили величину сегмента Куна для ПОА $A = 26,8 \cdot 10^{-10}$ м, которая близка к теоретической величине $A = 32 \cdot 10^{-10}$ м.

Для оценки возможного эффекта протекания в области достаточно больших ММ можно использовать построение Хирста [11]. Расчет по Хирstu для области ММ выше M_{kp} приводит к величине сегмента Куна $A = -65 \cdot 10^{-10}$ м, более чем вдвое превышающей теоретическую величину, что свидетельствует о преобладающем влиянии объемных эффектов и, по-ви-

димому, об отсутствии или о весьма малых эффектах протекания в этой области ММ.

Таким образом, гибкость макромолекул ПОА определяется наличием в каждом повторяющемся звене мостиковой CH_2 -группы и фениленового цикла, включенного в *мета*-положении, соединяющих линейные элементы жесткости (фениленовые циклы с примыкающими амидными связями), вокруг которых вследствие этого возможно почти свободное вращение.

Исходя из полученных данных по жесткости молекулярных цепей ПОА, можно сделать вывод о том, что нерастворимость ПОА во многих растворителях связана не с жесткоцепной природой этого полимера, а скорее с сильными межмолекулярными взаимодействиями, обусловленными наличием ароматических фрагментов, возможностью образования водородных связей и полярностью полимера. Такой же вывод, по-видимому, можно сделать и относительно полибензоксазола, получаемого на основе ПОА, поскольку вряд ли можно ожидать существенного возрастания жесткости цепей из-за наличия в них мостиковых CH_2 -групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Sakai T. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.*, 1968, v. 6, № 9, p. 1659.
2. *Williams J. W., Baldwin R. L., Saunders W. M., Squire P. G. J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, v. 74, № 7, p. 1542.
3. Бирштейн Т. М. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 54.
4. *Dondos A., Staikos G. Europ. Polymer J.*, 1980, v. 16, p. 1215.
5. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 126.
6. *Stockmayer W. H., Fixman M. G. J. Polymer Sci. C*, 1963, № 1, p. 137.
7. *Cowie J. M. G., Buhwater S. Polymer*, 1965, v. 6, № 4, p. 197.
8. Меньшов В. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1971. 184 с.
9. *Sutter W., Kuppel A. Makromolek. Chem.*, 1971, B. 149, S. 271.
10. *Kamide K., Miyazaki Y., Kobayachi H. Polymer J.*, 1977, v. 9, № 4, p. 317.
11. Цветков В. Н. Успехи химии, 1969, т. 38, № 9, с. 1674.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
31.XII.1982

STUDY OF MOLECULAR CHARACTERISTICS OF *o*-OXYSUBSTITUTED AROMATIC POLYAMIDE

*Morozov A. G., Pavlov A. V., Chernikhov A. Ya.,
Isaeva V. A., Korshak V. V.*

Summary

Hydrodynamic characteristics of aromatic polyamide on the basis of 3,3'-dioxy-4,4'-diaminodiphenyl methane and isophthalyl chloride have been studied by viscometry and sedimentation velocity methods. The constants of equations relating intrinsic viscosity and sedimentation constant with MM were determined. The unperturbed dimensions of macromolecules, the mean-square end-to-end distance for free rotation around valent bonds, the Kuhn segment and the parameter of equilibrium flexibility were calculated. Polyamide under study was concluded to belong to the class of flexible polymers.