

УДК 541.64:539.199

О РАВНОВЕСНОЙ ГИБКОСТИ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ

*Барановская И. А., Кудрявцев В. В., Дьяконова Н. В.,
Склизкова В. П., Эскин Б. Е., Котон М. М.*

Методами светорассеяния и вискозиметрии исследовали равновесную гибкость полиамидокислот, в которых варьировали число, положение и химическое строение «шарнирных» группировок, а также число фениленовых ядер в ангидридной и аминной компонентах цепи.

Исследования проводили как в термодинамически хороших, так и в θ -растворителях. Для всех исследованных полиамидокислот (семь структур) были определены относительные невозмущенные размеры макромолекулярных клубков $(\bar{h}_\theta^2/M)^{1/2}$. Значение стерического фактора $\sigma = (\bar{h}_\theta^2/\bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$ для всех исследованных структур оказалось близким к единице $(\bar{h}_{cb}^2$ — вычислено в предположении свободного вращения вокруг эфирных связей и мета-присоединения амидных групп цепи). Получены уравнения Марка — Куна — Хаувинка, связывающие характеристическую вязкость $[\eta]$ с молекулярной массой M_w исследованных полiamидокислот.

Ароматические полиииды обладают комплексом ценных химических, механических, диэлектрических свойств в совокупности с радиационной и термической стабильностью и термостойкостью [1]. Основная цепь макромолекулы полииидов (ПИ) состоит из жестких, протяженных участков, содержащих плоские циклические группировки, соединенные друг с другом непосредственно или с помощью мостиковых «шарнирных» групп.

Известно, что свойства полимера в блоке зависят как от химической структуры, так и от характера межмолекулярного взаимодействия. Химическая структура определяет, с одной стороны, равновесные свойства изолированной макромолекулы, а с другой стороны, влияет на упаковку полимерных цепей в блоке. Межмолекулярные взаимодействия в блоке стабилизируют наиболее энергетически выгодные конформации цепей.

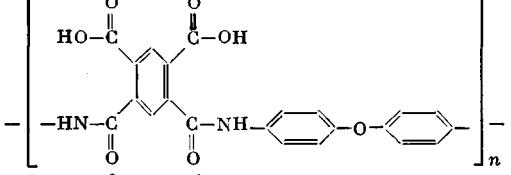
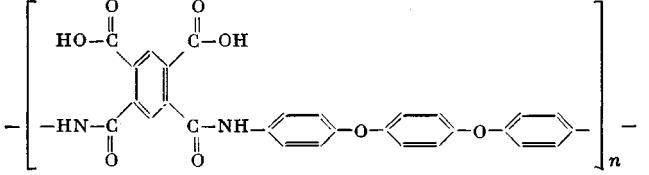
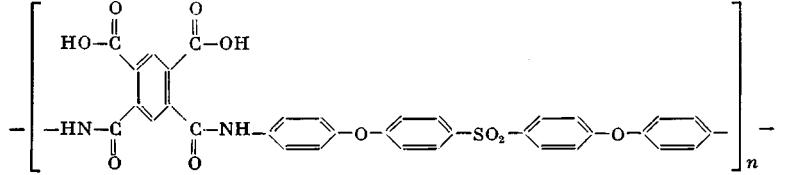
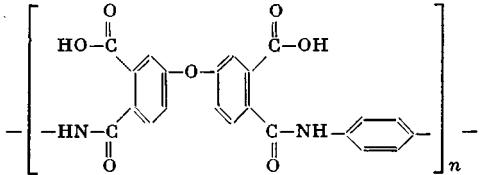
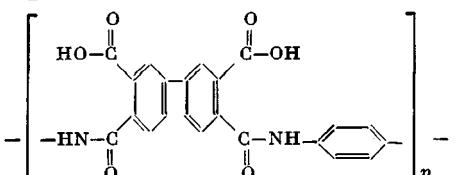
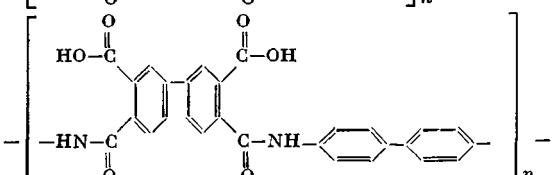
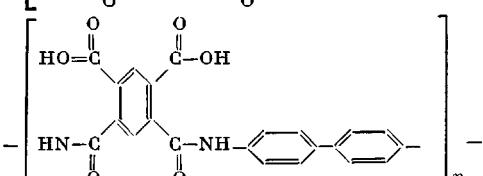
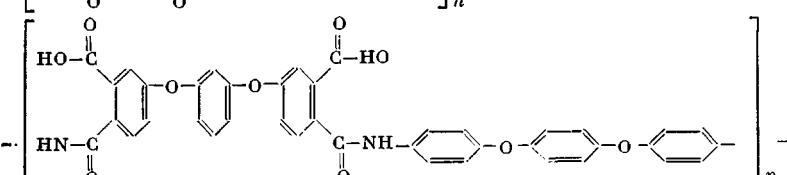
Для того чтобы выяснить, что именно оказывает решающее влияние на уникальные свойства полииидных материалов: молекулярные параметры, и, в первую очередь, равновесная гибкость изолированной макромолекулы, или характер межмолекулярного взаимодействия цепей в блоке, необходимо изучение свойств ПИ на молекулярном уровне. Возможность исследования молекулярных параметров связана с изучением свойств полимеров в разбавленных растворах с экстраполяцией к нулевой концентрации. Ввиду ограниченной растворимости ПИ прямое исследование их молекулярных свойств в растворе затруднено. Однако при двухстадийном синтезе ПИ в качестве промежуточного продукта получают растворимые полiamидокислоты (ПАК), которые, являясь форполимером при синтезе ПИ, во многом определяют свойства конечного продукта [2]. Таким образом, исследование молекулярных параметров ПАК в разбавленных растворах позволяет судить о структуре и свойствах ПИ.

Равновесную гибкость цепей ПАК различной химической структуры характеризуют величинами приведенных размеров макромолекулярных клубков $(\bar{h}_\theta^2/M)^{1/2}$ (\bar{h}_θ^2 — среднеквадратичное расстояние между концами цепи, M — молекулярная масса) и параметра заторможенности внутреннего вращения $\sigma = (\bar{h}^2/\bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$ (где \bar{h}_{cb}^2 — длина цепи при свободном вращении структурных единиц цепи) [3—7].

Исследовали ПАК, в которых варьировали число и положение шарнирных атомов кислорода (ПМ, ПФГ, ДФО-ПФ), число фениленовых ядер

Таблица I

Структурные формулы исследованных полиамидокислот

Структурная формула	ПАК
	ПАК-ПМ
	ПФГ
	ПМ-СОД
	ДФО-ПФ
	ДФ-ПФ
	ДФ-Б
	ПМ-Б
	ПАК Р-Р

в ангидридной и аминной компонентах цепи (ДФО-ПФ, ДФ-ПФ, ДФ-Б), а также химическое строение шарнирных группировок (ПМ-СОД) (табл. 1).

ПАК получали методом низкотемпературной поликонденсации в растворе, используя в качестве растворителя DMAA или DMFA. Молекулярную массу варьировали мольным соотношением мономеров. ПАК ПМ, ПФГ, ДФО-ПФ и ПМ-Б исследовали в растворах, приготовленных из порошка полимера, полученного высаживанием из реакционной смеси. ПАК ПМ-СОД, ДФ-ПФ, ДФ-Б исследовали как в растворах, приготовленных непосредственно из «лака», полученного в результате поликонденсации, так и из порошка после высаживания. ПАК осаждали из «лака», разбавленного смесью растворитель: ТГФ=1:1, в толуол. Полученные порошки ПАК промывали этиловым эфиром и сушили в вакууме до постоянного веса.

Молекулярные массы всех ПАК измеряли методом светорассеяния на фотогенодифрактометре «Sofica» при 294 К и длине волн $\lambda=546 \cdot 10^{-9}$ м. Калибровку проводили по бензолу (R_V , бензола составляла $2,32 \cdot 10^{-7} \text{ м}^{-1}$). Значение ММ полимера определяли экстраполяцией величины cH/I (где I — избыточная интенсивность рассеяния, H — оптическая постоянная, c — концентрация раствора) к нулевой концентрации. Интервал концентраций при получении концентрационной зависимости cH/I от c составлял 0,5–14 кг/м³. Предварительно растворы обесцвечивали центрифугированием при ускорении $(11-15) \cdot 10^3 g$ в течение 1 ч. Характеристическую вязкость $[\eta]$ измеряли в вискозиметре типа Оствальда. Время течения τ_0 чистых растворителей (DMAA и DMFA) составляло 100–130 с, время течения смешанных θ-растворителей с разным соотношением компонент смеси 140–150 с.

В данной работе ПАК исследовали как в хороших растворителях (DMAA и в некоторых случаях DMFA), так и в растворителях, где молекулярный клубок имеет невозмущенные размеры, определяемые лишь скелетной жесткостью цепи, т. е. в θ-растворителях. θ-растворителем для ПАК всех перечисленных структур является смесь DMAA : диоксан. Соотношение компонент в смешанном растворителе для каждой ПАК устанавливали по достижению нулевого значения второго вариального коэффициента раствора A_2 . Значения средневесовых молекулярных масс M_w , полученные по измерениям в DMAA, совпадали для всех исследованных образцов с измерениями в θ-растворителе, что свидетельствует об отсут-

Таблица 2
Молекулярные характеристики ПАК

ПАК	M_w , кг/моль	$[\eta]_{\text{DMAA}} \cdot 10$, $\text{м}^3/\text{кг}$	$[\eta]_{\theta} \cdot 10$, $\text{м}^3/\text{кг}$	$[\eta]_{\text{DMAA}} /$ $[\eta]_{\theta}$	$A_2 \cdot 10^4$, $\text{м}^3 \cdot \text{моль} / \text{кг}^2$	$(\bar{r}_0^2/M)^{1/2} \cdot 10^{-1}$ м
ПМ	350	2,05	1,41	1,85	9,4	$0,90 \pm 0,10$
	150	1,20	0,74	1,63	10,5	
	130	0,94	0,64	1,47	9,8	
	90	0,68	0,59	1,16	11,0	
	90	1,44	0,62	2,33	20,0	
ПФГ	80	1,22	0,60	2,03	15,0	$0,90 \pm 0,10$
	50	0,96	0,46	2,08	17,0	
	20	0,45	0,27	1,66	20,0	
	80/70	1,07/1,03	0,60/0,62	1,78/1,66	15,0/24,0	0,95/0,95
ПМ-СОД *	95/45	1,32/0,85	0,80/0,46	1,65/1,85	24,0/24,0	0,99/0,94
	70/70	1,07/1,03	0,60/0,62	1,78/1,66	15,0/24,0	0,95/0,95
	50/35	0,80/0,65	0,57/0,44	1,40/1,49	28,0/27,0	0,99/0,96
	38/30	0,60/0,46	0,45/—	1,33/—	29,0/30,0	—
ДФО-ПФ	40	0,58	0,28	2,07	10,0	$1,03 \pm 0,10$
	40	0,60	0,32	1,87	5,5	
	35	0,55	—	—	8,8	
	26	0,44	—	—	5,0	
	14	0,36	—	—	6,5	
	8	0,24	—	—	4,5	
	30/18	0,95/0,60	0,58/0,30	1,64/2,00	29,0/39,0	1,08
ДФ-Б *	90/18	2,75/0,80	1,50/0,43	1,83/1,86	28,0/31,0	1,23
ПМ-Б	80	2,42	1,86	1,30	32,0	$1,44 \pm 0,10$
	50	1,51	1,19	1,26	—	
	30	1,12	1,00	1,12	27,0	
	10	0,64	0,64	1,00	30,0	

* В числителе — значение для лака, в знаменателе — для порошка. Для ПАК ДФО-ПФ измерения выполнены в DMFA и в смеси DMFA — диоксан.

Константы уравнения Марка – Куна – Хаувинка

Полимер	<i>K</i>	<i>a</i>	Растворитель
ПАК-ПМ	$0,77 \cdot 10^{-2}$	0,80	ДМАА
	$2,13 \cdot 10^{-1}$	0,50	θ-растворитель
ПФГ	$2,63 \cdot 10^{-1}$	0,75	ДМАА
	$2,13 \cdot 10^{-1}$	0,50	θ-растворитель
ДФО-ПФ	$1,05 \cdot 10^{-3}$	0,60	ДМФА
ПМ-Б	$1,23 \cdot 10^{-1}$	0,67	ДМАА
	$6,30 \cdot 10^{-1}$	0,50	θ-растворитель

ствии в θ-растворителе ассоциативных явлений. В табл. 2 приведены сводные данные по исследованным образцам ПАК.

По значениям M_w и $[\eta]$ табл. 2 были построены зависимости $\lg[\eta]$ от $\lg M$ и получены уравнения Марка – Куна – Хаувинка (табл. 3).

Из анализа полученных соотношений можно сделать вывод о том, что использованные растворители (ДМАА и ДМФА) являются термодинамически хорошими для данных ПАК. В θ-растворителе $a=0,50$, что свидетельствует об отсутствии объемных эффектов [8].

Для всех исследованных ПАК с помощью экстраполяционного метода Штокмайера – Фиксмана [9] были получены относительные невозмущенные размеры макромолекулярных клубков (\bar{h}_e^2/M) $^{1/2}$ (табл. 2).

При сопоставлении экспериментально найденных величин относительных невозмущенных размеров ряда исследованных ПАК с «шарнирными» группировками, приведенных в табл. 2, видно, что их значения очень близки: $(\bar{h}_e^2/M)^{1/2} = (0,90 \pm 0,10) \cdot 10^{-10}$ м. Эти экспериментальные значения хорошо согласуются с величинами $(\bar{h}_{cb}^2/M)^{1/2} = (1,05 - 1,10) \cdot 10^{-10}$ м, вычисленными для ПАК [10] в предположении свободного вращения вокруг шарнирных группировок и мета-положения амидных групп в цепи полимера. Таким образом, значение стерического фактора $\sigma = (\bar{h}_e^2/\bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$ оказалось близким к единице для всех исследованных структур, что свидетельствует о практически полной свободе вращения вокруг эфирных связей цепи.

Существенно меньше имеется в литературе данных, относящихся к исследованию «бесшарнирных» ПАК. Это можно объяснить экспериментальными трудностями, возникающими при их изучении. Для таких структур, как правило, не удается получить истинно молекулярные растворы [11, 12], что приводит при исследовании к завышенным среднеквадратичным размерам макромолекулярных клубков. В работе [4] для макромолекул ПМ-Б были получены значения относительных невозмущенных размеров $(\bar{h}_e^2/M)^{1/2}$, указывающие на тенденцию к повышению жесткости цепи ПАК, не содержащей шарнирного атома. По нашим данным, в случае отсутствия в молекуле ПАК шарнирных группировок (ДФ-ПФ, ДФ-Б, ПМ-Б), значение величины $(\bar{h}_e^2/M)^{1/2}$ достигает $(1,1 - 1,4) \cdot 10^{-10}$ м [4, 7].

Сопоставление экспериментально полученных и рассчитанных величин $(\bar{h}_e^2/M)^{1/2}$ [13, 14] позволяет судить о характере присоединения амидных групп в ПАК. Данные свидетельствуют в пользу существования значительного числа мета-присоединений амидных групп. Изучение спектров ЯМР ^{13}C для ПАК ПМ и ДФО также показало, что 50–60% амидных групп находится в мета-положении [15].

Все приведенные выше экспериментальные данные и их сопоставление с расчетными значениями свидетельствует о значительной равновесной гибкости макромолекул ПАК. Причем ни местоположение в цепи, ни количество шарнирных атомов (ПАК ПМ, ПФГ, ДФО-ПФ), ни изменение химической природы «шарнира» (ПМ-СОД) практически не сказывается на величине равновесной гибкости. Отсутствие в цепи макромолекулы ПАК шарнирных групп приводит лишь к некоторому увеличению жесткости цепи (ДФ-ПФ, ДФ-Б, ПМ-Б).

Таблица 4

Молекулярные характеристики растворимых полиимидов

M_w , кг/моль	$[\eta]_{N\text{-МП}}^{**} \times 10^4$, м ³ /кг	$A_2 \cdot 10^4$, м ³ моль/кг ²	$(\bar{h}_0^2/M)^{1/2} \times 10^{-10}$, м	M_w , кг/моль	$[\eta]_{N\text{-МП}}^{**} \times 10^4$, м ³ /кг	$A_2 \cdot 10^4$, м ³ моль/кг ²	$(\bar{h}_0^2/M)^{1/2} \times 10^{-10}$, м
50±10	1,05	17	1,09	60±10 *	0,75±0,85	16	-
50±10	0,90	16	-	70±10	1,24	13	-

** N-МП — N-метилпирролидон.

* При имидизации этого образца было изменено соотношение компонентов при приготовлении катализатора реакции. При измерениях молекулярных характеристик наблюдали полиэлектролитный эффект. Использование LiCl уменьшает интенсивность рассеяния раствора в ~2 раза, т. е. $M_w \approx (30-40)10^4$.

Представляло интерес сопоставить молекулярные характеристики ПАК с экспериментально полученными характеристиками хотя бы для одного растворимого ПИ. Методом химической имидизации ПАК Р-Р (табл. 1) в разбавленном растворе ($c=1,8\%$) были получены четыре образца растворимого ПИ. В N-метилпирролидоне были измерены M_w и $[\eta]$ его образцов. Значения молекулярных параметров исследованных образцов растворимого ПИ приведены в табл. 4. В процессе синтеза не удалось получить ПИ с широким интервалом M_w , что не позволяет применить для определения равновесной гибкости строгие экстраполяционные приемы. Однако сопоставление молекулярных параметров растворимых ПИ с таковыми для гибкоцепных ПАК позволяет сделать вывод о близости их равновесных характеристик. Равновесную гибкость ПИ оценили аналитически, применив уравнение Орофино — Флори, справедливое для гибкоцепных полимеров. Значение $(\bar{h}_0^2/M)^{1/2}$ для ПИ, равное $1,09 \cdot 10^{-10}$ м, совпадает в пределах погрешности со значениями $(\bar{h}_0^2/M)^{1/2}$ для ранее исследованных ПАК, содержащих в цепях шарнирные группы, что свидетельствует в пользу предположения [13] о гибкоцепной природе ПИ, полученных из шарнирных ПАК.

Несмотря на то что местоположение, количество и химическая природа шарнирных атомов изученных нами ПАК не влияют на значение равновесной гибкости, механические и термомеханические характеристики этих полимеров в блоке сильно различаются [1]. Можно поэтому полагать, что шарнирные группы, обеспечивающие близкое к свободному вращению вокруг примыкающих к ним связей, способствуют наиболее «выгодной» укладке длинных жестких участков цепи в блочном состоянии, «подгонке» их друг к другу, чем и обусловлен весь комплекс уникальных свойств этих полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Адррова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полиимиды — новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968.
2. Котон М. М., Кудрявцев В. В., Склизкова В. П., Бессонов М. И., Смирнова В. Е., Беленький Б. Г., Колегов В. И. Журн. прикл. химии, 1976, т. 49, № 2, с. 387.
3. Эскин В. Е., Барановская И. А., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Склизкова В. П. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2362.
4. Котон М. М., Эскин В. Е., Барановская И. А., Кудрявцев В. В., Склизкова В. П. Междунар. симп. по макромолекулярной химии. Ташкент, 1978.
5. Birshtein T. M., Zubkov V. A., Milevskaya I. S., Eskin V. E., Baranovskaya I. A., Koton M. M., Kudryavtsev V. V., Sklizkova V. P. Europ. Polymer J., 1977, v. 13, № 5, p. 375.
6. Эскин В. Е., Барановская И. А., Дьяконова Н. В., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Склизкова В. П., Светличный В. М. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 5, с. 363.
7. Дьяконова Н. В. Рукопись деп. в ОНИИТЭХИМ. Черкассы, Деп. № 915 хп-Д81.— Опубл. в кн.: Современные проблемы физической химии растворов. Черкассы: ОНИИТЭХИМ, 1981, ч. 1, с. 106.
8. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971.
9. Stokmayer W. H., Fixman M. J. Polymer Sci. C, 1963, v. 1, p. 137.
10. Зубков В. А., Бирштейн Т. М., Милевская И. С. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 10, с. 2438.

11. *Tsimpris C. W., Maynan K. I.* J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1973, v 11, № 6, p. 1151.
12. *Vollmert B., Howath A.* Angew. Macromol. Chemie, 1972, v. 23, p. 117.
13. *Бирштейн Т. М.* Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 54.
14. *Бирштейн Т. М., Горюнов А. Н.* Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 9, с. 1990.
15. *Денисов В. М., Светличный В. М., Гиндин В. А., Зубков В. А., Кольцов А. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В.* Высокомолек. соед. А, 1979, т. 20, № 7, с. 1498.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
29.VII.1983

ON EQUILIBRIUM FLEXIBILITY OF POLYAMIDE ACIDS

*Baranovskaya I. A., Kudryavtsev V. V., D'yakonova N. V.,
Sklizkova V. P., Eskin V. Ye., Koton M. M.*

Summary

The equilibrium flexibility of polyamide acids having various number, position and chemical structure of «hinge» fragments and various number of phenylene rings in anhydride and amine components of the chain has been studied by light scattering and viscometry methods. The studies were performed both in thermodynamically good and θ -solvents. For all studied PAA (seven structures) the relative unperturbed dimensions of macromolecular coils $(\bar{h}_\theta^2/M)^{1/2}$ were determined. The value of the steric factor $\sigma = (\bar{h}_\theta^2/\bar{h}_l^2)^{1/2}$ for all studied structures was close to unity (\bar{h}_l^2 was calculated with assumption about the free rotation around ester bonds and *meta*-addition of amide groups of the chain). The Mark-Kuhn-Houwink equations were obtained.