

УДК 541.64:539.199

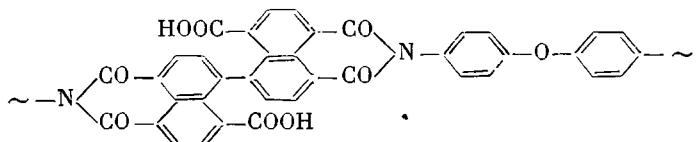
**ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
МАКРОМОЛЕКУЛ РАСТВОРИМОГО АРОМАТИЧЕСКОГО
ПОЛИИМИДА НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА
1,1'-БИНАФТИЛ-4,4'5,5',8,8'-ГЕКСАКАРБОНОВОЙ
КИСЛОТЫ**

Кузнецова Г. Б., Силинская И. Г., Каллистов О. В.,
Калашников Б. О., Широкова Л. Г., Эфрос Л. С.

Растворы образцов полинафтилимида на основе диангидрида 1,1'-бинафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида исследовали методами вискозиметрии и светорассеяния. Получили значения констант K и a в уравнении Марка – Куна – Хаувинка для растворов в ДМАА с 3% LiCl. Установлена зависимость второго вирительного коэффициента от длины цепи. Величина статистического сегмента Куна равна 100 Å. Сегмент Куна включает пять мономерных звеньев. Степень заторможенности внутреннего вращения $\sigma = 1,1 \pm 0,1$, величина коэффициента набухания $\alpha = 1,23 - 1,06$. Фрагментарно-жесткая макромолекула исследованного полимера ведет себя в растворе как рыхлый протекаемый клубок.

В литературе последние годы заметное внимание уделяют синтезу растворимых ароматических полинафтилимидов (ПНИ), значительная термостойкость которых обусловливается стабильностью и полнотой циклизации шестичленных имидных циклов, образующихся в условиях высокотемпературной полициклоCONDЕНСАЦИИ [1]. Однако структура макромолекул таких полимеров в растворах остается неизученной.

Настоящая работа посвящена установлению конформационных характеристик растворимого ПНИ на основе диангидрида 1,1'-бинафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида (ПНИ-ДФО), синтез которого описан в работе [2]. Формула полимера представлена ниже.



Интерес к этому ПНИ был вызван наличием в его цепи свободных карбоксильных групп, обеспечивающих растворимость ПНИ-ДФО как в широком круге органических растворителей, так и в водных растворах оснований и, следовательно, хорошую перерабатываемость. Важно также, что структура полимера дает возможность получения нерастворимых высококонденсированных производных ПНИ-ДФО путем его термо- или химической обработки [3].

В результате синтеза получали мононатриевую соль ПНИ-ДФО, которую затем выделяли нанесением на подложку и высушиванием при 80° в вакууме [2]. По данным ИК-спектроскопии¹ и элементного анализа, пленки ПНИ-ДФО, используемые для дальнейшей работы, не содержали связанного растворителя в отличие от пленок ПАК [4].

Исследовали образцы полимера со значениями характеристической вязкости $[\eta]$ в интервале 0,20–2,05 дL/g. Вязкость растворов определяли в вискозиметре Уббелоде

¹ Авторы благодарят А. Э. Галля за снятие ИК-спектров.

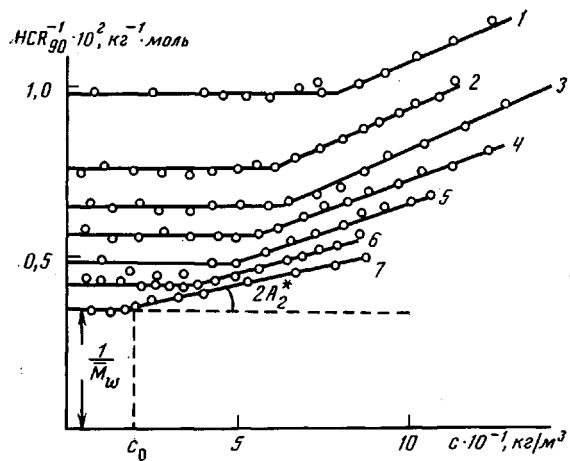


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости HCR_{90}^{-1} от концентрации ПНИ-ДФО в ДМАА с 3% LiCl. c_0 — пороговая концентрация, A_2^* — параметр, характеризующий термодинамическое состояние системы. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице

Рис. 2. Значения ММ образцов ПНИ-ДФО, полученные измерениями в растворах в ДМАА (\bar{M}_w) и ДМАА с 3% LiCl (M_w')

(диаметр капилляра 0,73 мм) в чистом ДМАА и ДМАА с добавками LiCl. Интенсивность рассеяния неполяризованного света измеряли на фотоэлектрическом приборе ФПС-ЗМ. Инкремент показателя предломления определяли с помощью рефрактометра ИРФ-23 при длине волны 578 нм. Все измерения выполняли при 25°. В качестве калибровочного стандарта использовали бензол, рэлеевское отношение которого при данной длине волны равно $13,0 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$.

С момента приготовления раствора, предназначенного для определения ММ, избыточная интенсивность его рассеяния в течение нескольких суток уменьшается, а затем выходит на плато. Это иллюстрируется следующими данными, показывающими зависимость I_{90} от времени t , прошедшего после приготовления раствора в ДМАА с 3% LiCl:

$t, \text{ ч}$	5	24	48	96	144
$I_{90} \cdot 10^{-6}, \text{ см}^{-1}$	104,35	85,13	78,27	67,12	66,95

Время истечения такого раствора в течение двух месяцев не уменьшалось, а даже несколько увеличивалось (с 201,2 до 205,6 с), что свидетельствует об отсутствии деструкции. Поэтому факт длительного растворения ПНИ-ДФО можно объяснить сильными межмолекулярными взаимодействиями полимерных цепей в умеренно концентрированных растворах и твердой фазе. Учитывая указанную специфику растворения ПНИ-ДФО, для оценки ММ методом светорассеяния была выбрана методика «от растворителя», заключающаяся в непрерывном дозировании достаточно выдержанного раствора полимера в чистый растворитель [5].

M_w определяли по отрезку, отсекаемому на оси ординат при экстраполяции зависимости $HCR^{-1}=f(c)$ к $c=0$ (рис. 1). Как показано на рис. 1, зависимости $HCR^{-1}=f(c)$ в области предельно малых c растворов для всех образцов имеют четкие квазигоризонтальные участки. Из наклона зависимостей в области концентраций, выше пороговой [6], определяли второй вириальный коэффициент A_2^* .

Проведено сравнительное исследование $[\eta]$ и M_w полимера в ДМАА и ДМАА с добавками LiCl, применяемого с целью подавления полизелектролитных эффектов при определении $[\eta]$. На рис. 2 по осям абсцисс и ординат отложены значения M_w , полученные для образцов ПНИ-ДФО в ДМАА и ДМАА с LiCl соответственно. Экспериментальные точки равномерно (средний разброс 10–15%) распределены вокруг прямой, проведенной через начало координат под углом 45°, т. е. для одного и того же образца значения M_w в разных растворителях совпадают в пределах погрешности метода. Таким образом, систематического влияния связыва-

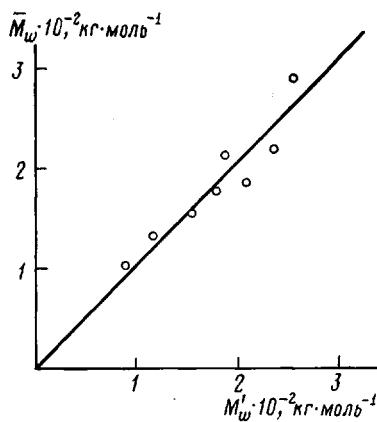


Рис. 2

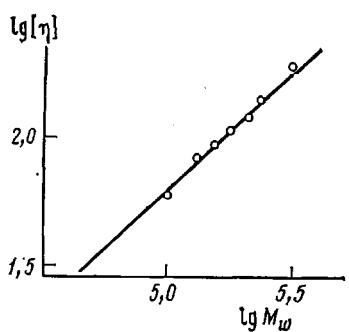


Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости растворов ПНИ-ДФО в DMAA с 3% LiCl от ММ

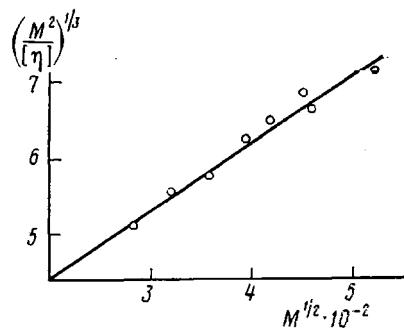


Рис. 4. Зависимость $(M^2/[\eta])^{1/2}$ от $M^{1/2}$ для растворов ПНИ-ДФО в DMAA с 3% LiCl

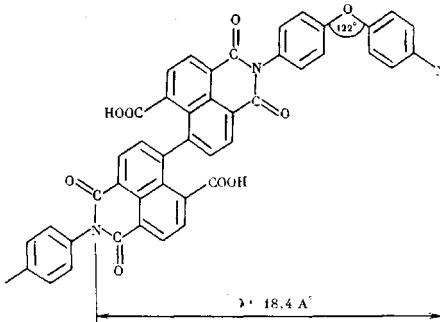
ния ионов Li^+ и Cl^- с макромолекулой ПНИ-ДФО на измеряемые значения M_w не наблюдается.

Как следует из таблицы, исследуемые образцы характеризуются довольно узкими ММР, что позволяет рассматривать их как фракции полимеромологического ряда. Это, по-видимому, объясняется практической необратимостью поликонденсации, обусловленной образованием термодинамически стабильных шестичленных имидных циклов ПНИ.

Линейный характер зависимости $[\eta]$ от M_w (рис. 3) в логарифмическом масштабе позволил оценить значения констант K и a в уравнении типа Марка — Куна — Хаувинка для исследованного полимера в DMAA с 3% LiCl в интервале ММ от 80 до 174 кг·моль $[\eta]=1,05 \cdot 10^{-3} M^{0.95 \pm 0.02}$.

Высокое значение показателя степени в уравнении Марка — Куна — Хаувинка может быть вызвано двумя причинами: влиянием объемных эффектов в термодинамически хорошем растворителе и повышенной жесткостью молекулярной цепи. Поэтому для количественной оценки равновесной жесткости макромолекулярной цепи в виде величины статистического сегмента Куна A экспериментальные данные были обработаны в рамках двух моделей: модели протекаемого клубка с объемным эффектом [7] и модели сплошного изогнутого цилиндра с использованием теории Ямакава — Фуджи, не учитывающей объемных эффектов [8].

На рис. 4 представлена зависимость $(M^2/[\eta])^{1/2}=f(M^{1/2})$, предложенная в работе [9] для расчета величины A для молекулярных цепей с повышенной жесткостью без объемных эффектов. При определении длины сегмента Куна из наклона указанной зависимости необходимо знать величину проекции мономерного звена λ на направление максимально вытянутой цепи. λ определяли, исходя из строения молекулярной цепочки полинафтилимида ПНИ-ДФО, представленной ниже.



Согласно известным длинам связей С—О, С—N, С—С и соответствующим валентным углам [10], вычисленное значение λ составляет 18,4 Å.

Длина сегмента Куна, найденная из наклона зависимости $(M^2/[\eta])^{1/2}=f(M^{1/2})$, составила (100 ± 10) Å. Если в координатах Штокмайера — Фиксмана по методу наименьших квадратов провести прямую, по отсекаемому отрезку получим $A=18$ Å, что меньше расчетного значения λ .

Поэтому из двух значений A , полученных по разным теориям, более достоверным является значение, равное 100 Å. Следует отметить, что указанному значению длины сегмента, характерному для полужестких макромолекул, соответствует число мономерных звеньев в сегменте $s=A/\lambda \sim 5$, что обычно наблюдается для гибких полимерных цепей [11].

Из анализа химической структуры мономерного звена ПНИ-ДФО следует, что источником гибкости цепи, состоящей из плоских циклов, соединенных имидными связями и связями C—C при наличии «шарнирного» атома кислорода с валентным углом 122°, могут служить вращение вокруг связи C—N, вращение вокруг бифенильной связи, наличие излома в цепи связей C—O—C и свободное вращение вокруг связей C—O.

Известно [12, 13], что вращение вокруг параллельных связей C—C и C—N не может привести к заметному изгибу на рассматриваемом участке цепи. Стерические препятствия сильно затрудняют вращение вокруг бифенильной связи и обусловливают незначительный вклад крутильных колебаний вокруг этой же связи в равновесную гибкость цепи. Следовательно, основным механизмом гибкости цепи является вращение вокруг «шарнирного» атома кислорода. Величина сегмента Куна A_{cb} , рассчитанная в предположении свободного вращения вокруг связей, соединенных под углом 122° друг к другу [12], оказалась равной 76–81 Å.

Расчет A_{cb} по формуле, приведенной в работе [11], дает значение длины сегмента $A=73$ Å. Оба результата хорошо согласуются между собой. При таком значении A_{cb} величина степени заторможенности вращения $\sigma=(A_s/A_{cb})^{1/2}$ составляет 1,1, что указывает на практически полную свободу вращения в цепи вокруг шарнирного атома кислорода. Оценка σ , определяемой как \bar{h}^2/\bar{h}_{cb}^2 (где \bar{h}^2 – среднеквадратичное расстояние между концами цепи полимера, рассчитанное из экспериментальных значений $[\eta]$; M_w , вычисленное по известной формуле Флори – Фокса [11] и \bar{h}_{cb}^2 , рассчитанное по формуле Эйринга [14] для цепей со свободным вращением) также приводит к величине степени заторможенности вращения, равной $1,1 \pm 0,1$.

Оценка коэффициента набухания α , характеризующего объемные эффекты в растворе гибкоцепных полимеров, по формуле Флори, связывающей α , $[\eta]$, и A_2 [15], показало, что α молекулярного клубка ПНИ-ДФО в данном растворителе невелика ($1,230$ – $1,056$), что свидетельствует о незначительности объемных эффектов в системе ПНИ-ДФО – ДМАА – LiCl.

Величина отношения $A_2 M / [\eta]$ в среднем составляет $0,9 \pm 0,2$, в то время как для обычных гибкоцепных полимеров ее значение колеблется в интервале от 1,0 до 1,5 [16]. Пониженное значение отношения $A_2 M / [\eta]$ также указывает на высокую степень протекания и повышенную равновесную жесткость молекулярной цепи ПНИ-ДФО. Учитывая, что $\alpha=\bar{h}^2/\bar{h}_\theta^2$ (где \bar{h}_θ^2 – невозмущенный размер макромолекулы), оценили величину $(\bar{h}_\theta^2/M)^{1/2}$, характеризующую степень свернутости полимерной цепи. Как

Основные характеристики исследованных образцов ПНИ-ДФО в ДМАА с 3% LiCl

Образец №	$[\eta] \cdot 10^3$, м ³ /кг	$M_w \cdot 10^{-4}$, кг·моль ⁻¹	$A_2 \cdot 10^4$, м ³ моль ⁻¹ / кг ²	M_w^1/M_n^1	α	$A_2^* M / [\eta]$	$\bar{h}_\theta^2/M^{1/2}$
1	48	80	4,8	1,3	–	0,82	–
2	60	102	5,3	1,4	1,232	0,90	1,320
3	86	128	4,5	1,6	1,163	0,67	1,403
4	99	156	3,7	–	1,134	0,58	1,420
5	112	173	2,8	1,5	1,103	0,44	1,460
6	128	203	2,6	1,3	–	–	–
7	160	212	–	1,6	–	–	–
8	205	270	2,0	–	1,052	0,20	1,500

Примечание. M_w/M_n – степень полидисперсности образца, определенная из данных эксклюзивной жидкостной хроматографии.

следует из таблицы, для ПНИ-ДФО в исследуемом интервале ММ значение $(\bar{h}_e^2/M)^{1/2}$ существенно больше, чем для типично гибкоцепного ПС и фрагментарно-жесткой полиамидокислоты ПАК ПМ, также обладающей свободным вращением цепи вокруг атома кислорода (0,67 и 0,88 соответственно, по данным работы [17]). Повышенная величина $(\bar{h}_e^2/M)^{1/2}$ также свидетельствует о значительной роли протяженности жесткого участка, заключенного между связями $-O-$, вокруг которых наблюдается неизотропное вращение, в конформации цепи ПНИ-ДФО.

Из полученных данных следует, что макромолекулы ПНИ-ДФО имеют конформацию гауссова клубка с ослабленным гидродинамическим взаимодействием вследствие повышенной равновесной жесткости ($A=100 \text{ \AA}$).

Авторы выражают глубокую признательность Т. М. Бирштейн за участие в обсуждении результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Русанов А. Л., Батиров И. // Пласт. массы. 1982. № 8. С. 14.
2. Калашников Б. О., Эфрос Л. С., Ворожцов Г. Н., Фельдблум Н. Б., Стрелец Б. Х., Гельмонт М. М. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 3. С. 232.
3. Эфрос Л. С., Калашников Б. О. // Тез. докл. Всесоюз. науч. конф. «Химия и технология органических красителей». Л., 1985. С. 133.
4. Bower L. T., Frost L. W. // J. Polymer Sci. A. 1963. V. 1. № 10. P. 3135; Shibaev L. A., Dauengauer S. A., Denisov V. M., Koltsov A. I., Sazanov Ju. N., Jukova T. I. // Acta Polymérica. 1984. V. 35. № 4. P. 291.
5. Каллистов О. В. // Завод. лаб. 1972. Т. 38. № 6. С. 711.
6. Каллистов О. В., Силинская И. Г., Кузнецова Г. Б., Кудрявцев В. В., Слизкова В. П., Сидорович А. В., Котон М. М. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 1. С. 67.
7. Stockmayer W. H., Fixman M. // J. Polymer Sci. C. 1963. № 1. P. 137.
8. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 1. P. 128.
9. Бушин С. В., Цветков В. Н., Лысенко Е. Б., Емельянов В. И. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2495.
10. Справочник химика. Т. 1. 2-е изд., перераб. и доп. Л.-М., 1963. С. 352. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., 1976. С. 128, 129, 133.
11. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964. С. 287, 24, 126.
12. Бирштейн Т. М. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 1. С. 61.
13. Зубков В. А., Бирштейн Т. М., Милевская И. С. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 11. С. 2438.
14. Eyring H. // Phys. Rev. 1932. V. 39. P. 746.
15. Flory P. J., Fox T. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. № 5. P. 1904.
16. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М., 1973. С. 188.
17. Эскин В. Е., Барановская И. А., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Слизкова В. П. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2362.

Ленинградский научно-исследовательский
институт химических волокон
и композиционных материалов

Поступила в редакцию
29.IX 1986

CONFORMATIONAL CHARACTERISTICS OF MACROMOLECULES OF SOLUBLE AROMATIC POLYIMIDE ON THE BASIS OF 1,1'-BINAPHTHYL-4,4',5,5',8,8'-HEXACARBOXYLIC DIANHYDRIDE

Kuznetsova G. B., Silinskaya I. G., Kallistov O. B.,
Kalashnikov B. O., Shirokova L. G., Efros L. S.

S u m m a r y

Solutions of polynaphthylimide samples obtained from 1,1'-binaphthyl-4,4',5,5',8,8'-hexacarboxylic dianhydride and 4,4'-diaminodiphenyl oxide have been studied by viscometry and light scattering methods. For solutions in DMAA with 3% of LiCl the K and a values in Mark-Kuhn-Hawink equation have been determined. The dependence of the second virial coefficient on the chain length is shown. The value of the Kuhn segment is equal to 100 Å (five repeating units). The degree of retardation of internal rotation σ is equal to 1.1 ± 0.1 , the value of swelling coefficient α is equal to 1.23-1.06. The fragmentary rigid macromolecule of polynaphthalimide under study is concluded to behave in solution as swelled coil.