

УДК 541.64:532.77:536.7

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО КАЧЕСТВА
РАСТВОРИТЕЛЯ НА ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА
КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ
ПОЛИ(4,4'-ОКСИДИФЕНИЛЕН)ПИРОМЕЛЛИТАМИДОКИСЛОТЫ**

Бельникович Н. Г., Слизкова В. П., Кудрявцев В. В.,
Котон М. М., Френкель С. Я., Геращенко З. В.,
Донцова Э. П., Блинов В. Ф., Зимин Ю. В.

Изучены молекулярные характеристики и реологическое поведение растворов поли(4,4'-оксидифенилен)пиromеллитамидокислоты в смеси ДМФА (термодинамически хороший растворитель) с толуолом (осадитель) различного состава вплоть до состава, соответствующего θ -растворителю. Показано, что при разбавлении исходных растворов осадителем вязкость растворов не зависит от термодинамического качества растворителя, а характеристическая вязкость последовательно уменьшается. На основании сравнения реологического поведения полиамидокислот, синтезированных в растворителях различного термодинамического качества, установлено, что ММ образующихся полимеров тем больше, чем выше качество растворителя.

Ранее было показано [1], что ММ полиамидокислот (ПАК), достигаемая в процессе поликонденсации в амидных растворителях, возрастает с ухудшением качества растворителя. Представляло интерес оценить изменения молекулярных характеристик и как следствие этого реологическое поведение растворов ПАК в зависимости от использованного в синтезе растворителя, содержащего кроме ДМФА (хорошего растворителя [1]) толуол (осадитель).

Для решения поставленных задач выбрана поли (4,4'-оксидифенилен)-пиromеллитамидокислота (ПАК-ПМ).

Синтез ПАК-ПМ проводили по стандартной методике [2], добавляя диангидрид в раствор диамина в ДМФА или в смесях ДМФА с толуолом различного состава. $[\eta]$ измеряли в вискозиметре Уббелоде при тех составах растворителей, при которых проводился синтез. Вязкость η растворов определяли в вискозиметре «Реотест-2» с рабочим узлом цилиндр – цилиндр в диапазоне градиентов скорости 0,2–1312 с^{-1} .

При исследовании влияния качества растворителя на величину $[\eta]$ в исходный раствор ПАК-ПМ в ДМФА добавляли смесь ДМФА с толуолом различного состава. Смесь ДМФА (30 вес. %) – толуол (70 вес. %) для ПАК-ПМ обладает свойствами θ -растворителя. Измерения показали, что с увеличением количества осадителя в смеси значения $[\eta]$ монотонно уменьшаются. Это свидетельствует об уменьшении гидродинамического объема макромолекул с ухудшением качества растворителя. Однако общее падение вязкости невелико и составляет 30% от первоначального значения $[\eta]$. Одновременно растет и константа Хаггинса K' , которая в θ -растворителе достигает значений 0,8–0,9.

Реологическое поведение концентрированных растворов ПАК исследовано мало. Ранее было оценено изменение η в процессе старения ПАК-ПМ [3]. В настоящей работе изучено влияние термодинамического качества растворителя на реологическое поведение растворов ПАК-ПМ в диапазоне составов растворителя от чистого ДМФА до смеси ДМФА – толуол 44 : 56 (вес. %).

Проведены две серии опытов. В первой серии исследованы образцы ПАК-ПМ, синтезированные в ДМФА при концентрации полимера 8 (об-

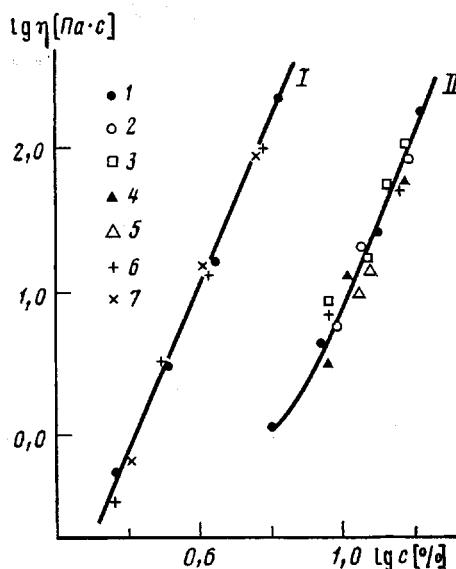


Рис. 1

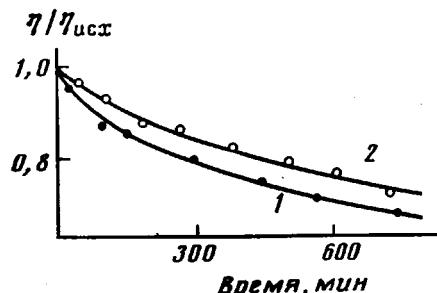


Рис. 2

Рис. 1. Концентрационная зависимость вязкости растворов ПАК-ПМ с $[\eta]=2,6$ (I) и 1,2 дл/г (II) в смесях ДМФА – толуол, содержащих 0 (1), 5 (2), 6 (3), 10 (4), 15 (5), 25 (6) и 50 вес.% толуола (7)

Рис. 2. Падение $\eta_{отн}$ 1%-ных растворов ПАК-ПМ в ДМФА (1) и в ДМФА с толуолом в соотношении 1:1 (2) в процессе хранения. η – вязкость в момент времени t ; $\eta_{исх}$ – начальная вязкость

разец 1) и 20 вес.% (образец 2), $[\eta]$ в ДМФА образцов равно 2,6 и 1,2 дл/г соответственно. Качество растворителей при измерениях концентрационных зависимостей η варьировали, добавляя толуол непосредственно в исходные растворы. Диапазон измеряемых концентраций при этом уменьшился с увеличением содержания толуола в растворителе. Так, при 50% толуола первая измеряемая концентрация составляла 50% исходной. Дальнейшее разбавление вели тем составом растворителя, который был достигнут при добавлении толуола в исходный раствор. Измерения η образцов проводили в ДМФА в смесях, содержащих для образца 1 25 и 50 вес.% толуола, а для образца 2–5, 6, 10, 16 и 25 вес.% толуола.

Полученные экспериментально концентрационные зависимости наибольшей ньютоновской вязкости η_0 от концентрации c в двойных логарифмических координатах представлены на рис. 1. В этой серии опытов не обнаружено влияния качества растворителя на ход кривых течения и концентрационную зависимость вязкости. Как видно из рис. 1, все точки ложатся на одну прямую. Это показывает, что вязкость растворов, полученных разбавлением исходных растворов ПАК-ПМ в ДМФА, не зависит от термодинамического качества растворителя. Можно полагать, что этот результат обусловлен селективной сольватацией макромолекул ПАК в ДМФА [4], вследствие чего образующиеся в исходном растворе сольват-

Таблица 1

Характеристики образцов ПАК-ПМ, синтезированных в смеси
ДМФА – толуол

Образец, №	Толуол, вес.%	K'	$[\eta]$, дл/г	η , Па·с (10%-ный раствор)	$M \cdot 10^{-5}$	c^*	$M c^* \cdot 10^{-5}$	n	v
1	0	0,5	2,6	215	1,2	1,35	1,65	6,0	1,1
3	20	0,6	3,5	210	3,6	1,55	5,80	5,3	1,2
4	40	0,7	3,1	500	—	1,44	—	5,0	1,2
5	50	0,8	2,3	400	5,0	1,32	7,60	5,6	1,4
6	56	1,0	2,3	360	5,0	1,74	8,20	6,0	1,4

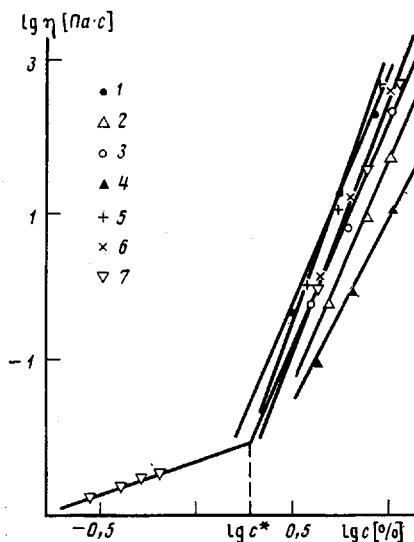


Рис. 3

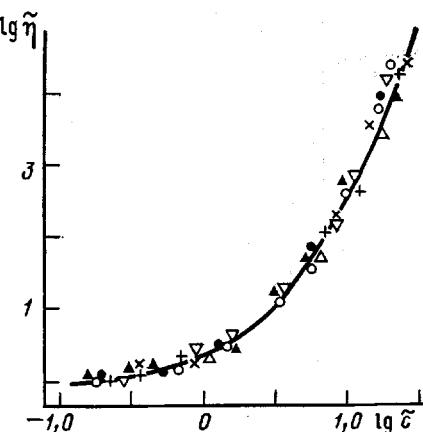


Рис. 4

Рис. 3. Концентрационная зависимость вязкости растворов ПАК-ПМ, содержащих 0 (1, 2), 20 (3), 30 (4), 40 (5), 50 (6) и 56 вес.-% толуола в ДМФА (7). $[\eta]=2,6$ (1) и 1,2 дл/г (2). c^* — критическая концентрация перехода в концентрированное состояние

Рис. 4. Обобщенная кривая концентрационной зависимости вязкости растворов ПАК-ПМ. $\tilde{\eta}=\eta_{\text{уд}}/c[\eta]$, $\tilde{c}=c[\eta]K'$. Обозначения как на рис. 3

ные оболочки не разрушаются даже при введении больших количеств осадителя. Аналогичные результаты были получены для ПС и полизобутилена в смешанных растворителях [5].

Во второй серии опытов образцы ПАК-ПМ были синтезированы в смесях ДМФА — толуол различного состава (табл. 1).

Для оценки сравнительной стабильности этих растворов были проведены специальные эксперименты по ранее разработанной методике [6]. Из приведенных на рис. 2 кривых кинетики падения вязкости 1%-ных растворов ПАК-ПМ в ДМФА и в смеси ДМФА с толуолом (1 : 1) видно, что растворы в смешанном растворителе немного стабильнее растворов в чистом ДМФА. Однако эта разница не может оказать сколько-нибудь заметного влияния на точность вискозиметрических измерений.

Кривые течения образцов 1—6 (табл. 1) были измерены при концентрациях полимеров 10, 7, 5, 3 вес.%. В этом случае изменение качества растворителя сказывается прежде всего на характере кривых течения: уменьшается плато ньютоновской вязкости, легче разрушается флюктуационная сетка, о чем свидетельствует больший наклон структурной ветви (индекс течения v , определенный из зависимости $lg \dot{\gamma}$ от $lg t$, растет) (табл. 1). Различия и концентрационные зависимости η_0 , по которым определены критические концентрации перехода в концентрированное состояние c^* (рис. 3). Показатель степени в уравнении $\eta \sim c^n$ имеет величину 5—6 во всех исследованных системах, что свидетельствует о завершенности образования флюктуационной сетки [7].

Поскольку в первой серии опытов было найдено, что η растворов ПАК-ПМ не зависит от состава растворителя, резонно было предположить, что в опытах второй серии, возможно, сказываются различия в ММ полимеров, полученных в растворителях различного термодинамического качества.

ММ образцов 1 и 3 были рассчитаны по уравнению Марка — Куна — Хаувинка для хорошего растворителя — ДМФА ($K_n=0,513 \cdot 10^{-3}$ и $1,1 \cdot 10^{-3}$; $a=0,73$ и $0,63$ соответственно) [8]. Синтез, а следовательно, и остальные измерения образцов 4—6 проводили в смешанных растворителях. Для оценки ММ образцов 5 и 6 при составе растворителя, близком к θ , исполь-

Таблица 2

Деформационно-прочностные характеристики образцов ПАК-ПМ,
синтезированных в смесях ДМФА – толуол

Образец, №	Толуол, вес. %	σ , МПа	ε , %	Образец, №	Толуол, вес. %	σ , МПа	ε , %
		пленки				пленки	
1	0	190	70	5	50	185	65
3	20	210	75	6	56	200	60
4	40	200	70				

зованы константы $K_n = 3,2 \cdot 10^{-3}$ и $a = 0,5$ для θ -растворителя [9]. Изменение вязкости высаженных ПАК в ДМФА нецелесообразно, так как осаждение вызывает необратимые конформационные изменения. Расчетные значения ММ в последнем случае несколько неточны, однако они, безусловно, отражают явную тенденцию к увеличению ММ.

Данные показывают, что ММ полиамиокислот тем больше, чем хуже термодинамическое качество растворителя, использованного в синтезе. При этом слабо растет c^* и возрастает произведение c^*M (M – молекулярная масса), являющееся мерой заполненности раствора полимером. Можно предположить, что в случае, когда макромолекулы формируются в различных термодинамических условиях (разное качество растворителя), они имеют различную степень свернутости, при этом размеры растущего клубка для одной и той же ММ тем меньше, чем хуже использованный в синтезе растворитель. По-видимому, именно таким образом взаимодействия полимер – растворитель сказываются на реологическом поведении концентрированных растворов. Этот вывод подтверждается еще и тем, что построение единой инвариантной кривой для концентрационной зависимости вязкости потребовало приведения не только по ММ, но и по качеству растворителя (рис. 4). Обобщенная кривая получена в координатах $(\eta_{sp}/[\eta]c) - c [\eta]K'$ [10].

Из всех растворов ПАК-ПМ были получены пленки ПИ-ПМ по стандартной методике [2] и оценены их прочностные характеристики (табл. 2). Из приведенных результатов видно, что по прочности пленки, отлитые из растворов в смешанных растворителях, равны или даже превосходят пленки, полученные из растворов в ДМФА.

Таким образом, проведенное исследование показало, что синтез ПАК-ПМ в смеси растворитель – осадитель позволяет получить ПАК-ПМ более высокой ММ. Растворы при этом имеют несколько более высокие η , но значения их попадают в пределы, допустимые в технологических процессах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Котон М. М., Каллистов О. В., Кудрявцев В. В., Склизкова В. П., Силинская И. Г. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 3. С. 532.
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. Бельникович Н. Г., Леонов Е. И., Френкель С. Я., Попцов Г. В., Вольф Л. А. // М. 1973. 12 с. – Деп. в ВИНТИРЕ 12.03.73, № 5628-73.
4. Сазанов Ю. Н., Шибаев Л. А., Даузгаузэр С. А., Степанов Н. Г., Букина М. К., Денисов В. М., Антонов Н. Г., Кольцов А. И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2403.
5. Древаль В. Е. // Реология (полимеры и нефть). Новосибирск, 1977. С. 22.
6. Бельникович Н. Г., Адррова Н. А., Коржавин Л. Н., Котон М. М., Панов Ю. Н., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 8. С. 1826.
7. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М., 1977. С. 210.
8. Виленчик Л. З., Склизкова В. П., Теникова Т. Б., Бельникович Н. Г., Нестров В. В., Кудрявцев В. В., Беленький Б. Г., Френкель С. Я., Котон М. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 927.
9. Эскин В. Е., Барановская И. А., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Склизкова В. П. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2362.
10. Куличихин В. Г., Малкин А. Я., Коган Е. Г., Волохина А. В. // Хим. волокна. 1978. № 6. С. 26.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16.XII 1986

**INFLUENCE OF THERMODYNAMIC QUALITY OF A SOLVENT
ON VISCOSUS PROPERTIES OF CONCENTRATED SOLUTIONS
OF POLY(4,4-OXYDIPHENYLENE)PYROMELLITAMIDE ACID**

**Bel'nikovich N. G., Sklizkova V. P., Kudryavtsev V. V.,
Koton M. M., Frenkel' S. Ya., Gerashchenko Z. B.,
Dontsova E. P., Blinov V. F., Zimin Yu. V.**

S u m m a r y

Molecular characteristics and rheological behaviour of poly(4,4'-oxydiphenylene)pyromellitamide acid in the mixture of DMFA (thermodynamically good solvent) with toluene (precipitator) of various composition up to θ-solvent have been studied. Viscosity of solutions is shown not to depend on thermodynamic quality of a solvent, while the intrinsic viscosity is shown to decrease with increase of toluene fraction. Rheological studies of polyamide acids synthesized in various solvents show the increase of MM of formed polymers with aggrevation of the solvent quality.