

Г. Б. Кузнецова, Б. О. Калашников, М. А. Лазарева,
Л. Г. Широкова, Л. С. Эфрос

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРИМОГО ПОЛИНАФТАЛИМИДА В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

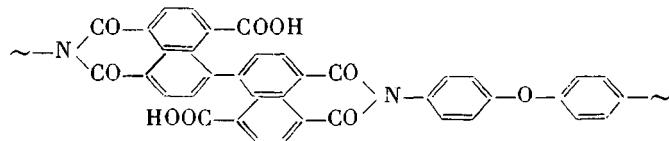
Методом высокоэффективной эксклюзионной жидкостной хроматографии и вискозиметрии исследованы особенности одностадийной высокотемпературной полициклоонденсации и изменения в ММР в процессе синтеза некардового растворимого полинафталимида на основе диангидрида 1,1'-бинафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида. Установлено наличие полизелектролитного эффекта в чистом ДМФА и сильного межцепного взаимодействия для исследуемого полимера. Раассчитаны средние значения ММ, ММР и константы уравнения Марка – Куна – Хаувинка для специально синтезированных образцов полинафталимида.

Растворимые ароматические полиимиды обычно синтезируют одностадийной высокотемпературной полициклоонденсацией (**ОВПЦ**) кардовых диаминов с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот [1, 2]. При использовании для синтеза полиимидов диангидридов, обладающих шестичленными циклами, менее активными, чем пятичленные, ОВПЦ является единственным способом получения высокомолекулярных полимеров. В то же время имидизация с образованием шестичленных полинафталимидов (**ПНИ**) идет несравненно легче, чем для пятичленных полифталимидов (**ПФИ**) [2, 3], что объясняется существенно большей термодинамической стабильностью шестичленных ангидридных и имидных циклов.

В связи с изложенным должны наблюдаться различия в протекании ОВПЦ с образованием ПФИ и ПНИ. Так, при синтезе ПФИ надежно установлен обратимый характер реакции [1]. Что касается ПНИ, то среди незначительного числа работ [2, 4–6], посвященных изучению процесса их синтеза путем ОВПЦ, только в одной из них [6] отмечается, что в случае взаимодействия анилинфталеина с диангидридом 1,4,5,8-нафталинетракарбоновой кислоты реакция носит неравновесный характер. Это утверждение было сделано на основании низких значений коэффициентов полидисперсности [6], отсутствия обменных реакций по имидным циклам и гидролиза [4–6] полученного кардового ПНИ; для его исследования применяли методы фракционирования, седиментационного анализа и вискозиметрии.

Однако наглядно оценить истинную картину ММР данного полимера по приводимым авторами работы [6] значениям коэффициентов полидисперсности [7] и интегральной кривой ММР, которые, как признают сами авторы, искажаются трудностью выделения фракций полимера, весьма сложно.

Настоящая работа посвящена исследованию особенностей ОВПЦ и ММР в процессе синтеза другого, на этот раз некардового растворимого ПНИ на основе диангидрида 1,1'-бинафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида (**ПНИ-Н**), описанного в работе [8].



Для экспресс-анализа ММР образцов полимера применили метод высокоэффективной эксклюзионной жидкостной хроматографии (**ВЭЖХ**),

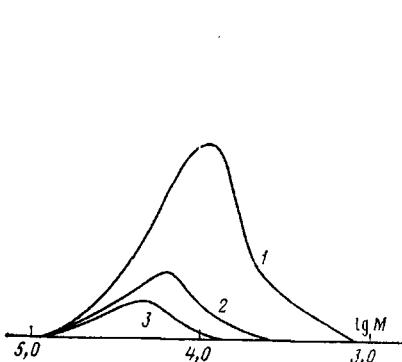


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость формы хроматограмм образца ПНИ-Н от концентрации полимера в чистом ДМФА. Концентрация 1,5 (1); 0,15 (2) и 0,025 г/мл (3)

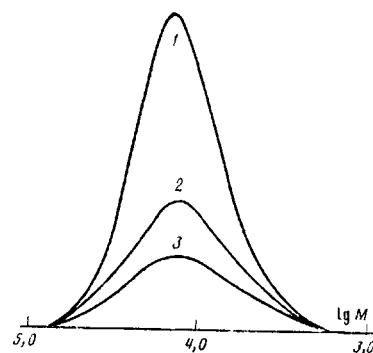


Рис. 2

Рис. 2. Концентрационная зависимость хроматограмм образца ПНИ-Н в условиях подавленного полиэлектролитного эффекта. Элюент ДМФА с добавками 1% метанола, 0,03 г-моль/л бромида лития и 0,03 г-моль/л ортофосфорной кислоты. Концентрация ПНИ-Н 0,5 (1); 0,1 (2); 0,05 г/мл (3)

в основе которого лежит фракционное разделение полимера в растворе по размерам макромолекул с одновременным анализом без выделения фракций.

Образцы исследуемого ПНИ-Н синтезировали, смешивая эквимоляльные количества указанных выше мономеров и ацетата натрия в ДМСО и выдерживая эту смесь при 125° в течение 9 ч, аналогично методике [8]. Отбор проб для анализа ММР в процессе синтеза проводили каждые 1,5 ч. Образцы полимера выделяли в виде пленок путем нанесения раствора на стеклянные пластинки, сушикой на воздухе (2 сут) и затем в вакууме (100°, 2 ч). В отличие от полiamидокислот [9], по данным элементного анализа и ИК-спектроскопии, пленки ПНИ-Н не содержали связанного растворителя.

Образцы ПНИ-Н исследовали методом ВЭЖХ в комбинации с вискозиметрией. Хроматографирование образцов полимера проводили на установке, состоящей из микронасоса ММС-300 («Микротехника», ЧССР), обеспечивающего равномерную подачу элюента с минимальными пульсациями со скоростью 30 мл/ч, крана-дозатора объемом 0,8 мл, двух колонок 8×600 мм, растрового рефрактометрического детектора (СКБ аналитического приборостроения АН СССР, Ленинград), позволяющего на чувствительности $\Delta n = 2 \cdot 10^{-6}$ получить пики полимеров от 0,1 до 0,2 шкалы самопишущего потенциометра КСП-4; и терmostатируемого капельного расходомера. Хроматографические колонки были упакованы гелем «Сферон» серий Р-1000 и Р-100 000 со средним диаметром зерен 25–40 мкм (предприятие «Лахема», ЧССР). Упаковку колонок предварительно набухшим в ДМФА гелем производили супспензионным способом. В качестве подвижной фазы использовали элюент на основе ДМФА квалификации х. ч. с добавкой 1% свежеперегнанного метанола, 0,03 г-моль/л бромида лития квалификации х. ч., прокаленного при 300°, и 0,03 г-моль/л ортофосфорной кислоты. Продолжительность анализа при давлении 20 атм не превышала 2,5 ч.

Калибровку хроматографических колонок по ММ вели с использованием узко-дисперсных ПС-стандартов фирмы «Вотерс» (США) с $M_w = 2 \cdot 145 \cdot 10^3$, $867 \cdot 10^3$, $411 \cdot 10^3$, $173 \cdot 10^3$, $98 \cdot 10^3$, $51 \cdot 10^3$, $19 \cdot 10^3$, $10 \cdot 10^3$, $5 \cdot 10^3$. Коэффициенты полидисперсности M_w/M_n для всех образцов (за исключением стандарта с $M_w = 2 \cdot 145 \cdot 10^3$) согласно сопроводительным данным, не превышали 1,1. Хроматографическая система обладала линейным диапазоном высокоэффективного разделения в интервале $M = 1 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^6$. При постановке эксперимента вне колоночных коммуникаций были сведены к минимуму. Тем не менее, принимая во внимание искающее влияние приборного уширения на форму хроматограмм, учет возможного размывания хроматографической зоны осуществляли согласно методу, предложенному в работе [10].

Вязкость растворов образцов ПНИ-Н определяли в вискозиметре Уббелоде с подвесным уровнем (диаметр капилляра 0,73 мм) при 25° в растворителе, который применялся для ВЭЖХ.

Приведенные на рис. 1 хроматограммы образцов ПНИ-Н в чистом ДМФА в диапазоне концентраций 0,025–1,5 г/дл показали сильную концентрационную зависимость вследствие проявления полиэлектролитных эффектов (преимущественно полиэлектролитного набухания), которые

**Молекулярно-массовые характеристики образцов ПНИ-Н
в ДМФА с 3% LiBr, используемых для расчета констант
К и а в уравнении Марка — Куна — Хаувинка**

$[\eta]$, дл/г	$\bar{M}_n \cdot 10^3$	$\bar{M}_w \cdot 10^3$	\bar{M}_w/\bar{M}_n
0,20	28,0	37,8	1,35
0,32	47,1	70,2	1,49
0,45	75,3	108,4	1,42
0,58	98,6	147,9	1,50
0,65	96,8	139,4	1,44
0,74	121,6	183,6	1,51
0,84	134,0	201,1	1,49
0,85	133,4	210,1	1,58
0,85	152,3	208,7	1,37
1,20	196,8	290,0	1,52

были обусловлены содержащимися в полимере карбоксильными группами. Подавление полиэлектролитного эффекта осуществлялось с помощью добавок бромида лития и ортофосфорной кислоты, хорошо зарекомендовавших себя при хроматографировании полиамидокислоты [7], также содержащей карбоксильные группы. Отсутствие зависимости времени удерживания ПНИ-Н от концентрации пробы в ДМФА с добавками (рис. 2) служит экспериментальным доказательством полноты подавления полиэлектролитного эффекта.

Работа с исследуемым полимером имела некоторые особенности. Так, наблюдалось его продолжительное (в течение нескольких суток при 20°) растворение, сопровождавшееся снижением интенсивности рассеяния света раствором с концентрацией 1 г/дл до постоянной величины. Деструкция растворов полимера с $[\eta]=0,88$ дл/г в ДМФА с LiBr при 20° не обнаруживалась в течение 2 мес. При более продолжительном хранении концентрированного раствора ПНИ-Н в тех же условиях происходит его значительное структурирование без коагуляции. При этом $[\eta]$ изучаемого образца полимера за 2 года повысилась с 0,8 до 1,2 дл/г.

Приведенные выше факты наряду с отмеченными в процессе работы хорошими пленкообразующими свойствами олигомерных образцов ПНИ-Н указывают на сильные межцепочные взаимодействия, характерные для этого полимера. Подобные взаимодействия отмечались ранее и для карбового полинафтилимида, описанного в статье [6], несмотря на отсутствие в последнем свободных карбоксильных групп.

Для получения зависимости вида $[\eta]=f(M)$ использовали набор специально синтезированных образцов ПНИ-Н с $[\eta]$ в диапазоне 0,2–1,20 дл/г (хроматограммы этих образцов приведены на рис. 3). Оценка средних значений ММ данных образцов, степени их полидисперсности (таблица) с учетом коррекции на приборное уширение согласно методике [11] показала, что синтезированные образцы ПНИ-Н характеризуются узким уни-модальным ММР, следовательно, их можно рассматривать как фракции полимеромологического ряда. Это позволило избежать трудоемкой операции фракционирования полимера, сопровождающейся значительными потерями массы образца для данного класса полимеров [6].

На основании экспериментальных величин V_R , соответствующих максимумам хроматограмм образцов с различными $[\eta]$, используя для математического описания калибровочной кривой методику [12], рассчитаны значения констант в уравнении Марка — Куна — Хаувинка для ПНИ-Н в ДМФА с LiBr (в интервале ММ от $3,0 \cdot 10^4$ до $3,0 \cdot 10^5$).

$$[\eta] = 5,3 \cdot 10^{-6} M^{0,9}$$

Следует отметить, что полученные из хроматографических данных значения α в уравнении Марка — Куна — Хаувинка удовлетворительно согла-

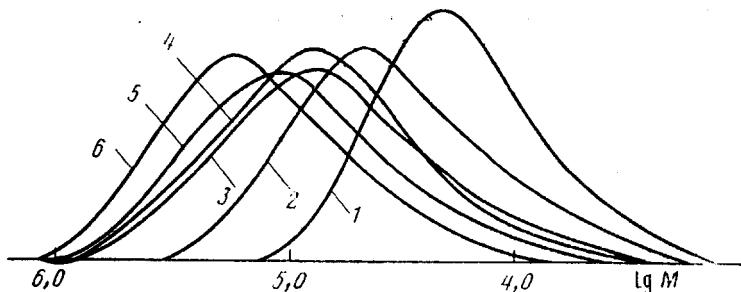


Рис. 3. Суперпозиция нормированных хроматограмм калибровочных образцов ПНИ-Н с $[\eta]=0,2$ (1); 0,32 (2); 0,58 (3); 0,65 (4); 0,84 (5) и 1,20 дл/г (6)

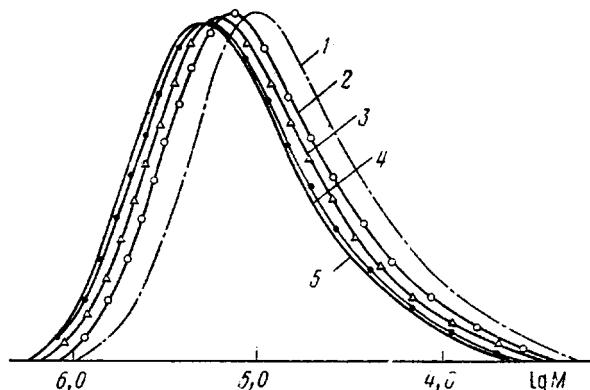


Рис. 4. Изменение ММР образца ПНИ-Н в процессе высокотемпературной поликонденсации через 1 (1); 2,5 (2); 4 (3); 5,5 (4) и 7,0 ч (5) после начала синтеза

суются со значениями, рассчитанными ранее [13] независимыми методами для ПНИ-Н в другом растворителе (ДМАА с LiCl). Такой факт указывает на выполнимость универсальной калибровки для данной системы полимер – растворитель, несмотря на некоторые опасения по поводу некорректности использования универсальной калибровки. Эти опасения вызывались существенной разницей химической структуры ПС и ПНИ-Н, а также повышенной равновесной жесткостью макромолекул ПНИ-Н (по данным работы [13], длина статистического сегмента Куна для данного полимера равна 100 Å).

На рис. 4 представлены хроматограммы образцов ПНИ-Н, отобранных уже в процессе ОВПЦ. Исследование кинетики этого процесса показало, что в начале синтеза происходит образование олигомеров. Быстрое нарастание ММ наблюдается в первые 3 ч синтеза. Важно отметить, что хроматограммы образцов, отобранных по завершении роста ММ, не содержат примесей низкомолекулярных продуктов. Учитывая высокую разрешающую способность ВЭЖХ именно в области низких ММ, можно утверждать, что процесс ОВПЦ идет в данной системе до конца, а не до образования олигомеров, как можно было ожидать.

Полученные довольно узкие унимодальные картины ММР образцов ПНИ-Н, отобранных во время синтеза, соответствуют ММР, характерному для неравновесных процессов поликонденсации. Предположение о неравновесности ОВПЦ при синтезе исследуемого полимера подтверждается также отсутствием снижения $[\eta]$ ПНИ-Н при проведении ОВПЦ без отгонки образующейся воды.

Таким образом, использование ВЭЖХ позволило исследовать кинетику процесса ОВПЦ нового некардового растворимого ПНИ и показать отсут-

ствие примесей низкомолекулярных продуктов поликонденсации (рис. 4). Это подтверждает, что синтез ПНИ, образующих шестичленные циклы, в отличие от ПФИ имеет неравновесный характер.

Авторы благодарят С. А. Павлову за полезные замечания при обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградова С. В., Выгодский Я. С. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 7. С. 1225.
2. Коршак В. В., Русанов А. Л., Батиров И. П. // Пласт. массы. 1982. № 8. С. 14.
3. Коршак В. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 7. С. 15.
4. Виноградова С. В., Коршак В. В., Выгодский Я. С., Локшин Б. В. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 5. С. 1091.
5. Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 9. С. 1987.
6. Выгодский Я. С., Молодцова Е. Д., Виноградова С. В., Тимофеева Г. И., Павлова С.-С. А., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 2. С. 100.
7. Нефедов П. П., Лавренко П. Н. Транспортные методы в аналитической химии. Л., 1979. С. 232.
8. 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.
9. Кацмарчик О. С., Кузнецова Г. Б., Лазарева М. А., Нефедов П. П., Кудрявцев Г. И., Широкова Л. Г. // Хим. волокна. 1985. Т. 16. С. 21.
10. Виленчик Л. З., Куренбин О. И., Чубарова Е. В., Жмакина Т. П., Нестеров В. В., Беленький Б. Г. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 12. С. 2804.
11. Нестеров В. В., Чубарова Е. В., Виленчик Л. З. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 2. С. 463.
12. Беленький Б. Г., Колегов В. И., Нефедов П. П., Александров М. Л., Мелас В. Б. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 907.
13. Кузнецова Г. Б., Силинская И. Г., Калашников Б. О., Каллистов О. В., Широкова Л. Г., Эфрос Л. С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 586.

Ленинградский научно-исследовательский
институт химических волокон
и композиционных материалов

Поступила в редакцию
10.01.89

УДК 541(64+18.059)

Ю. П. Мирошников, Г. С. Козлова, Ю. Н. Волошина

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

На примере смесей ПММА (дисперсная фаза) – ПС (матрица) изучено влияние малых добавок третьего и последующих взаимно несовместимых полимерных компонентов на размер и полидисперсность частиц основной дисперсной фазы. Введение 5% третьего полимера способствовало существенному (в 5–6 раз) снижению размера и полидисперсности частиц ПММА в изученных смесях и тем в большей степени, чем большее содержание основной дисперсной фазы. Последующее введение малых добавок четвертого, пятого и шестого полимерных компонентов не приводило к стольенным эффектам. Подобное влияние третьего полимера на фазовую структуру смесей объясняется изменением баланса между процессами дробления и коалесценции частиц дисперсной фазы в процессе смешения.

Фазовая структура смесей полимеров формируется на стадии процессов смешения и переработки, когда компоненты находятся в вязкотекучем или высокоэластическом состоянии. При достаточной продолжительности смешения устанавливается динамическое равновесие между процессами дробления и коалесценции капель дисперсной фазы. Оказывая влияние на тот или другой из этих процессов, можно смещать равновесие дробление – коалесценция в нужном направлении.