

© 1990 г. С.-С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, И. И. Пономарев,  
А. Л. Русанов, Н. Г. Матвелашивили, С. В. Виноградова

## ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИ(*o*-АМИНОФЕНИЛЕН)НАФТОИЛЕНИМИДОВ

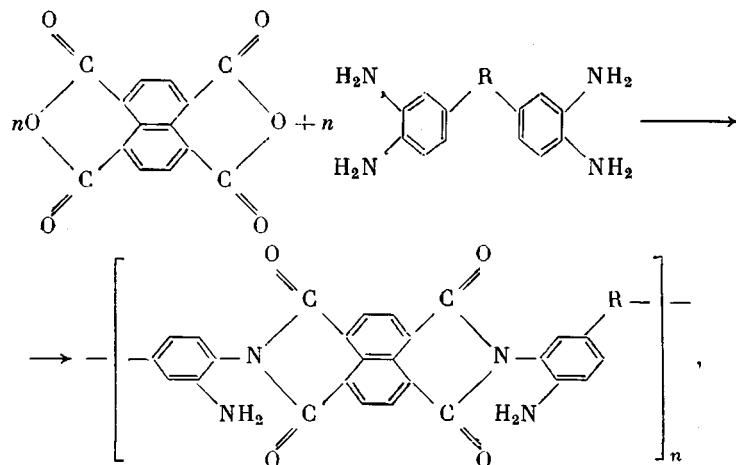
Методами седиментации и вискозиметрии проведено изучение гидродинамических свойств и ММ поли(*o*-аминофенилен)нафтоиленимидов на основе диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты и ароматических тетрааминов различного строения. Все исследованные полимеры обладают высокими значениями характеристической вязкости и ММ. Найденные значения ряда гидродинамических параметров характерны для линейных макромолекул в хороших растворителях. Гидродинамические свойства исследованных образцов зависят от строения исходных тетрааминов, в частности от донорно-акцепторных свойств мостиковой группировки.

Полигетероарилены, содержащие в полимерной цепи ароматические тетероциклы различного строения и сочетающие высокие теплофизические и деформационно-прочностные свойства с хорошей перерабатываемостью в изделия, представляют несомненный интерес.

В ряду полигетероариленов поли(*o*-аминофенилен)нафтоиленимиды (ПАНИ) привлекают особое внимание, обусловленное возможностью получения на их основе путем термической циклизации в твердой фазе наиболее термостойких на сегодняшний день полинафтоиленбензимидазолов [1, 2].

Цель данной работы — изучение гидродинамических свойств и ММ полимеров, так как известно, что эти факторы, наряду с химическим строением, оказывают существенное влияние на макроскопические свойства полимеров.

Исследовали серию образцов ПАНИ на основе диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты и различных ароматических тетрааминов



где R=—(I); O(II); CO(III); SO<sub>2</sub>(IV).

Синтез ПАНИ проводили методом низкотемпературной поликонденсации в растворе в N-метилпирролидоне (МП) по методике [3]. Так как после переосаждения из реакционного раствора полимеры растворяются только в серной кислоте, исследовали их реакционные растворы, разбавленные МП до концентрации полимера 1 г/дл.

Вязкость исследованных образцов ПАНИ определяли в модифицированном вискозиметре Уббелоде при 25±0,05° в МП для 4–5 концентра-

**Значения ММ и термодинамические параметры ПАНИ**

Образец, №	R	$[\eta]$ , дл/г	$k_x$	$S_0 \cdot 10^{13}$ , с <sup>-1</sup>	$k_s$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$A_2 \cdot 10^4$	$\gamma = \frac{k_s}{[\eta]}$	$\bar{v}$ , см <sup>3</sup> /г
I	—	1,60	0,37	—	—	—	—	—	—
II-1	O	1,28	0,37	1,03	1,23	37,0	57,2	0,96	0,602
II-2	O	1,72	0,45	1,08	1,55	55,5	48,9	0,94	0,602
II-3	O	1,80	0,48	1,15	1,61	62,5	41,0	0,86	0,602
II-4	O	2,85	0,29	1,25	1,65	90,0	30,5	0,58	0,602
III	CO	1,00	0,50	1,57	1,52	48,0	20,0	1,52	0,476
IV	SO <sub>2</sub>	1,06	0,31	2,08	1,57	80,0	8,9	1,48	0,494

ций в диапазоне 0,2–1,0 г/дл и двойной графической экстраполяцией значений  $\eta_{vd}/c$  и  $\ln \eta_{opta}/c$  на бесконечное разбавление находили характеристическую вязкость  $[\eta]$ . Время истечения чистого растворителя составляло 97 с, значение относительной вязкости 1,2–3,0. Константу Хаггинса  $k_x$ , которая характеризует степень взаимодействия полимерной цепи с растворителем, рассчитывали по уравнению Хаггинса  $\eta_{vd}/c = [\eta] + k_x[\eta]^2 c$  [4].

Коэффициенты седimentации  $s_c$  определяли из данных скоростной седиментации в ультрацентрифуге МОМ-3180 (Венгрия) при скорости вращения ротора 50 000 об/мин и температуре  $25 \pm 0,1^\circ$  для тех же растворов ПАНИ в МП. Графической экстраполяцией  $1/s_c$ , найденных для 4–5 концентраций в диапазоне 0,2–1,0 г/дл на  $c \rightarrow 0$ , находили константу седimentации  $S_0$ . Коэффициент  $k_s$ , характеризующий неидеальность системы полимер – растворитель, находили из концентрационной зависимости  $1/s_c = 1/S_0(1+k_s c)$  [5].

Средневесовую  $\bar{M}_w$  определяли из седиментационных данных по методу неустановившегося равновесия [6] в МП при температуре ротора  $25 \pm 0,1^\circ$ . Скорость вращения ротора подбирали таким образом, чтобы градиентная кривая пересекалась с линией мениска под углом  $\sim 45^\circ$ . Величину  $1/\bar{M}_w^{kaj}$ , найденную для растворов ПАНИ в том же диапазоне концентраций, экстраполировали на  $c \rightarrow 0$  для нахождения истинной величины  $\bar{M}_w$ . Значения второго вириального коэффициента  $A_2$ , также характеризующего неидеальность системы полимер – растворитель, рассчитывали из концентрационной зависимости  $1/\bar{M}_w^{kaj} = -1\bar{M}_w + 2A_2 c$  [5].

Удельный парциальный объем полимера в растворе  $\bar{v}$  и плотность МП  $\rho_0 = 1,028$  г/см<sup>3</sup>, необходимые для расчета величины  $\bar{M}_w$  из седиментационных данных, определяли пикнометрически.

ПАНИ в МП дают сильно окрашенные, темные, но прозрачные растворы, поэтому в качестве светофильтра при центрифугировании образцов использовали исследуемый раствор, которым заполняли второй сектор двухсекторной ячейки. Тем не менее  $\bar{M}_w$  и  $S_0$  образца ПАНИ-I определить не удалось вследствие темно-коричневой окраски его раствора в МП.

ММ и термодинамические параметры ПАНИ приведены в таблице, из которой видно, что исследованные образцы характеризуются достаточно высокими значениями характеристической вязкости  $[\eta]$  и  $\bar{M}_w$ . Кроме того, для всех исследованных образцов ПАНИ  $k_x < 0,5$ , что характерно для линейных макромолекул в термодинамически хорошем растворителе. Об этом свидетельствуют высокие значения  $k_s$  и  $A_2$ , которые являются функциями термодинамического качества растворителя в той же мере, что и  $[\eta]$ . И, наконец, значения показателей степени  $a$  и  $b$  уравнений типа Марка – Куна – Хаувинка для ПАНИ-II в МП  $[\eta] = K_n M^n = 1,1 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,89}$  и  $S_0 = K_n M^{(1-b)} = 4,1 \cdot 10^{-15} \bar{M}_w^{0,31}$  характерны для линейных макромолекул с повышенной равновесной жесткостью цепи в термодинамически хорошем растворителе. Правда, эти параметры требуют некото-

рого уточнения, так как получены по четырем точкам, соответствующим нефракционированным образцам.

В то же время гидродинамическое поведение макромолекул исследуемых полимеров различно. Анализ данных таблицы показывает, что для ПАНИ-II, имеющего кислородный мостик, значениям  $[\eta] > 1$  соответствуют более низкие значения  $S_0$  и  $\bar{M}_w$ , чем для образцов ПАНИ-III и ПАНИ-IV, содержащих между фенильными кольцами карбонильную или сульфоновую группу. Такое же заметное различие наблюдается в значениях удельного парциального объема  $\bar{v}$  и величины  $\gamma = k_s/[\eta]$ , которая для них приближается к  $\gamma = 1,66$ , характерной для гибких линейных макромолекул, дающих в растворе гауссовые клубки.

Другими словами, проведенные исследования позволяют с достаточной степенью достоверности утверждать, что макромолекулы ПАНИ-III и ПАНИ-IV обладают большей равновесной гибкостью полимерной цепи, чем ПАНИ-II. Этот экспериментальный факт может быть объяснен, исходя из данных по реакционной способности аминогрупп в тетрааминах [7]. Так, в 3,3',4,4'-тетрааминовом эфире наиболее реакционноспособными являются более основные аминогруппы в положении 4,4', что позволяет провести реакцию ацилирования преимущественно по этим группам [8], в результате чего повторяющаяся структурная единица содержит одну длинную виртуальную связь и один угол у атома кислорода. Таким образом, в случае ПАНИ-II реализуется наиболее вытянутая конформация макромолекулы. Иная ситуация наблюдается при использовании 3,3',4,4'-тетрааминодифенилсульфона, содержащего электроноакцепторную  $\text{SO}_2$ -группу, реакционная способность аминогрупп в положении 3,3' значительно выше, чем в положении 4,4', и у ПАНИ-IV реализуется соответственно наиболее изогнутая конформация полимерной цепи. Анализ реакционной способности аминогрупп в 3,3',4,4'-тетрааминобензофеноне [7] позволяет сделать вывод, что в этом тетраамине наряду с ацилированием аминогрупп в положении 3,3' возможно замещение по 4,4'-аминогруппам. Этот факт способствует формированию набора конформаций макромолекул, которые обусловливают промежуточную между ПАНИ-II и ПАНИ-IV равновесную жесткость макромолекул ПАНИ-III.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В. В., Русанов А. Л., Батыров И. // Пласт. массы. 1982. № 18. С. 14.
2. Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Коршак В. В. // Успехи химии полигетероариленов. Тбилиси, 1988. 126 с.
3. Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Петровский П. В., Ормоцадзе Н. Ш., Русанов А. Л., Берлин А. М., Адырхалеева Ф. И. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 8. С. 1730.
4. Huggins M. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1942. V. 64. № 10. P. 2716.
5. Fujita H. Foundations of Ultracentrifugal Analysis. N. Y., 1975. P. 325.
6. Archibald W. J. // J. Appl. Phys. 1947. V. 18. № 4. P. 362.
7. Коршак В. В., Кособуцкий В. А., Русанов А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 9. С. 1931.
8. Казаццева Е. А., Алексеева С. Г., Западинский Б. И., Урман Я. Г., Лиогонький Б. И., Слоним И. Я. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 2. С. 372.

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию  
02.03.90