

УДК 541(24+64) : 532.77

© 1991 г. Н. А. Василенко, Е. И. Ахметьева, Е. Б. Свиридов,
 В. И. Берендеев, Е. Д. Рогожкина, О. Ф. Алкаева,
 К. К. Кошелев, А. Л. Изюмников, Б. В. Котов

**РАСТВОРИМЫЕ ПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ
 4,4'-ДИАМИНОТРИФЕНИЛАМИНА.
 СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ,
 СВОЙСТВА РАСТВОРОВ**

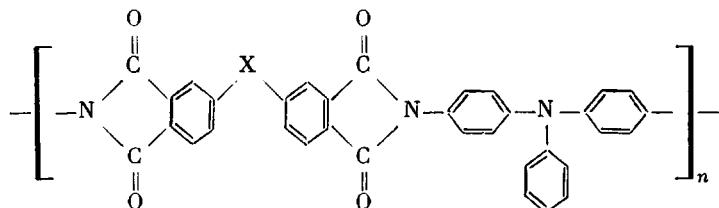
Синтезированы растворимые ПИ на основе 4,4'-диаминотрифениламина (ДАТФА) и диангидридов дифенилоксайд-, дифенил-, дифенилсульфон- и бензофенон-3,4,3',4'-тетракарбоновых кислот (ДФО, ДФ, ДФС и БЗФ соответственно) с использованием метода химической имидизации промежуточных полiamидокислот (ПАК) в растворе в N-метилпирролидоне (МП), охарактеризована их растворимость и изучено поведение в концентрированных растворах в МП и 1,1,2,2-тетрахлорэтане (ТХЭ). Калориметрическим методом определены энталпии растворения полииimidов ДАТФА – ДФО и ДАТФА – БЗФ в МП, ТХЭ и других растворителях; экспериментальные значения хорошо совпадают с рассчитанными по аддитивной схеме из теплот растворения модельных соединений, за исключением растворов в CHCl_3 , где предположена и показана ассоциация макромолекул ПИ. Методами ГПХ, светорассеяния и вискозиметрии исследованы молекулярные характеристики и свойства разбавленных растворов полииимида ДАТФА – ДФО. ММР исследованных образцов характеризуется наличием низкомолекулярного шлейфа, вследствие чего полидисперсность значительно возрастает с увеличением средней молекулярной массы образцов ПИ. Экспериментальная зависимость $\lg [\eta] - \lg M_n$ для растворов ПИ в МП и ТХЭ обнаруживает заметную кривизну, обусловленную негауссностью цепей в исследованном интервале ММ. По данным вискозиметрии в θ -условиях определены невозмущенные размеры молекул ПИ и оценена их равновесная гибкость. Найденная по этим данным длина сегмента Куна $A = 41 \text{ \AA}$, а стерический параметр $\sigma = 1,1$, что свидетельствует о свободном (в термодинамическом смысле) внутреннем вращении.

Ароматические полииimidы, как правило, нерастворимы в органических растворителях из-за сильного межцепного взаимодействия, обусловленного дисперсионным и электростатическим взаимодействием имидных циклов [1] или донорно-акцепторным взаимодействием [2, 3] в сочетании с неспецифическими ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Растворимость полимеров этого класса появляется лишь при выполнении определенных структурных требований к полимерной цепи [4], ослабляющих указанные взаимодействия. Это может быть достигнуто, например, введением орто-заместителей, экранирующих имидные циклы [2], или достаточно объемистых боковых заместителей, как это реализовано в случае хорошо известных растворимых кардовых ПИ [5].

Нами обнаружено, что ПИ на основе 4,4'-диаминотрифениламина (ДАТФА) и диангидридов двухъядерных ароматических тетракарбоновых кислот, по строению цепи близкие к кардовым ПИ, но содержащие боковой ароматический заместитель существенно меньшего размера, растворимы в некоторых органических растворителях, таких как N-метилпирролидон (МП), 1,1,2,2-тетрахлорэтан (ТХЭ), в меньшей степени – в ДМАА, ДМФА, CHCl_3 , CH_2Cl_2 и других растворителях. ПИ на основе ДАТФА упоминаются в числе других ПИ в некоторых ранних патентах, но без указаний на их растворимость, и, по-видимому, реально не были получены. Полипиromеллитимид на основе ДАТФА впервые был синтезирован

в работе [6], его термическая деструкция исследована в работе [7]; полученные данные показывают, что по термостойкости этот полимер практически не уступает широко известному полициромеллитиду из 4,4'-дiamинодифенилового эфира.

Растворимые ПИ на основе ДАТФА общей структуры



($X = O(DFO)$, $-(D\Phi)$, $SO_2(DFC)$, $CO(BZ\Phi)$) синтезировали низкотемпературным двустадийным методом в растворе в МП с использованием химической имидизации смесью уксусный ангидрид — пиридин, который по условиям аналогичен методу получения карбовых ПИ [5]. Использовались также и другие катализитические дегидратационные системы.

В отличие от ароматических ПА молекулярные характеристики известных растворимых ПИ и свойства их разбавленных растворов изучены крайне недостаточно [8, 9]. В настоящей работе описан синтез растворимых ПИ на основе ДАТФА, рассмотрены результаты исследования их растворимости и свойств растворов, приведены и обсуждаются молекулярно-массовые характеристики, полученные различными методами, главным образом на примере полииамида ДАТФА — DFO. Термические, механические и другие свойства ПИ на основе ДАТФА будут рассмотрены в отдельной публикации.

ДАТФА получали катализитическим восстановлением 4,4'-динитротифениламина (ДНТФА) водородом в присутствии катализатора Pd на угле в виде суспензии в органических растворителях или их смесях с водой, из которых происходила и кристаллизация полученного диамина; выход ДАТФА составлял 70–80%, т. пл. 186,5–187,5°. Для поликонденсации ДАТФА дополнительно очищали сублимацией в вакууме ($\sim 10^{-2}$ мм рт. ст.), что, однако, не изменяло температуры плавления, но приводило к практически бесцветному продукту.

Исходный ДНТФА¹ получали конденсацией *n*-нитрохлорбензола с анилином в высококипящем органическом растворителе в присутствии K_2CO_3 с выходом до 80–85% (в расчете на анилин) после перекристаллизации сырого продукта или его отмыки; $T_{пл} = 197–198^{\circ}$.

Диангидриды DFO, DΦ, DFC и BZΦ перекристаллизовывали из уксусного ангидрида после кипячения с обратным холодильником, затем после сушки сублимировали в вакууме ($\sim 10^{-2}$ мм рт. ст.); темпертуры плавления очищенных диангидридов составляли 227–228, 285–286, 289–289,5 и 226–227° соответственно.

МП очищали отгонкой азеотропной смеси при атмосферном давлении после добавления к продажному растворителю воды и бензола (на 700 мл МП 90 мл бензола и 35 мл воды), затем после отгонки небольшого количества МП в куб добавляли твердый CaH_2 и оставляли на ночь, после чего МП перегоняли в вакууме над свежей порцией CaH_2 ; перегнанный и осушенный МП хранили в тщательно закрытой от атмосферной влаги емкости. ТХЭ квалификации ч. очищали, несколько раз встряхивая с концентрированной серной кислотой и отделяя окрашенный кислотный слой до тех пор, пока последний практически не перестанет окрашиваться; далее промывали слой растворителя водой при встряхивании до нейтральной реакции промывных вод, сушили в течение 1 сут над свежепрокаленным $CaCl_2$ и перегоняли в вакууме; хранили очищенный и осушенный ТХЭ в темной запарфиненной емкости в темноте. Остальные использованные растворители очищали и осушали соответственно приводимым в литературе рекомендациям.

Синтез ПИ из ДАТФА и диангидридов проводили соответственно методике [5], используя МП в качестве растворителя и для циклодегидратации образующейся полиамидокислоты (ПАК) смесь уксусной ангидрида — пиридин (перегнанных перед использованием; пиридин осушали над плавленным KOH) в мольном отношении к ПАК 1 : 4 : 3,5.

Например, к раствору 6,884 г (0,025 моля) ДАТФА в 50 мл МП при интенсивном перемешивании и охлаждении смесью лед — вода присыпали 7,911 г (0,025 моля + 2%-ный избыток) диангидрида DFO. После полного растворения реагентов охлаждение убирали и реакционный раствор при постоянном токе аргона

¹ Авторы выражают благодарность М. М. Ельчанинову, Т. П. Шапировской, В. В. Якубенко, З. Н. Лерман, Т. А. Федоровой и И. И. Филенко, разработавшим эффективный метод синтеза ДАТФА.

над поверхностью перемешивали в течение 2 ч. Полученный вязкий 16%-ный раствор ПАК разбавляли МП до 5–7,5% и к нему добавляли смесь 9,5 мл уксусного ангидрида и 7,1 мл пиридина, после чего при продолжающемся перемешивании постепенно повышали температуру реакционного раствора до 100–110° и продолжали перемешивание при этой температуре 4 ч, после чего выключали нагрев и оставляли реакционный раствор на ночь. На следующий день осаждали полученный ПИ, выливая реакционный раствор по каплям или тонкой струйкой в большой объем дистиллированной воды, отфильтровывали выпавший ПИ и тщательно промывали его водой на фильтре, затем этанолом; после подсушивания на воздухе полученный ПИ длительно (несколько дней) сушили в вакууме при 120–150° до постоянной массы.

Для получения образцов ПИ с различной молекулярной массой и с разными концевыми группами использовали ДАТФА и диангидрид в соотношениях, отличающихся от стехиометрического, а также заменяли часть ДАТФА или диангидрида анилином или фталевым ангидридом соответственно.

Пленки ПИ получали из растворов в ТХЭ или МП путем полива и сушки при 60–80° с последующим прогревом пленок в вакууме при 100–120°. ИК-спектры тонких пленок ПИ содержали характерные для ПИ полосы с максимумами в области 1780, 1720, 1380 и 730 cm^{-1} ; некоторые вариации положения максимумов наблюдались для разных диангидридов. В ИК-спектрах отсутствовали полосы, характерные для звеньев ПАК, что указывает на высокую полноту превращения в ПИ.

Растворы ПИ, особенно концентрированные, обычно готовили, присыпая навеску ПИ к определенному количеству растворителя при перемешивании. Темперты растворения ПИ определяли с помощью микрокалориметра ДАК-I-IA с точностью до 1%. Учитывалась теплота смачивания чашечки, в которую помещалась навеска полимера. Калибровку проводили как по теплотам растворения эталонных соединений (KCl в воде), так и методом электрической калибровки. Из экспериментальных данных определяли средние значения и дисперсии теплот растворения, рассчитанные на 1 моль повторяющегося звена полимера или на 1 моль модельного соединения. Концентрации растворов при калориметрических измерениях не превышали 0,015 моль/л; в этом интервале концентраций мольные теплоты не зависели от величины навески.

Молекулярные характеристики образцов ПИ изучали методами светорассеяния, ГПХ и вискозиметрии.

Приведенные интенсивности рассеяния света R_{uv} измеряли на фотогониометре «Fica-50» при вертикально поляризованном падающем свете с $\lambda_0=546$ нм в интервале углов рассеяния 30–150° при температуре 25°. Калибровку прибора проводили по рассеянию бензола, принимая для него $R_{uv}=2,27 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$. Растворы ПИ и растворители (МП, ТХЭ) очищали от пыли фильтрованием через мембранные фильтры «Sartorius SM-116» с размером пор 0,45 мкм. Растворы полиимида ДАТФА – ДФО имели желтоватую окраску, поэтому в измеренные интенсивности светорассеяния вводили соответствующие поправки. Для этого предварительно определяли коэффициент экстинкции при $\lambda_0=546$ нм для растворов ПИ различных концентраций, причем такие измерения выполняли для каждого образца, поскольку интенсивность окраски и соответственно коэффициент экстинкции зависели от ММ полимера. Установлено возрастание коэффициента экстинкции раствора с уменьшением ММ образца ПИ.

Значения средневесовой молекулярной массы M_w и второго вириального коэффициента A_2 для исследованных образцов находили по общепринятой методике [10]. Инкремент показателя преломления растворов измеряли на дифференциальному рефрактометре. Для исследованного полииамида ДАТФА – ДФО в МП и ТХЭ получены значения dn/dc , равные 0,215 и 0,211 $\text{см}^3/\text{г}$ ($\lambda_0=546$ нм) соответственно.

Различные средние ММ и полидисперсность образцов полииамида ДАТФА – ДФО оценивали методом ГПХ на гель-хроматографе «Waters». При использовании набора из трех колонок «uBONDAGEL» («Linear», E-1000 и E-425) элюентом являлся МП или раствор 0,1 м. LiCl в МП. Скорость элюирования составляла 0,45 мл/мин. Хроматограммы ПИ получали также при использовании ультрастригелевой колонки «Linear» с элюированием в ТХЭ или в его смеси с ТГФ. Скорость элюирования при этом была также 0,45 мл/мин. Для калибровки прибора использовали стандарты ПС. Из полученных хроматограмм исследованных образцов ПИ с помощью калибровочной зависимости вычисляли значения различных средних ММ: M_n^* , M_w^* и M_z^* эквивалентных цепей ПС.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ ПИ измеряли с помощью вискозиметра Биншофа при 25, 40, 60 и 80°.

ДАТФА в силу его высокой основности (для наиболее близкого к нему 4,4'-диаминодифениламина pK_{a1} и pK_{a2} в нитрометане равны 11,41 и 9,68 [11]) обладает высокой реакционной способностью по отношению к диангидридам и при проведении поликонденсации в МП вязкость реакционного раствора быстро нарастает до предельных значений. При химической имидизации полученных ПАК смесью уксусный ангидрид – пиридин наблюдалась интенсивное промежуточное окрашивание реакционных растворов, которое, как показано в работах [12, 13], относится к образованию промежуточных изоимидных структур. В использованных условиях син-

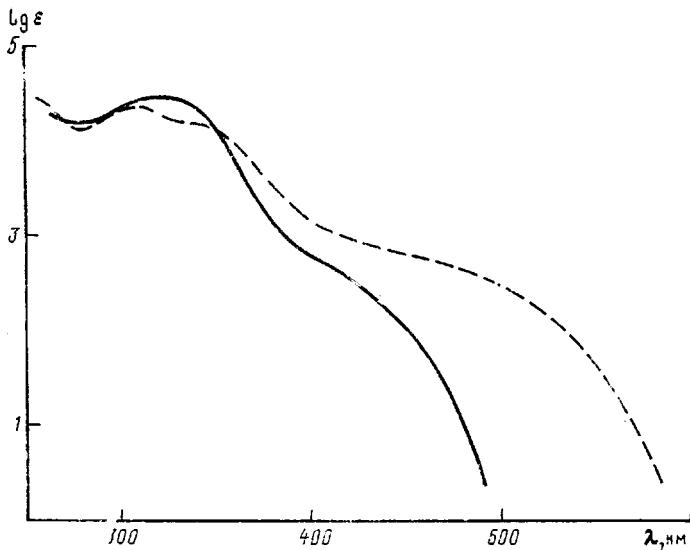


Рис. 1. Спектры поглощения полииамида ДАТФА – ДФО (сплошная кривая) и ДАТФА – БЗФ (штриховая) в растворах в ТХЭ

теза ПИ, как показано для случая полииамида ДАТФА – ДФО [13], где поглощение ПИ и изоимидных звеньев наблюдается в различных областях длин волн, изоимидные звенья в полученных образцах ПИ отсутствуют.

ПИ на основе ДАТФА окрашены, хотя и менее глубоко, чем соответствующие полиизоимида [12]. Пленки и растворы полииамида ДАТФА – ДФО окрашены в желтый цвет, тогда как для остальных ПИ на основе ДАТФА характерна оранжевая или красно-оранжевая окраска, углубляющаяся по мере увеличения сродства к электрону исходного диангидрида; спектры пленок этих ПИ приведены в работе [14]. На рис. 1 показаны спектры поглощения полииамида ДАТФА – ДФО и ДАТФА – БЗФ в растворах в ТХЭ; менее глубокая окраска первого из них явилась основанием для его выбора в качестве объекта для изучения молекулярно-массовых характеристик методом светорассеяния.

Значения η_{1n} полученных ПИ и исходных ПАК весьма близки, что дает основание предположить отсутствие или незначительное протекание процессов деструкции полимерной цепи в ходе химической циклизации. В табл. 1 приведены типичные значения η_{1n} для ПИ на основе ДАТФА и различных диангидридов двухъядерных тетракарбоновых кислот. Здесь же для пленок полииамидов ДАТФА – ДФО и ДАТФА – БЗФ даны значения предела прочности при растяжении σ_p и относительного разрывного удлинения ε_p . Высокие значения ε_p связаны с присутствием в пленках остатков растворителя ($\sim 15\text{--}20$ мас. %), прочно удерживаемого в пленках и оказывающего пластифицирующее действие; удаление растворителя при нагревании в вакууме при температурах выше T_c полимеров резко уменьшает ε_p до 24 и 14% соответственно при практическом сохранении значений σ_p .

Все ПИ из ДАТФА и двухъядерных тетракарбоновых кислот растворимы в МП и ТХЭ, хотя проявляется и некоторая избирательность в зависимости от химической структуры ПИ. Наименее растворим полииамид ДАТФА – ДФ; полииамид ДАТФА – ДФО лучше растворим в ТХЭ, чем полииамид ДАТФА – БЗФ, оба они хорошо растворимы в МП; полииамид ДАТФА – ДФС хорошо растворяется как в МП, так и в ТХЭ. В гораздо меньшей степени и более избирательно в сильной зависимости от ММ и природы концевых групп эти ПИ растворимы также в CHCl_3 , CH_2Cl_2 , ДМАА, ДМФА, нитробензоле, пиридине, N,N-диметиланилине, диоксане, циклопентаноне. Однако практически ценными растворителями, позволяющими получать концентрированные растворы, являются только МП и ТХЭ.

Таблица 1

Характеристики растворимых полиимидов на основе ДАТФА

Полиимид	$[\eta]$ *, дл/г	Цвет	σ_p^{**} , МПа	ε_p^{**} , %
ДАТФА — ДФО	1,35	Желтый	119	82
ДАТФА — ДФ	0,8	Оранжевый	—	—
ДАТФА — ДФС	1,12	»	—	—
ДАТФА — БЗФ	1,86	Красно-оранжевый	142	73

* 0,5%-ный раствор в МП.

** Измерены на пленках, приготовленных в условиях, указанных в экспериментальной части.

Процесс растворения образцов ПИ, полученных и выделенных указанным выше методом, протекает в этих растворителях достаточно быстро без хорошо выраженной стадии набухания, что можно связать с рыхлой структурой данных образцов. Могут быть получены растворы с концентрацией ПИ 10–20 мас.%, но в случае растворов в МП они термодинамически нестабильны и застуживаются при хранении. Застижение наблюдается и для менее концентрированных растворов, начиная с ~1 мас.%, при достаточно высокой ММ полимеров. Нагреванием студни могут быть разрушены до образования внешние гомогенные растворы, которые, однако, быстро вновь застуживаются.

Другим выражением нестабильности концентрированных растворов в МП (это относится прежде всего, к полиимиду ДАТФА — БЗФ) является образование микрогелей, по-видимому, кристаллосольватной природы, что подтверждается наблюдением в поляризационном микроскопе. При длительном хранении застуживших концентрированных растворов полиимида ДАТФА — БЗФ в МП они полностью прорастают кристаллосольватными микрогелями и превращаются в непрозрачную массу. Эти явления полностью совпадают с описанными для других полимеров в известной монографии С. П. Папкова [15].

Более стабильными при хранении являются концентрированные растворы полиимидов ДАТФА — БЗФ и ДАТФА — ДФО в ТХЭ. Растворы этих ПИ в ТХЭ при концентрациях по крайней мере до 5 мас.% не застуживаются при длительном (2 года) хранении и в них не наблюдается образование кристаллосольватов.

С целью исследования специфики растворимости ПИ на основе ДАТФА измерены мольные энталпии растворения полиимидов ДАТФА — ДФО и ДАТФА — БЗФ, а также ряда модельных соединений (дифениловый эфир, бензофенон, N-фенилфталимид, трифениламин), в МП, ТХЭ и некоторых других растворителях. Во избежание влияния эффектов агрегирования и других нежелательных эффектов калориметрические измерения проводились при концентрации ПИ не выше 0,015 моль/л (~0,8 мас.%). Полученные значения ΔH_p приведены в табл. 2.

Согласно представленным данным, процесс растворения данных ПИ во всех исследованных растворителях является экзотермическим. Полученные результаты по мольным теплотам растворения модельных соединений (табл. 2) позволили рассчитать энталпии растворения ПИ по аддитивной схеме с учетом теплот плавления модельных соединений и принимая во внимание аморфную структуру ПИ на основе ДАТФА. Рассчитанные значения близки к экспериментальным во всех растворителях, за исключением CHCl_3 . Для растворов в CHCl_3 расчетные значения ΔH_p существенно более экзотермические, чем экспериментальные, что можно объяснить значительной ассоциацией макромолекул ПИ в указанном растворителе. Следует обратить внимание на близость по величине теплот растворения обоих ПИ в МП и ТХЭ, что указывает на их близкое термодинамическое качество по отношению к этим ПИ, несмотря на заметную разницу в параметрах растворимости. В связи с этим интересно отметить,

Таблица 2

Энталпии растворения ΔH_p образцов полимидов и модельных соединений при 298 К в различных растворителях

Соединение	Значения ΔH_p (кДж/моль) в растворителе					
	МП	ТХЭ	CHCl ₃	ФДМАЛ	пиридин	нитробензол
Дифениловый эфир	13,8 ± 0,1	13,1 ± 0,2	-0,44 ± 0,04	16,2 ± 0,3	11,3 ± 0,2	18,5 ± 0,25
Бензофенон	14,3 ± 0,05	9,4 ± 0,1	-2,7 ± 0,7	16,1 ± 1,1	16,0 ± 0,9	17,7 ± 0,2
N-Фенилфталимида	16,9 ± 0,05	13,7 ± 0,5	15,7 ± 0,1	18,2 ± 2,3 *	21,8 ± 0,1	12 ± 1 *
Трифениламина	15,5 ± 0,2	14,6 ± 0,1	14,7 ± 0,3	19,3 ± 0,2	20,9 ± 0,1	19,8 ± 0,4
ДАТФА — ДФО	-47,9 ± 0,1 (-41)	-45,1 ± 1,1 (-49)	-3,6 ± 0,3 (-58)	Растворим (-32)	Растворим (-28)	-38,5 ± 0,1 (-42)
ДАТФА — БЗФ	-52,3 ± 1,2 (-41)	-49,8 ± 1,2 (-54)	-12,2 ± 0,2 (-62)	-43,2 ± 0,5 (-33)	-38 ± 2 * (-24)	-39,1 ± 0,1 (-43)

Примечание. Положительные величины соответствуют эндотермическому процессу. В скобках приведены расчетные (из данных по модельным соединениям) значения энталпий растворения ПИ.

* Оценочные значения.

Таблица 3

Молекулярные характеристики образцов полииамида ДАТФА — ДФО

Образец, №	[η], см ³ /г			$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	$A_2 \cdot 10^4$, см ² ·моль/ г ²	$M_n^* \cdot 10^{-3}$	$M_w^* \cdot 10^{-3}$	$M_z^* \cdot 10^{-3}$	$\frac{M_w^*}{M_n^*}$	$\frac{M_z^*}{M_w^*}$
	TXЭ	МП	θ-растворитель							
1	136	144	123	—	—	22,4	204	470	9,1	2,30
2	—	113	—	—	—	24,7	156	307	6,3	1,97
3	99	108	81	59,0	4,5	23,0	133	270	5,8	2,03
4	98	93	—	—	—	18,6	102	218	5,5	2,15
5	78	73	63	40,2	6,2	15,7	72,6	142	4,6	1,95
6	72	72	—	—	—	16,7	72,1	131	4,3	1,82
7	59	56	—	—	—	17,0	55,8	87,0	3,3	1,56
8	59	58	50	27,4	9,9	7,2	33,2	65,3	4,6	1,97
9	51	53	—	26,5	9,6	14,3	50,0	78,2	3,5	1,57
10	—	41	—	—	—	16,9	41,6	61,5	2,5	1,50
11	26	26	—	11,0	18,0	9,3	20,6	31,6	2,2	1,53
12	21	21	—	—	—	7,5	15,7	25,2	2,1	1,60

что при добавлении МП к раствору ПИ в ТХЭ или ТХЭ к раствору в МП наблюдается осаждение полимера.

По данным о теплотах (энталпиях) растворения исследованные растворители можно расположить в следующий ряд по мере ухудшения их термодинамического качества:



Теплоты растворения полииамидов ДАТФА — ДФО и ДАТФА — БЗФ в МП и ТХЭ при повышении температуры резко уменьшаются, что свидетельствует об ухудшении термодинамического качества даже этих растворителей.

Анализ полученных данных позволяет сделать следующие выводы.

Теплоты растворения ПИ можно рассчитать по аддитивной схеме, исходя из теплот растворения модельных соединений, что указывает на подавляющий вклад неспецифических взаимодействий в энталпию взаимодействия в этих системах;

Макромолекулы ПИ во всех исследованных растворителях кроме CHCl_3 практически неассоциированы, т. е. образуют «истинные» растворы;

Существует нижняя критическая температура растворения даже для растворов в МП и ТХЭ.

В табл. 3 приведены значения молекулярных характеристик исследованных образцов полииамидов ДАТФА — ДФО, выбранного для более детального исследования. Величины A_2 и M_w были определены по данным светорассеяния в МП; значения этих параметров, измеренные для этих же образцов в ТХЭ, оказались близкими к полученным в МП. Близость значений A_2 свидетельствует об одинаковом термодинамическом качестве этих растворителей по отношению к ПИ, что согласуется с рассмотренными выводами на основе калориметрических измерений. По этой же причине, как видно из табл. 3, величины $[\eta]$ в данных растворителях практически совпадают.

В то же время по результатам измерений светорассеяния в CHCl_3 получены завышенные по сравнению с определенными в МП и ТХЭ значения ММ, что указывает на наличие ассоциатов молекул ПИ в этом растворителе и согласуется с выводом, сделанным выше.

При исследовании ММР образцов полииамида ДАТФА — ДФО были обнаружены некоторые специфические особенности в их поведении при хроматографировании. Так, при использовании набора колонок «μBONDAGEL» и МП в качестве элюента полученные гель-хроматограммы ПИ имели, как правило, бимодальный характер. При этом один из пиков (а для высокомолекулярных образцов единственный) независимо от средней ММ образца располагался вблизи предела исключения данного набора колонок (рис. 2). Площадь указанного пика уменьшалась по мере

снижения ММ образца; соответственно площадь второго пика возрастала, а его положение менялось уже в соответствии с его ММ. Такое поведение обычно характерно для полиэлектролитов. И в данном случае при добавлении соли в элюент (0,1 м. LiCl) упомянутые эффекты исчезают и гель-хроматограммы принимают «нормальный» вид (рис. 2). Однако и при этом у основных пиков сохраняется «шлейф» в низкомолекулярной области, простирающийся вплоть до появления пиков примесей.

Значительное увеличение шлейфа и расширение пика наблюдается на хроматограммах, полученных при элюировании в ТХЭ на ультрастированной колонке, причем в основном для высокомолекулярных образцов (рис. 3). Такой характер хроматограмм свидетельствует об адсорбции молекул ПИ на носителе. Добавлением ТГФ в элюент (объемная доля ТГФ $\gamma=0,2$) удается устранить этот эффект. Но и в этом случае остается низкомолекулярный шлейф, который, однако, здесь на всех хроматограммах обрывается в области выхода мономеров.

Появление шлейфа на хроматограммах, по-видимому, обусловлено наличием в образцах сравнительно низкомолекулярного продукта, образующегося вследствие инактивации примесями реакционных концевых групп макромолекул в основном на начальной стадии процесса поликонденсации.

В отсутствие реакций деструкции и межцепного обмена ММР полимеров на данной стадии процесса можно рассматривать как суперпозицию двух распределений. Одно из них относится к макромолекулам с неактивными концевыми группами, а другое — к макромолекулам с реакционноспособными концевыми группами. На полученных хроматограммах образцов ПИ массовые доли низкомолекулярных фракций, образующих шлейф, составляют 0,01–0,05. С учетом средних ММ данных фракций, составляющих $(1\text{--}3)\cdot10^3$, эти доли соответствуют 0,04–0,06 мас.% инактивирующей примеси (от веса полимера), если предположить в качестве таковой воду. Такая концентрация примеси вполне реальна в поликонденсационной системе. Не исключено, однако, что наличие низкомолекулярной фракции связано с деструкцией форполимера (ПАК) на стадии его циклизации.

В табл. 3 приведены значения средних ММ M_n^* , M_w^* и M_z^* , а также коэффициентов полидисперсности, рассчитанные из гель-хроматограмм, полученных при элюировании в системе 0,1 м. LiCl+МП. Близкие значения средних ММ были определены из хроматограмм, снятых при элюировании в смеси ТГФ+ТХЭ. По найденным значениям M_w^* в системе 0,1 м. LiCl+МП и данным светорассеяния для соответствующих образцов установлена зависимость $M_w^*=1,41 \cdot M_w^{1,03}$, которая оказалась практически линейной; поэтому рассчитанные из гель-хроматограмм значения коэффициентов полидисперсности M_w^*/M_n^* и M_z^*/M_w^* должны быть близки к истинным. Судя по найденным величинам этих коэффициентов для самых низкомолекулярных образцов ПИ, их ММР еще не слишком сильно отличается от наиболее вероятного распределения Флори. Но по мере увеличения средней ММ образцов значения коэффициентов полидисперсности возрастают, и особенно M_w^*/M_n^* , что в основном обусловлено влиянием низкомолекулярного шлейфа. При этом, однако, заметно расширяется основной пик. Как показала оценка для основного пика наиболее высокомолекулярного образца, $M_w/M_n \approx 4$. К сожалению, из-за отсутствия данных по ММР исходных форполимеров обсуждение причин этого уширения, равно как и наблюдаемого характера ММР полиимидов в целом, в настоящее время представляется преждевременным.

Тем не менее знание полидисперсности образцов ПИ оказывается совершенно необходимым при установлении для них соотношений между различными молекулярными параметрами, а также при оценке равновесной гибкости их цепей. Так, для установления зависимости $[\eta] - M_n$ средневязкостную ММ рассчитывали следующим образом. Из полученных гель-хроматограмм стандартным способом вычисляли величины M_n^* , используя при этом значение показателя степени $a=0,8$, которое было предварительно оценено по зависимости $[\eta] - M_w$. Поскольку значение a близ-

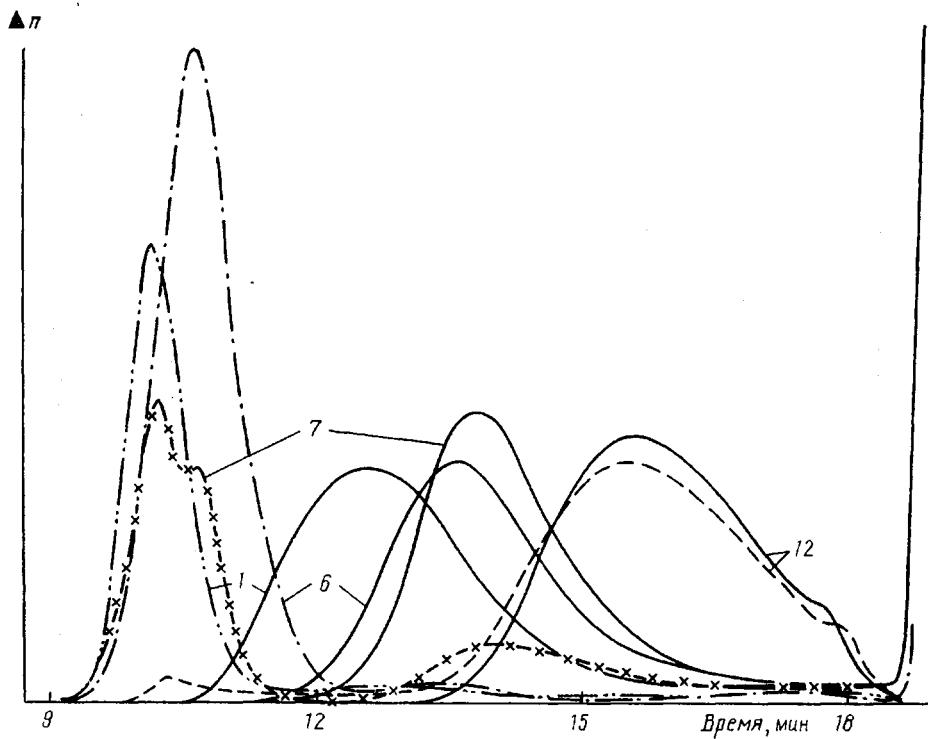


Рис. 2. Гель-хроматограммы образцов полииамида ДАТФА - ДФО, полученные на наборе колонок «μBONDAGEL». Элюент МП (штриховая и штрихпунктирные кривые), 0,1 м. LiCl (сплошные). Здесь и на рис. 3 номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 3

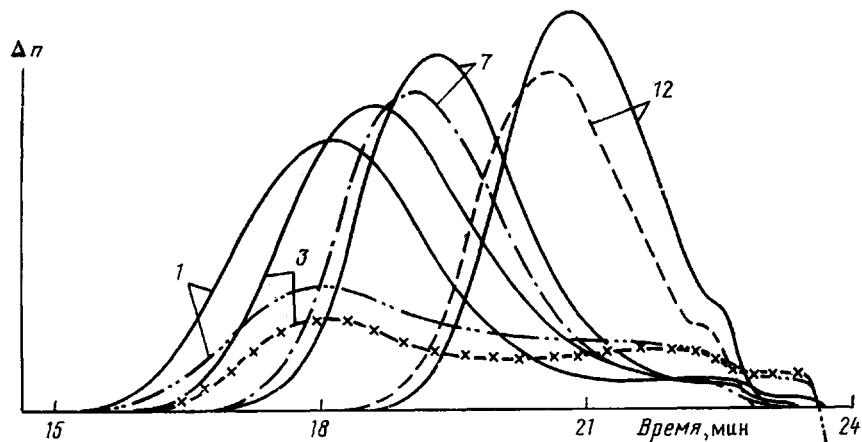


Рис. 3. Гель-хроматограммы образцов полииамида ДАТФА - ДФО, полученные на колонке «ULTRASTYRAGEL». Элюент ТХЭ (штриховая и штрихпунктирные кривые), ТГФ+ТХЭ ($\gamma=0,2$) (сплошные)

ко k единице, поправка на полидисперсность, несмотря на ее большую величину, оказалась невелика ($<10\%$). Для тех образцов, для которых не было измерено значение M_w методом светорассеяния, значения M_n вычисляли по найденным M_n^* с помощью приведенного выше соотношения между M_n^* и M_w .

На рис. 4 представлена зависимость $[\eta]$ в МП от M_n . На эту же зависимость ложатся точки и для ТХЭ, поскольку значения $[\eta]$ в данном растворителе практически совпадают с $[\eta]$ в МП. Как видно из рисунка, полученная зависимость нелинейна. В области более низких ММ она описывается уравнением Марка - Куна - Хаувинка

$$[\eta] = 1,2 \cdot 10^{-2} \cdot M_n^{0,83}$$

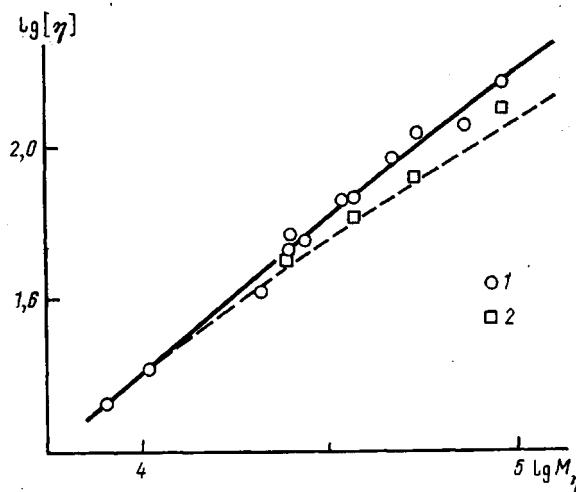


Рис. 4. Зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg M_\eta$ для образцов полиимида ДАТФА – ДФО в МП (1) и в θ -условиях (2). Штриховая линия – расчет по соотношению работы [17] при $A=41 \text{ \AA}$; $M_L=28,1 \text{ \AA}^{-1}$; $d_r=0,2$ и $\Phi_\infty=2,5 \cdot 10^{23}$

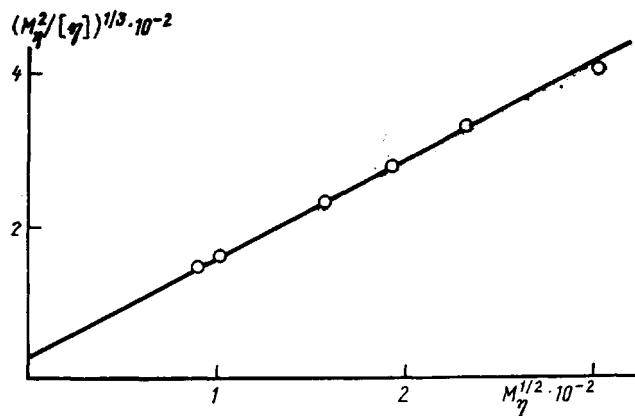


Рис. 5. Зависимость $(M_\eta^2/[\eta])^{1/3} \cdot 10^{-2}$ от $M_\eta^{1/2} \cdot 10^{-2}$ для образцов полиимида ДАТФА – ДФО в θ -условиях

В высокомолекулярной области ее наклон меньше и здесь ей соответствует соотношение

$$[\eta] = 3,43 \cdot 10^{-2} \cdot M_\eta^{0,73}$$

Значения показателя степени в этих уравнениях близки к предельному для гибкоцепных полимеров в хороших растворителях. Судя по найденным значениям A_2 , МП является таковым для данного ПИ. Наблюдаемое уменьшение A_2 с ростом ММ также характерно для этого случая. Вместе с тем, как показывает оценка, для низкомолекулярных образцов число статистических сегментов в цепи сравнительно невелико (для двух последних образцов в табл. 3 меньше 10). Поэтому наблюдаемое возрастание наклона зависимости $[\eta]$ – ММ с уменьшением ММ в данном случае обусловлено эффектами протекания клубков. В связи с этим оценка невозмущенных размеров из гидродинамических данных становится проблематичной. Чтобы обойти подобные трудности, необходимы данные по $[\eta]_0$, полученные в θ -условиях.

Для исследуемого ПИ было обнаружено, что значения $[\eta]$ его растворов в МП уменьшаются с ростом температуры. Проведенные методом светорассеяния измерения показали, что значения A_2 также уменьшаются с увеличением температуры, но ММ при этом остается практически неизменной. Эти данные свидетельствуют (как и данные калориметрических измерений) о наличии НКТС для системы полимер – растворитель.

По температурной зависимости A_2 было установлено, что для растворов ПИ в МП коэффициент A_2 обращается в нуль при 80° . При этой температуре были измерены значения $[\eta]$ для нескольких образцов ПИ.

С аналогичной целью были выполнены измерения светорассеяния растворов ПИ в смешанном растворителе МП+циклогексанол различного состава при 25° . Выбор этого осадителя обусловлен близостью показателей преломления компонентов данной смеси ($\Delta n < 0,008$). В таком случае θ -условиям, как было установлено, отвечает смесь с объемной долей циклогексанола $\gamma = 0,2$.

Для оценки невозмущенных размеров молекул исследуемого ПИ ДАТФА – ДФО использовали методику, предложенную в работе [16], основанную на теории [17]. На рис. 5 приведен график зависимости $(M_n^2/[\eta])^{1/2}$ от $M_n^{1/2}$, построенный в соответствии с этой методикой, по данным $[\eta]_0$, полученным в θ -условиях (табл. 3). Использовали также значения $[\eta]$ в МП для двух самых низкомолекулярных образцов, для которых эффекты набухания должны практически отсутствовать. Как видно, все точки удовлетворительно укладываются на одну прямую.

Из наклона этой прямой найдено значение относительных невозмущенных размеров $\langle R^2 \rangle_0/M = 1,47 \text{ \AA}^2$, где $\langle R^2 \rangle_0$ – средний квадрат расстояния между концами цепи. В расчетах константу Флори Φ_∞ полагали равной $2,5 \cdot 10^{23}$ [18], а величину приведенного гидродинамического диаметра цепи $d_r = 0,2$. При таких значениях параметров из интерсепта прямой получена величина ММ единицы длины цепи $M_L = 28,6 \text{ \AA}^{-1}$, что хорошо согласуется со значением этого параметра ($28,1 \text{ \AA}^{-1}$) для транс-цепи исследуемого ПИ. Найденной величине невозмущенных размеров ПИ при $M_L = 28,1 \text{ \AA}^{-1}$ отвечает длина сегмента Куна $A = 41 \text{ \AA}$. При этом значении A гидродинамический диаметр цепи $d \approx 8 \text{ \AA}$, что близко к значениям d , найденным ранее для ПА.

На рис. 4 представлена зависимость $[\eta]_0$ – ММ, рассчитанная по модифицированному соотношению Флори – Фокса [17] с использованием полученных значений конформационных параметров. Здесь же приведены экспериментальные данные по $[\eta]_0$, полученные в θ -условиях. Как видно из рисунка, экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на расчетную зависимость, которая имеет явно выраженную кривизну. Начальный наклон этой зависимости равен 0,75, а конечный – 0,59, что, как и следовало ожидать, меньше, чем в приведенной выше зависимости для хорошего растворителя. Тем не менее полученные в θ -условиях значения показателя степени a заметно выше 0,5, что свидетельствует о негауссости цепей ПИ в исследованном интервале ММ.

Найденная величина сегмента Куна $A = 41 \text{ \AA}$ ненамного превышает его значение, вычисленное при условии свободного вращения вокруг виртуальных связей, $A_r = 34,6 \text{ \AA}$. Таким образом, степень заторможенности внутреннего вращения $\sigma = A^{1/2}/A_r^{1/2}$ в исследованном полимере ДАТФА – ДФО оказывается весьма малой ($\sigma = 1,1$), что и предполагалось ранее при анализе гибкости цепей ПИ и ПА различного строения [19].

Результаты проведенного исследования, а также анализ литературных данных, свидетельствуют о том, что молекулы ароматических ПИ и ПА при близком строении их повторяющихся звеньев (длины виртуальных связей, число шарнирных атомов, *пара*- или *мета*-присоединение бензольных ядер в цепи) в разбавленных растворах проявляют, как и можно было ожидать, весьма сходные свойства. Это обусловлено тем, что равновесная гибкость цепей полимеров данных классов, определяющая в основном их свойства, при прочих равных условиях оказывается довольно близкой, т. е. замена амидной группы на имидный цикл в цепи, как правило, не приводит к увеличению ее жесткости. Напротив, появление в цепи имидных циклов вместо амидных групп должно привести к существенному изменению характера и интенсивности межмолекулярных взаимодействий и, следовательно, к изменению свойств и поведения указанных полимеров в концентрированных растворах, а также в блоке. Отдельный интерес в связи с этим представляет в данном случае изучение влияния природы концевых групп в макромолекулах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зубков В. А., Сидорович А. В., Баклагина Ю. Г. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 12. С. 2706.
2. Dine-Hart R. A., Wright W. W. // Makromolek. Chem. 1971. В. 143. С. 189.
3. Котов Б. В., Гордина Т. А., Воищев В. С., Колников О. В., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 3. С. 614.
4. Vinogradova S. V., Vygodskij J. S., Korsak V. V., Spirina T. N. // Acta Polymerica. 1979. В. 30. № 1. С. 1.
5. Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Воробьев В. Д., Чурочкина Н. А., Чудина Л. И., Спирнина Т. Н., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 3. С. 506.
6. Малегина Н. Д., Гордина Т. А., Котов Б. В., Воищев В. С., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 2. С. 143.
7. Кромайт Р. М., Малегина Н. Д., Оксентьевич Л. А., Котов Б. В., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 10. С. 2448.
8. Глухов Н. А., Гармонова Т. Н., Сказка В. С., Бушин С. В., Витовская М. Г., Шербачева Л. М. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 8. С. 579.
9. Volksen W., Cotts P., Joon D. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1987. V. 25. № 12. Р. 2487.
10. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М., 1973. 350 с.
11. Мономеры для поликонденсации. М., 1976. С. 460.
12. Ламская Е. В., Свиридов Е. Б., Берендеев В. И., Котов Б. В. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 9. С. 700.
13. Свиридов Е. Б., Ламская Е. В., Василенко Н. А., Котов Б. В. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 300. № 2. С. 404.
14. Ламская Е. В., Котов Б. В. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. № 6. С. 1397.
15. Панков С. П. Равновесие фаз в системе полимер — растворитель. М., 1981. 272 с.
16. Bohdanecký M. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 9. Р. 1483.
17. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 1. Р. 128.
18. Zimm B. H. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 3. Р. 592.
19. Бирштейн Т. М., Горюнов А. П. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 1990.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
18.01.91

N. A. Vasilenko, Ye. I. Akhmet'yeva, Ye. B. Sviridov,
V. I. Berendyaev, Ye. D. Rogozhkina, O. F. Alkaeva,
K. K. Koshelev, A. L. Izumnikov, B. V. Kotov

SOLUBLE POLYIMIDES ON THE BASE OF 4,4'-DIAMINOTRIPHENYLAMINE. SYNTHESIS, MOLECULAR MASS CHARACTERISTICS, SOLUTIONS PROPERTIES

Summary

Soluble PI have been synthesized from 4,4'-diaminotriphenylamine (DATPA) and diphenyloxide-, diphenyl-, diphenylsulfone and benzophenone-3,4,3',4'-tetracaboxylic di-anhydrides (DPO, DP, DPS, BZP) by chemical imidization of intermediate polyamide acids (PAA) in the N-methylpyrrolidone (MP) solvent, their solubility and behavior in concentrated solutions in MP and 1,1,2,2-tetrachloethane (TCE) have been studied. Enthalpies of dissolution of DATPA-DPO and DATPA-BZP in MP, TCE and other solvents have been determined by calorimetric method, the experimental values coincide with calculated ones excluding CHCl_3 solutions where the association of PI macromolecules is observed. Molecular characteristics and properties of dilute solutions of DATPA-DPO have been studied by GPC, light scattering and viscometry methods. Poly-molecularity of PI increases with increase of average MM because of the low-molecular tail of MMD. The observed curvature of the experimental $\lg [\eta] - \lg M_\eta$ dependence for solutions of PI in MP and TCE is a result of the nongaussian character of chains. From the viscometry data in θ -conditions the unperturbed dimensions and equilibrium flexibility of PI molecules are evaluated. The value of the Kuhn segment $A=41$ Å and of the steric parameter $\sigma=1.1$ point out the free internal rotation (in the thermodynamic sense).