

4. Ефимов В. А., Сумеркин А. Н., Туров Б. С., Вячеславова М. В. // Каучук и резина. 1983. № 5. С. 7.
5. Бови Ф. А. ЯМР высокого разрешения макромолекул. М., 1967. С. 181.
6. Попова В. В., Соловьева М. Г., Кошелев Н. А., Туров Б. С., Ефимов В. А. // Пром-сть СК, шин и РТИ. 1984. № 12. С. 10.
7. Панасенко А. А., Одноков В. Н., Монаков Ю. Б., Халилов Л. М., Безина А. С., Игнатюк В. К., Рафиков С. Р. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 9. С. 656.
8. Волынец В. В., Яблонский О. П. Соловьева М. Г., Кошелев Н. А., Туров Б. С. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 2. С. 98.
9. Коваленко И. Н., Филиппова А. А. Теория вероятностей и математическая статистика. М., 1982. 256 с.
10. Вороненков В. В. // Успехи химии. 1975. Т. 44. № 4. С. 673.
11. Иванова Т. М., Архипова С. Ф., Кучатова-Шемякина Г. П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. № 7. С. 1521.

Научно-производственное объединение
«Ярсинтез»
Ярославский политехнический институт

Поступила в редакцию
15.11.90

УДК 541.64 : 539.199

© 1991 г. Л. В. Кавецкая, А. Г. Морозов, А. В. Павлов,
Л. И. Чудина, М. В. Мягков

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИАМИДОКИСЛОТЫ И ПОЛИАМИДОИМИДА НА ЕЕ ОСНОВЕ

Исследованы гидродинамические, молекулярно-массовые и конформационные характеристики полиамидоамидокислоты, синтезированной методом низкотемпературного двухстадийного синтеза в среде ДМАА на основе ангидрохлорангидрида тримеллитовой кислоты и диаминодифенилового эфира дифенилолпропана, и полиамидоимида с различной степенью имидизации, полученного из полиамидоокислоты путем последующей термической циклодегидратации. Для изученных полимеров определены константы уравнений Марка – Куна – Хаувинка и уравнения зависимости константы седиментации от ММ, а также параметры равновесной гибкости с анализом применимости различных методов их оценки. Экспериментальные данные указывают на высокую равновесную гибкость макромолекул исследованных полимеров. При достижении степени имидизации 60% наблюдается заметное увеличение гибкости макромолекул полиамидоимида, которая не изменяется при дальнейшей имидизации.

В ряду термостойких полимеров полиамидоимиды (ПАИ) занимают особое место вследствие уникального сочетания высокой тепло- и термостойкости с хорошими физико-механическими свойствами и растворимостью в амидных растворителях, облегчающей их переработку.

Получение ПАИ различными методами исследовано достаточно подробно [1, 2]. При использовании двухстадийного метода синтеза через промежуточное образование полиамидоамидокислоты (ПААК) с последующей термической циклодегидратацией и получением конечного ПАИ исследование изменений гидродинамических и конформационных характеристик макромолекул на каждой стадии термообработки как правило не проводится.

Цель настоящей работы состоит в исследовании гидродинамических и конформационных характеристик ПААК, ПААК со степенью имидизации ~60% (ПААК – ПАИ-60) и ~85% (ПААК – ПАИ-85).

Исходную ПААК получали методом низкотемпературного двухстадийного синтеза в среде ДМАА на основе ангидрохлорангидрида тримеллитовой кислоты и диаминового эфира дифенилолпропана. Путем последующей

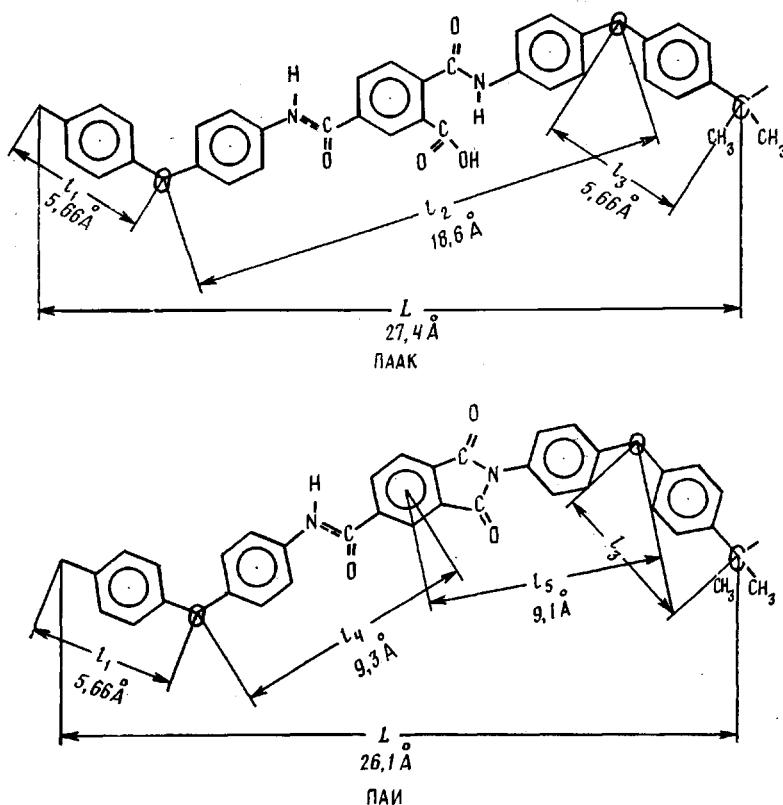
термической циклодегидратации получали образцы ПААК – ПАИ-60 и ПААК – ПАИ-85.

Разбавленные растворы нефракционированных образцов в ДМАА с добавлением 0,05 м. LiBr исследовали при 25° методами вискозиметрии (использовали модифицированный вискозиметр Уббелоде) и седиментации в ультрацентрифуге (использовали аналитическую ультрацентрифугу МОМ-3170, Венгрия).

ММ образцов по данным вискозиметрии и седиментации рассчитывали по формуле Флори – Манделькерна; для ряда образцов рассчитывали \bar{M}_w по методу Арчибальда. Величины \bar{M}_w превышали значения среднегидродинамических ММ \bar{M}_{sh} , рассчитанные по формуле Флори – Манделькерна, на 7–10% (в зависимости от полидисперсности образцов), что согласуется с неравенством $\bar{M}_w > \bar{M}_{sh}$ для диапазона $0,5 < a < 1,0$, где a – показатель степени в уравнении Марка – Куна – Хаувинка $[\eta] = KM^a$, и подтверждает применимость инварианта Флори – Манделькерна для определения ММ исследуемых образцов.

Результаты изучения разбавленных растворов ПААК и его сополимеров с ПАИ указывают на то, что все исследованные образцы характеризуются относительно низкими величинами ММ в довольно узком диапазоне $1,52 \leq M \cdot 10^{-4} \leq 7,07$, что часто наблюдается для полимеров, получаемых методом неравновесной низкотемпературной поликонденсации в растворе.

Как известно, введение в основную цепь макромолекулы фениленовых и имидных циклов приводит к улучшению таких важных свойств полимеров, как термостойкость, термоокислительная стабильность, прочность и т. д. Структура и гибкость мостиковых групп, соединяющих фениленовые и имидные циклы, определяют гибкость индивидуальных цепей полимеров и их поведение как в концентрированных, так и в разбавленных растворах. Структуру повторяющихся звеньев ПААК и ПАИ можно представить следующим образом:



Повторяющееся звено ПААК содержит в основной цепи плоские фениленовые циклы, соединенные одноатомными ($-O-$ и $-C(CH_3)_2-$) и двухатомными ($-CONH-$) мостиковыми группами; в звене ПААК можно выделить три виртуальные связи l_1 , l_2 и l_3 , вокруг которых наблюдается свободное вращение.

В повторяющемся звене ПАИ в результате образования имидного цикла одна большая виртуальная связь l_2 превращается в две более короткие l_4 и l_5 и сохраняются виртуальные связи l_1 и l_3 , т. е. свободное вращение возможно вокруг четырех связей.

Учитывая свободное вращение вокруг связей $-Ph-O-$ и $-Ph-C(CH_3)_2-$, можно ожидать, что как ПААК, так и ПАИ имеют высокую равновесную гибкость.

Для нахождения критической величины M_{kp} , ниже которой происходит отклонение поведения макромолекул от закономерностей, характерных для гауссовых цепей, был использован графический метод Дондоса – Бенуа – Стайкоса [4], который позволяет выявить эффекты негауссности и протекания клубков исследуемых макромолекул. Он основан на использовании уравнения

$$1/[\eta] = -A_2 + A_1/M^b, \quad (1)$$

где A_1 и A_2 являются константами для данной системы полимер – растворитель, при этом $1/A_1 = K_b$, где K_b – параметр невозмущенных размеров. Перегибы кривых зависимостей $[\eta]^{-1}$ от M^{-b} , построенные по экспериментальным данным, позволили определить величины $M_{kp} = 2,5 \cdot 10^4$ для ПААК, $M_{kp} = 3,1 \cdot 10^4$ для ПААК – ПАИ-60 и $M_{kp} = 3,0 \cdot 10^4$ для ПААК – ПАИ-85, выше которых макромолекулы исследованных полимеров приобретают конформацию статистического гауссова клубка.

Методом наименьших квадратов по экспериментальным данным для значений $M > M_{kp}$ рассчитывали константы уравнения Марка – Куна – Хаувинка и зависимости S_0 от ММ:

для ПААК

$$[\eta] = 1,45 \cdot 10^{-3} M^{0,62} \text{ и } S_0 = 1,69 \cdot 10^{-15} M^{0,45}$$

для ПААК – ПАИ-60

$$[\eta] = 1,13 \cdot 10^{-4} M^{0,86} \text{ и } S_0 = 3,42 \cdot 10^{-15} M^{0,38}$$

для ПААК – ПАИ-85

$$[\eta] = 0,97 \cdot 10^{-4} M^{0,87} \text{ и } S_0 = 5,79 \cdot 10^{-15} M^{0,38}$$

Величины показателей степени, рассчитанные для области $M > M_{kp}$, определяются, по-видимому, только объемными эффектами, и невозмущенные размеры клубков ПААК и его сополимеров с ПАИ можно определить на основе модели гауссова непротекаемого клубка с помощью известных уравнений Штокмайера – Фиксмана [5] на основе вискозиметрических данных и Кови – Байутера [6] на основе седиментационных данных.

Приняв, что ММР исследованных образцов описывается распределением Шульца с параметром распределения h , для которого $M_w/M_n = (h+1)/h$, рассчитали величины поправочных коэффициентов $(q_\Phi)_w$ и $(q_p)_w$ по уравнениям, предложенным в работе [7], и использовали их для оценки исправленных на полидисперсность значений констант $\Phi = \Phi_0/(q_\Phi)_w = 2,87 \cdot 10^{21}/1,085 = 2,64 \cdot 10^{21}$ и $P = P_0/(q_p)_w = 5,2/0,921 = 5,64$.

В табл. 1 приведены значения параметров невозмущенных размеров K_b и K_f , рассчитанные по уравнениям Штокмайера – Фиксмана и Кови – Байутера, а также невозмущенные размеры клубков \bar{h}_0^2/M , рассчитанные из K_b и K_f с учетом полидисперсности исследованных образцов.

Критерием применимости уравнения Штокмайера – Фиксмана является неравенство $1 < (\alpha^3 = [\eta]/K_b M^b) < 1,6$ [8]. Для ПААК оно имеет вид

Таблица 1

Параметр невозмущенных размеров K_0 , степень набухания клубков α^3 и невозмущенные размеры \bar{h}_0^2/M макромолекул ПААК, ПААК-ПАИ-60 и ПААК-ПАИ-85

Уравнение	$K_0 \cdot 10^3$	α^3	$\bar{h}_0^2/M \cdot 10^{20}$ м ² /моль	$K_0 \cdot 10^3$	α^3	$\bar{h}_0^2/M \cdot 10^{20}$ м ² /моль	$K_0 \cdot 10^3$	α^3	$\bar{h}_0^2/M \cdot 10^{20}$ м ² /моль
	ПААК			ПААК — ПАИ-60			ПААК — ПАИ-85		
Кови — Байутера	—	—	1,012	—	—	0,642	—	—	0,73
Штокмайера — Фиксмана	3,95	1,22—1,41	1,31	1,27	3,85—4,24	0,62	1,92	2,36—2,77	0,81
(1)	4,03	1,19—1,38	1,33	2,64	1,76—2,05	1,00	3,05	1,49—1,75	1,10
[8]	3,73	1,29—1,49	1,24	отриц.	—	—	0,45	10,2—11,9	—
[9]	4,24	1,13—1,31	1,41	отриц.	—	—	1,13	4,04—4,73	—
[10]	4,94	1,00—1,13	1,64	0,93	5,01—5,83	—	1,74	2,61—3,05	—
[11]	4,60	1,05—1,21	1,53	0,42	5,40—111	—	1,31	3,47—4,06	—
[12]	4,08	1,18—1,36	1,35	2,32	2,00—2,33	0,88	2,64	1,72—2,02	—

Таблица 2

Конформационные характеристики макромолекул ПААК, ПААК-ПАИ-60 и ПААК-ПАИ-85

Полимер	$(\bar{h}_0^2/M) \cdot 10^{20}$, м ² /моль	M_0 , г/моль	$L \cdot 10^{10}$, м	$A \cdot 10^{10}$, м
ПААК	1,33	584,0	27,4	28,3
ПААК-ПАИ-60	1,00	573,2	26,6	21,5
ПААК-ПАИ-85	1,10	568,7	26,3	23,8
ПАИ	—	566,0	26,1	—

$1,22 < \alpha^3 < 1,41$, для ПААК-ПАИ-60 — $3,65 < \alpha^3 < 4,24$, для ПААК-ПАИ-85 — $2,36 < \alpha^3 < 2,77$. Анализ неравенств указывает на то, что уравнение Штокмайера — Фиксмана применимо только для оценки невозмущенных ПААК.

Сопоставление величин невозмущенных размеров, рассчитанных на основе K_0 и K_c , указывает на их хорошую корреляцию, позволяющую сделать вывод о том, что пределы применимости уравнения Кови — Байутера аналогичны пределам применимости уравнения Штокмайера — Фиксмана. В нашем случае это означает, что уравнение Кови — Байутера применимо для оценки невозмущенных размеров только ПААК.

Таким образом, невозмущенные размеры ПААК, характеризующейся небольшими объемными эффектами ($a=0,62$, $M_{kp}=2,4 \cdot 10^4$) и диапазоном $24 \leq M \cdot 10^{-4} \leq 7,07$, можно оценить с помощью уравнений Штокмайера — Фиксмана и Кови — Байутера. Невозмущенные размеры ПААК-ПАИ-60 и ПААК-ПАИ-85, для которых характерно уникальное сочетание больших объемных эффектов ($a=0,86$, $M_{kp}=3,1 \cdot 10^4$ и $a=0,87$, $M_{kp}=3,0 \cdot 10^4$ соответственно) и низких ММ ($3,1 \leq M \cdot 10^{-4} \leq 4,45$ и $3,0 \leq M \cdot 10^{-4} \leq 5,0$ соответственно), определить весьма затруднительно, поскольку для таких условий не существует теории характеристической вязкости растворов полимеров.

В ряде работ [8–12] предложено несколько полуэмпирических и эмпирических соотношений, выполняющихся для отдельных полимеров в хороших растворителях в случае больших эффектов исключенного объема, однако без оценки пределов применимости по ММ, за исключением упоминавшегося уравнения (1), использование которого показано авторами в широкой области низких и средних ММ.

На основе экспериментальных данных для ПААК-ПАИ-60 и ПААК-ПАИ-85 (а также для сравнения и для ПААК) в области $M > M_{kp}$ с помощью этих соотношений рассчитаны значения K_0 и \bar{h}_0^2/M , представленные в табл. 1. Анализ полученных данных приводит к выводу, что единственным надежным уравнением для оценки параметров невозмущенных размеров ПААК-ПАИ-60 и ПААК-ПАИ-85 по вискозиметрическим данным в хорошем растворителе является уравнение (1).

Приняв справочные значения для длин эффективных связей и валентных углов в повторяющихся звеньях исследованных полимеров [13], рассчитали величины статистических сегментов Куна A по соотношению $A = (\bar{h}_0^2/M) \cdot M_0/L$, где M_0 — молекулярная масса и L — контурная длина повторяющегося звена.

В табл. 2 приведены конформационные характеристики для ПААК, ПААК-ПАИ-60 и ПААК-ПАИ-85. Анализ полученных данных указывает на высокую равновесную гибкость макромолекул всех исследованных полимеров, сопоставимую с данными, характерными для самых гибкоцепных полимеров. При этом важно отметить, что замена одноатомной шарнирной мостиковой группы $C(CH_3)_2$ на двухатомную мостиковую группу $CONH$ (ПАИ, исследованный в работе [14], для которого найдена величина $A=50 \text{ \AA}$) резко снижает равновесную гибкость макромолекулы

ПАИ, в результате чего полимер приобретает свойства, характерные для полужестких макромолекулярных цепей, при исследовании которых необходимо использовать теории персистентных цепей [16], что и было сделано в работе [15].

Различия между конформационными характеристиками ПААК – ПАИ-60 и ПААК – ПАИ-85 находятся в пределах экспериментальной ошибки, поэтому можно сделать вывод, что уже при достижении степени имидизации 60% наблюдается заметное увеличение гибкости макромолекул, которая не изменяется при дальнейшей имидизации. Отсюда следует, что практическую недостижимость степени имидизации 100% при циклодегидратации ПААК (и, по-видимому, полиамидокислот сходного строения), нельзя объяснить, как это принято, увеличением скелетной жесткости макромолекул в процессе имидизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Alvino W. M.* // *J. Appl. Polymer Sci.* 1975. V. 19. № 3. P. 651.
2. *Гусинская В. А., Котон М. М., Батракова Т. В., Ромашкова К. А.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2681.
3. *Sakai T.* // *J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.* 1968. V. 6. № 9. P. 1659.
4. *Dondos A., Staikos G.* // *Europ. Polymer J.* 1980. V. 16. № 12. P. 1215.
5. *Stockmayer W. H., Fixman M. G.* // *J. Polymer Sci. C.* 1963. V. 1. № 1. P. 137.
6. *Cowie J. M. G., Bywater S.* // *Polymer.* 1965. V. 6. № 4. P. 197.
7. *Меньшов В. М.* Дис. . . канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1971. 184 с.
8. *Berry G. C.* // *J. Chem. Phys.* 1967. V. 46. № 5. P. 1338.
9. *Cowie J. M. G.* // *Polymer.* 1966. V. 7. № 10. P. 487.
10. *Птицын О. Б.* // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 7. С. 1673.
11. *Inagaki H., Suzuki H., Kurata M.* // *J. Polymer Sci. C.* 1966. V. 15. P. 409.
12. *Vyas N. G., Shashikant S., Patel C. K., Patel D.* // *J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.* 1979. V. 17. № 11. P. 2021.
13. *Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев И. И., Лайус Л. А.* Полиимида – класс термостойких полимеров/Под ред. Бессонова М. И. Л., 1983. 328 с.
14. *Тарасова Г. В., Погоцкий А. Е., Гармонова Т. И., Галенко В. С., Черкасов А. Н., Котон М. М., Гусинская В. А., Батракова Т. В., Ромашкова К. А.* // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 21. № 3. С. 541.
15. *Hearst J., Stockmayer W.* // *J. Chem. Phys.* 1962. V. 37. № 7. P. 1425.

Научно-производственное объединение
«Пластмассы»

Поступила в редакцию
05.12.90