

© 1992 г. В. Н. Артемьева, Е. М. Некрасова, В. В. Кудрявцев,
М. М. Котон, В. М. Денисов, Н. В. Лукашева,
И. Г. Силинская, О. П. Шкурко, В. П. Боровик

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ПРОДУКТОВ
СОПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ПИРОМЕЛЛИТОВОГО ДИАНГИДРИДА
С 2,5-бис-(*n*-АМИНОФЕНИЛ)ПИРИМИДИНОМ
И МОСТИКОВЫМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ ДИАМИНАМИ

Исследована микроструктура сополиамидокислот, полученных сополиконденсацией пиромеллитового диангидрида с 2,5-бис-(*n*-аминофенил)пирамидином и 4,4'-диаминодифениловым эфиром, а также с 2,5-бис-(*n*-аминофенил)пирамидином и 4,4'-диаминодифенилметаном. Методом ПМР установлена микроблочная структура полученных сополиамидокислот. Рассчитанные методом Монте-Карло величины блоков в сополиамидокислотной цепи согласуются с данными эксперимента при условии, что скорости реакции ацилирования пиромеллитовым диангидридом для каждой из указанных пар диаминов должны различаться на ~1 порядок в течение всего процесса поликонденсации.

При сополиконденсации двух диаминов с одним ароматическим диангидридом возможно образование механических смесей гомополиамидокислот, сополиамидокислот со статистическим распределением звеньев по цепи, а также блок-сополиамидокислот. В работе [1] развиты представления о связи химического состава и строения сополимеров с реакционной способностью сомономеров и условиями проведения сополиконденсации. Согласно этим представлениям, при проведении сополиконденсации в условиях постепенного введения интегратора в раствор смеси сомономеров (что обычно имеет место в синтезе полиамидокислот) следует ожидать образования блок-сополимеров, величина блоков в которых зависит от различия реакционной способности сомономеров. С одной стороны, эти теоретические представления подтверждаются экспериментальными работами [2, 3], в которых получены блок-сополимеры при сополиконденсации ряда диангидридов с 9,9-бис-(*n*-аминофенил)флуореном ($pK_a=4,12$) и 1,6-гексаметилендиамином ($pK_a=10,64$), основность которых различается более чем на 6 порядков. С другой стороны, они подтверждены в работах [4, 5] при исследовании статистических сополипиромеллитамидокислот, образующихся при сополиконденсации *n*-фенилендиамина ($pK_a=6,16$) с бензидином ($pK_a=4,52$) [4] или *n*-фенилендиамина с 4,4'-диаминодифениловым эфиром ($pK_a=4,75$) [5], основность которых различается менее чем на 1,5 порядка в начале реакции, а после образования моноацильного производного *n*-фенилендиамина практически не различается.

Настоящая работа посвящена изучению процесса сополиконденсации пиромеллитового диангидрида (ПМ) с 2,5-бис-(*n*-аминофенил)пирамидином (АФП) ($pK_a=3,70$) и 4,4'-диаминодифениловым эфиром (ДАДФЭ) или 4,4'-диаминодифенилметаном (ДАДФМ) ($pK_a=4,68$). Основность этих сомономеров различается на ~1 порядок и практически не меняется в ходе реакции.

Синтез гомополиамидокислот проводили по обычной методике [6]. Синтез сополиамидокислот осуществляли при добавлении ПМ к растворам эквимолярных смесей АФП и ДАДФЭ или АФП и ДАДФМ в NN-диметилакетамиде (DMAA) [4].

За процессом сополиконденсации наблюдали на ПМР-спектрометре «Jeol C60HL» (60 МГц) для растворов в DMAA или DМФА-d₄, при комнатной температуре. К смеси диаминов небольшими порциями добавляли

[М и после каждого очередного прибавления записывали спектр. Содержание диамина АФП, а также его моно- и диацильных производных определяли из сравнения интенсивностей соответствующих сигналов [7]. Содержание ДАДФЭ оценивали по сигналу протонов ароматического ядра (6,32 м. д.). Конверсию ДАДФМ определяли по трем сигналам (3,60; 3,75; 3,95 м. д.), отвечающим CH_2 -группам ДАДФМ в диамине, моно- и диацильном производных соответственно.

Спектры ПМР сополиамидокислот дополнительно записывали на частоте 500 МГц на спектрометре «Bruker AM-500» для 1%-ных растворов в ДМФА с добавкой ДМФА-д₂.

Методом рассеяния поляризованного света исследовали 10%-ные растворы, полученные при сополиконденсации ПМ с АФП и ДАДФЭ, взятые в разных соотношениях.

Методом ПМР наблюдали изменение содержания ДАДФЭ и АФП в реакционной смеси по мере прибавления ПМ. Из приведенных ниже данных следует, что сначала в реакцию вступает более реакционноспособный ДАДФЭ.

Номер порции ПМ	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ДАДФЭ, %	100	78	64	54	30	18	13	8	4	0
АФП, %	100	100	100	98	96	91	91	89	86	76

Исследовано также изменение содержания диаминов в системе ДАДФМ – АФП. В этом случае можно проследить за изменением относительного содержанияmonoамидных (концевых, К) идиамидных (внутрицепных, В) звеньев по мере прибавления ПМ в реакционную среду (таблица). Расчет среднего числа *n* звеньев в олигомерной цепочке, образующейся по мере прибавления ПМ к смеси диаминов, проводили по формуле

$$n = \frac{0,5(K_{\text{АФП}} + K_{\text{ДАДФМ}}) + (B_{\text{АФП}} + B_{\text{ДАДФМ}})}{0,5(K_{\text{АФП}} + K_{\text{ДАДФМ}})}. \quad (1)$$

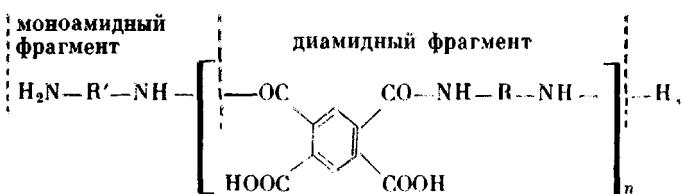
где $K_{\text{АФП}}$ и $K_{\text{ДАДФМ}}$ – относительные концентрации концевых диаминных фрагментов (т. е. моноамидных связей в концевых группах); $B_{\text{АФП}}, B_{\text{ДАДФМ}}$ – относительные концентрации внутрицепных диаминных фрагментов (т. е. диамидных связей в цепи).

Относительное содержание диаминных фрагментов, определенное экспериментально (ПМР) и вычисленное методом Монте-Карло для процесса синтеза сополимера ПМ – АФП/ДАДФМ

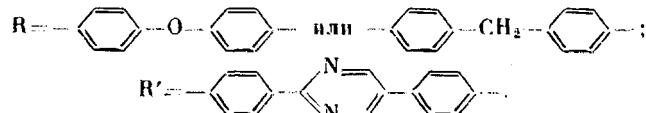
Количество ПМ в смеси, % от его общего количества	Относительное содержание (%) различных фрагментов в олигомерных амидокислотах				<i>n</i>	
	диамин АФП		диамин ДАДФМ		по формуле (1)	при моделировании
	эксперимент	моделирование	эксперимент	моделирование		
2,5	3/0	1,0/0	7/0	8,4/0	1,0	1,0
7,0	3/1	2,0/0	15/4	19,8/3,0	1,6	1,3
16,8	6/2	5,2/0,1	25/16	35,4/13,6	2,2	1,6
22,5	6/2	8,0/0,2	32/24	37,2/22,2	2,4	2,0
27,8	9/3	9,9/0,3	38/29	37,9/31,8	2,4	2,3
44,5	18/5	17,6/1,6	39/55	25,2/66,0	3,1	4,1
67,2	45/12	36,8/17,0	0/100	0,4/99,4	6,0	7,2

Примечание. В числителе приведены данные для концевых диаминных фрагментов, в знаменателе – для внутрицепных.

Из расчета по формуле (1) на основании данных, приведенных в таблице, следует, что при 100%-ной конверсии ДАДФМ в диамид образуются преимущественно олигомерные молекулы с концевымиmonoамидными АФП-фрагментами с числом звеньев $n=6$.



где



Таким образом, в процессе сополиконденсации с ПМ смеси диаминов с различающейся на порядок основностью, которая не меняется в ходе реакции, образуются микроблоки. Это вполне согласуется с теорией [1], так как различие pK_a на единицу предполагает десятикратное различие в константах скорости полiamидокислот.

Нет серьезных оснований предполагать, что при последующем добавлении интермономера величина этих блоков будет существенно изменяться. Поэтому дальнейшее исследование процесса сополиконденсации не проводили.

Предельное значение n средней величины блоков (таблица) близко к тому, что получено при рассмотрении спектров ПМР сополиамидокислот на основе АФП и ДАДФМ, образовавшихся непосредственно по завершении поликонденсации, а также специально приготовленных для сравнения гомополиамидокислот ПМ – АФП, ПМ – ДАДФЭ и ПМ – ДАДФМ. В низкочастотной части спектра смеси гомополиамидокислот ПМ – АФП и ПМ – ДАДФЭ (40 : 60) наблюдали сигналы протонов бензольных колец с мета-присоединением амидных фрагментов: 8,35 м. д. – сигнал гомотриады ДАДФЭ – ПМ – ДАДФЭ, 8,41 м. д. – сигнал гомотриады АФП – ПМ – АФП (в области 8,43–8,48 м. д. расположен сигнал двух протонов пиримидинового кольца АФП). В спектре сополиамидокислоты ПМ – АФП / ДАДФЭ с соотношением диаминов 40 : 60 появляется еще сигнал при 8,38 м. д., который относится к протону бензольного кольца с мета-присоединением разных амидных фрагментов, т. е. к гетеротриадам ДАДФЭ – ПМ – АФП. Сравнение интенсивностей этих трех сигналов позволяет оценить среднюю длину блоков в 4 звена для ПАК ПМ – АФП и 5 звеньев для ПАК ПМ – ДАДФЭ. Для сополиамидокислоты ПМ – АФП/ДАДФМ с соотношением диаминов 60 : 40 аналогичным образом показано, что средняя длина блока ПАК ПМ – АФП составляет 4 звена, а блока ПАК ПМ – ДАДФМ – 3 звена.

Представлялось целесообразным сопоставить эти экспериментальные результаты с теоретически рассчитанными величинами блоков. Рост цепей сополиамидокислот ПМ – АФП/ДАДФМ (50 : 50) и ПМ – АФП/ДАДФЭ (50 : 50) моделировали с помощью метода Монте-Карло по методике [8]. При этом моделировали цепочки, содержащие до 200 звеньев интеркомпонента ПМ и соответственно по 100 звеньев каждого сомономера, т. е. полученные при сополиконденсации 200 молекул ПМ, 100 молекул АФП и 100 молекул ДАДФМ или ДАДФЭ. Усреднения проводили по 50 цепям.

В общем случае реакционная способность аминогрупп в диамине и в его моноацильном производном может существенно различаться, но изве-

стно [9], что для подавляющего большинства мостиковых двуядерных диаминов ацилирование ароматическими диангидридами не приводит к заметному падению активности функциональных групп. И поэтому полагают, что при образовании многих полиамидокислот реакционная способность функциональных концевых групп олигомеров практически эквивалентна реакционной способности этих же центров в мономерах. В качестве косвенного, но в то же время достаточно наглядного критерия относительного изменения реакционной способности аминогрупп могут служить величины pK_{a_1} , pK_{a_2} исходных диаминов. Для диаминов с шарнирными мостиками они равны 4,68; 4,18 для АДФМ; 4,75; 3,74 для ДАДФЭ. Таким образом, понижение основности этих диаминов после протонирования одной из аминогрупп соответственно составляет всего 0,5 и 1,0 единицы в шкале pK_a , что существенно ниже, чем для *n*-фенилендамина (3,9) [10].

Основность аминогрупп в АФП не может быть определена непосредственно измерением величины pK_a из-за наличия в молекуле трех разных центров протонирования. Особенную трудную проблему представляет интерпретация разницы между pK_{a_1} и pK_{a_2} для АФП. По нашим данным, первая константа (4,28), определенная методом потенциометрического титрования в нитрометане и пересчитанная на соответствующее значение в воде (по аналогии с другими упомянутыми выше диаминами [10]), характеризует главным образом основность 5-*n*-аминофенильной группы. Теоретически рассчитанная нами величина pK_a для 2-*n*-аминофенильной группы в АФП составляет $\sim 3,1$. Это дало основание принять для АФП усредненное значение $pK_a=3,70$ в качестве характеристики реакционной способности уравненных между собой аминофенильных группировок. Исходя из этого при моделировании синтеза сополимера ПМ – АФП/ДАДФМ считали, что соотношение констант скоростей реакции исходных сомономеров АФП и ДАДФМ, равно как и сомономеров АФП и ДАДФЭ, с диангидридом ПМ равно 1 : 10, причем это соотношение сохраняется практически неизменным в течение всего процесса поликонденсации.

Оценка средних длин блоков в цепях сополимеров по методу Монте-Карло с учетом указанных выше условий дает $n=5$, что хорошо согласуется с вычисленным по уравнению (1) предельным значением $n=6$ (таблица). Кроме того, наблюдается удовлетворительное совпадение при сопоставлении экспериментальных (ПМР) и полученных при моделировании оценок количества концевых (моноамидных) и внутрицепных (диамидных) звеньев на каждом этапе синтеза сополимерных цепей (таблица).

Таким образом, результаты трех независимых исследований – процесса поликонденсации, продуктов реакции и теоретических расчетов – хорошо согласуются друг с другом и доказывают образование микроблочных сополимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васнев В. А., Кучанов С. И. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 12. С. 2194.
2. Выгодский Я. С., Виноградова С. В., Нагиев З. М., Урман Я. Г., Рейнш Г., Раффлер Г. // Acta Polymérica. 1982. В. 33. № 2. С. 131.
3. Korshak V. V., Vinogradova S. V., Vigodskii Ya. S., Nagiev Z. M., Urman Ya. G., Alekseeva S. G., Slonim I. Ya. // Makromol. Chem. 1983. V. 184. № 2. P. 235.
4. Баклагина Ю. Г., Сидорович А. В., Лаврентьев В. К., Кривобоков В. В., Склизкова В. П., Кожурникова Н. Д., Кудрявцев В. В., Лукашева Н. В., Денисов В. М., Смирнова В. Е. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 1107.
5. Yang C. P., Hsio S. H. // J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 31. № 4. P. 979.
6. 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. 287.
7. Артемьева В. Н., Боровик В. П., Денисов В. М., Котон М. М., Мамаев В. П., Некрасова Е. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 2. С. 405.
8. Лукашева Н. В. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 6.

9. Бессонов М. И., Когон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. // Полимида – класс термостойких полимеров. Л., 1983. С. 34.
10. Мономеры для поликонденсации. М., 1976. С. 459.

Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук,
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
05.07.91

УДК 541.64:539.3

© 1992 г. А. И. Григорьев, А. Я. Волков, А. В. Сидорович

**ОБ ОРИЕНТАЦИИ
ПОЛИПЕНТАМИЛЕНТЕРЕФТАЛОИЛ-ДИ-*n*-ОКСИБЕНЗОАТА
В РАСТВОРАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МАГНИТНОГО ПОЛЯ**

Методом рентгенографии проведено исследование ориентированного при высыпывании из раствора в магнитном поле политетерефталоил-ди-*n*-оксибензоата с нечетным числом метиленовых групп в гибкой развязке. Ориентация мезогенных групп объясняется образованием в растворе лиотропных ЖК-доменов, а характер ориентации, значительное превышение экспериментального значения d , связанного с размерами повторяющихся участков цепей, над расчетным значением и зависимость d от температуры – вероятным образованием складчатых конформаций макромолекулярных цепей.

Известно, что политетерефталоил-ди-*n*-оксибензоаты (ПТОБ) с мезогенными группами и гибкими развязками в основной цепи являются термотропными ЖК-полимерами, т. е. они образуют ЖК-состояние в расплавах [1, 2]. Расплавы ПТОБ с четным числом звеньев в гибких развязках хорошо ориентируются в магнитных полях, причем мезогенные группы выстраиваются вдоль направления магнитного поля [3]. В то же время они не обнаруживают лиотропного мезоморфизма, т. е. не образуют в растворах ЖК-состояния, и при высыпывании растворов в магнитном поле ориентации мезогенных групп не наблюдается.

В работе изучали ПТОБ с нечетным количеством звеньев в гибкой развязке – с пятью метиленовыми группами (ПТОБ-5), полученного высыпыванием 5%-ного раствора в трифтторуксусной кислоте при комнатной температуре в течение 1 ч в магнитном поле напряженностью 2,5 Тл.

Синтез полимера и методика исследования описаны в работе [4], его характеристическая вязкость $[\eta]$, измеренная в растворе трифтторуксусной кислоты, равна 0,4 дL/g.

На рис. 1 приведена рентгенограмма ПТОБ-5 при 20°. Наблюдается рефлекс с межплоскостным расстоянием $d=29,7 \text{ \AA}$, связанный с размерами повторяющихся участков цепей и расположенный на экваторе рентгенограммы, и кольца с $d=5,09; 4,56; 3,87$ и $3,18 \text{ \AA}$. Это означает, что в растворе при повышении концентрации происходит образование доменов, в которых мезогенные группы ориентируются поперек линий напряженности магнитного поля. Экспериментальное значение d , связанное с размерами повторяющихся участков цепей $29,7 \text{ \AA}$, существенно превышает $d=26,6 \text{ \AA}$, рассчитанное для полностью вытянутой цепи (*транс*-конформация). При нагревании образца до 145° происходит резкое падение значения d до $22,8 \text{ \AA}$ (рис. 2), а затем d остается практически без изменений при по-