

УДК 541.64:543.544

## ИССЛЕДОВАНИЕ С ПОМОЩЬЮ ЭКСКЛЮЗИОННОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НЕКОТОРЫХ РАСТВОРИМЫХ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ И ПОЛИЭФИРИМИДОВ

© 1997 г. В. В. Нестеров, В. В. Кудрявцев, В. М. Светличный, Н. В. Газдина,  
Н. Г. Бельникович, О. И. Куренбин, Т. И. Жукова

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 20.07.96 г.

Принята в печать 20.12.96 г.

Методами вискозиметрии и эксклюзионной жидкостной хроматографии в N-метилпирролидоне с добавкой щавелевой кислоты исследованы молекулярные и конформационные характеристики ряда полиамидокислот и полиэфиримидов, полученных высокотемпературной имидизацией полиамидокислот в N-метилпирролидоне и в m-крезоле. Различия в молекулярной массе при имидизации полиамидокислоты в N-метилпирролидоне и m-крезоле объяснены различным характером инактивации ангидридных групп.

Одним из методов синтеза растворимых полиэфиримидов (ПЭИ) является поликонденсация диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов в растворе в N-метилпирролидоне или m-крезоле с последующей имидизацией полиамидокислот (ПАК) [1]. Большой интерес представляет исследование молекулярных параметров ПЭИ, синтезированных этим методом, так как оно позволяет получить ценную информацию о механизме образования и превращения макромолекул при синтезе.

При наличии данных о ММР форполимеров ПАК [2–4] сведения, касающиеся образующихся из них полиимидов, весьма немногочисленны [5, 6]. Следует отметить, что практически нет работ по сопоставлению молекулярных характеристик при переходе от ПАК к ПЭИ, полученным в условиях одного опыта.

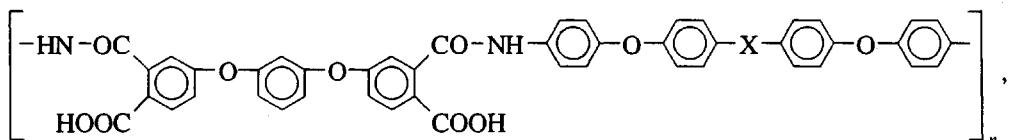
Высокоэффективным и высокоскоростным методом определения молекулярных и конформационных характеристик полимеров в разбавленных растворах является эксклюзионная жидкостная хроматография (ЭЖХ). Для определения ММР по данным ЭЖХ не требуется предварительного фракционирования образцов, которое для полиимидов обычно является трудоемкой процедурой [5].

Цель настоящей работы – исследование и сопоставление молекулярных и конформационных характеристик некоторых ПЭИ и их преполимеров (ПАК), синтезированных в N-метилпирролидоне и m-крезоле в условиях одного опыта при использовании методов ЭЖХ и вискозиметрии.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили ПАК, получаемые поликонденсацией в N-метилпирролидоне при 25°C диангидрида 1,3-бис-(3,4-дикарбоксифенокси)бензола и четырехъядерных ароматических диаминов с различным центральным (шарнирным) звеном, а именно: 4,4'-бис-(4'-аминофенокси)дифенилсульфоном – ПАК-SO<sub>2</sub>, 2,2'-бис-[(4-аминофенокси)фенил]пропаном – ПАК-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2,2'-бис-[(4-аминофенокси)фенил]гексафтормапропаном – ПАК-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Имидизацией ПАК-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в растворе N-метилпирролидона с азеотропной отгонкой образующейся воды, как это было сделано в работе [7], и высокотемпературной циклизацией в m-крезоле [8] получали полиэфиримид ПЭИ-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Структурная формула ПАК представлена ниже.



где X = SO<sub>2</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

ЭЖХ проводили на соединенных последовательно двух колонках 300 × 4 мм<sup>2</sup>, заполненных линей-

ным кремнеземным сорбентом [9]. Элюентом служил N-метилпирролидон, в который для подавления полиэлектролитного набухания макромолекул

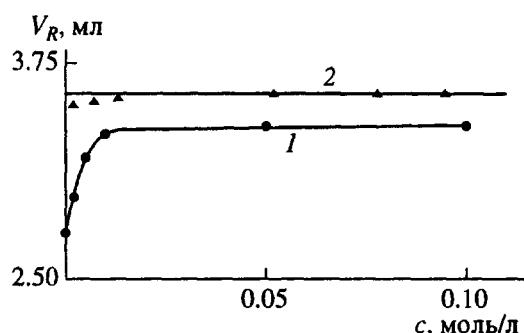


Рис. 1. Зависимость объема удерживания  $V_R$  пика ПАК (образец 14) (1) и ПЭИ (образец 17) (2) от содержания в элюенте щавелевой кислоты. Номера образцов соответствуют таблице.

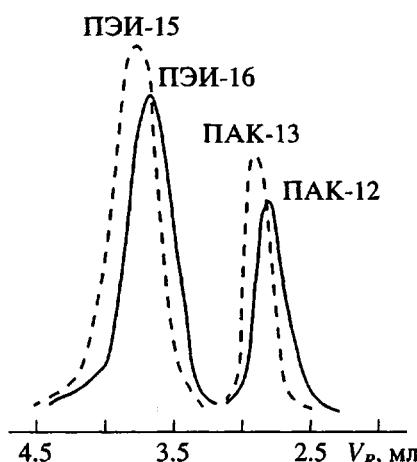


Рис. 2. Совмещенные копии хроматограмм двух образцов ПАК (12, 13) и двух образцов ПЭИ (15, 16) в N-метилпирролидоне. Номера образцов соответствуют таблице.

ПАК добавляли щавелевую кислоту ( $C_2H_2O_2$ ) в количестве 0.03 моль/л. Указанное количество щавелевой кислоты является оптимальным, что было определено в предварительных экспериментах, результаты которых приведены на рис. 1. Система хроматографических колонок с эффективностью (по пику о-дихлорбензола и ТГФ)  $16 \times 10^3$  теоретических тарелок обеспечивала высокоселективное фракционирование образцов в диапазоне  $M = 10^3-10^6$  (рис. 2).

Детектирование проводили на длине волн 280 нм, скорость потока элюента составляла 0.3 см<sup>3</sup>/мин. Обработку экспериментальных хроматограмм с расчетом ММР, средних ММ, средних характеристических вязкостей и констант в уравнении Марка–Куна–Хаувинка проводили с использованием разработанных нами специальных программ для ЭВМ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучению молекулярных характеристик ПАК и некоторых полиимидов с помощью ЭЖХ был посвящен ряд работ [2, 9–12].

В настоящей работе использовали в качестве элюента N-метилпирролидон – растворитель, в котором в одном из случаев проводили как поликонденсацию, так и имидизацию. Перевод полимера из одного растворителя в другой (например, путем переосаждения) неизбежно приводит к потере части макромолекул, в особенности из периферийных частей ММР образца. Поэтому выбор в качестве элюента растворителя, в котором проводили синтез и дальнейшее превращение преполимера, позволяет анализировать непосредственно разбавленные пробы реакционных смесей и получать наиболее адекватные ММР. Отличительной особенностью работы является применение сорбента с линейной молекулярно-массовой калибровочной зависимостью, когда хроматограмма является зеркальным отображением распределения по логарифмам ММ и селективность фракционирования остается постоянной во всем рабочем диапазоне ММ [9]. Последнее значительно увеличивает точность интерпретации хроматограммы ММР.

В ЭЖХ всегда важен правильный выбор системы элюент–сорбент. Проблема надлежащего выбора элюента в ЭЖХ полиамидокислот была детально рассмотрена в работах [2, 11, 13, 14]. Отметим, что предложенный нами ранее сложный элюент 0.03 М LiBr, 0.03 М  $H_3PO_4$  и 1% тетрагидрофурана в N,N'-диметилформамиде был успешно использован позднее авторами [14]. В настоящей работе мы использовали для ЭЖХ полиамидокислот более простой, но не менее эффективный элюент N-метилпирролидон–щавелевая кислота.

Как показано на рис. 2 при ЭЖХ полиамидокислот действительно необходимо добавлять в элюент низкомолекулярный электролит для экранирования сианольных гидроксильных групп на поверхности пористого сорбента, карбоксильных групп в молекулах ПАК и для нейтрализации побочного эффекта от возможной в N-метилпирролидоне примеси основного характера – N-метиламина. При ЭЖХ полиимидов, не содержащих ионогенных групп, добавление низкомолекулярного электролита необязательно. На рис. 3 приведены совмещенные копии хроматограмм образца ПАК и образца ПЭИ, полученных при разных концентрациях проб. Сохранение формы и местоположения хроматограмм при изменении концентрации свидетельствует об отсутствии эффектов, нарушающих механизм ЭЖХ в выбранной хроматографической системе.

Характеристики проанализированных образцов, рассчитанные из данных ЭЖХ и вискозиметрии, приведены в таблице. При анализе данных

таблицы прежде всего следует отметить хорошее соответствие величин характеристических вязкостей образцов, рассчитанных из хроматограмм  $[\eta]_{\text{расч}}$  и измеренных независимо  $[\eta]_{\text{изм}}$  в хроматографическом элюенте. Этот факт подтверждает как адекватность хроматографического эксперимента, так и достоверность рассчитанных из хроматограмм образцов значений констант  $K$  и  $a$  в уравнении Марка–Куна–Хаувинка и, следовательно, достоверность рассчитанных величин ММ. Заметим, что установленное нами ранее эмпирическое соотношение  $a + k' = 1.2 \pm 0.1$  [15] ( $k'$  – константа Хаггинаса), практически выполняется для исследованных нами новых ПАК и ПЭИ.

Предполагаемое изменение величины равновесной гибкости макромолекул ПАК при замене центрального звена  $X$  в диамине не подтверждается. Для макромолекул ПАК с тремя различающимися как по химической структуре, так и по стерическому эффекту звеньями, величины константы  $a$  примерно одинаковы:  $a = 0.5\text{--}0.6$ . Для образцов ПЭИ (таблица, образцы 15–17)  $a > 0.8$ , что указывает на изменение конформации макромолекул в сторону увеличения их равновесной жесткости, причем основную роль здесь играет, по-видимому,

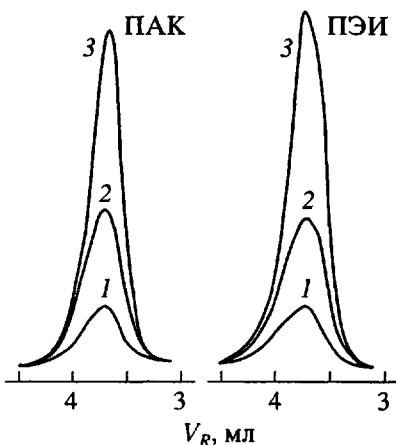


Рис. 3. Совмещенные копии хроматограмм образца ПАК и образца ПЭИ, полученные в элюенте при концентрациях в пробе 0.4 (1), 0.8 (2) и 1.6 мг/мл (3).

процесс образования имидных циклов в цепи полимеров.

Интересно отметить, что средние ММ образцов ПЭИ, синтезированных в N-метилпирролидоне, ниже таковых для соответствующих ПАК

Характеристики исследованных образцов ПАК и ПЭИ, полученные с помощью метода ЭЖХ и вискозиметрии

Образец	Полимер	$[\eta]_{\text{изм}}$ , дл/г	$k'$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$	$K \times 10^3$ , дл/г	$a$	$[\eta]_{\text{расч}}$ , дл/г
Синтез ПАК и их имидизация в N-метилпирролидоне								
1	ПАК-SO <sub>2</sub>	0.37	0.40	6.5	2.0	1.7	0.62	0.35
2	»	0.48	0.40	7.5	1.8	1.7	0.62	0.49
3	»	0.55	0.34	11.2	1.8	1.7	0.62	0.52
4	»	0.62	0.30	15.3	2.0	1.7	0.62	0.59
5	»	0.80	0.37	19.3	2.0	1.7	0.62	0.77
6	ПАК-C(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.63	0.44	19.5	2.0	4.8	0.51	0.66
7	»	0.73	0.40	31.2	2.1	4.8	0.51	0.76
8	»	1.23	0.40	76.1	3.6	4.8	0.51	1.21
9	ПАК-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.83	0.40	36.0	2.5	5.4	0.48	0.81
10	»	1.82	0.40	184.5	2.7	5.4	0.48	1.82
11	»	2.22	0.44	279.0	3.3	5.4	0.48	2.19
12	»	0.55	0.44	15.3	2.5	5.4	0.48	0.53
13	»	0.79	0.47	32.4	3.1	5.4	0.48	0.81
14	»	1.42	0.45	93.0	2.4	5.4	0.48	1.33
15	ПЭИ-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.50	0.40	11.2	2.7	0.15	0.87	0.48
16	»	1.00	0.40	24.9	2.9	0.15	0.87	0.97
17	»	1.55	0.53	41.1	2.5	0.15	0.87	1.57
Синтез ПАК и их имидизация в <i>m</i> -крезоле								
18	ПАК-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.42	0.30	13.7	2.1	4.8	0.48	0.43
19	»	0.44	0.38	14.6	2.2	4.8	0.48	0.44
20	ПЭИ-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.54	0.44	39.9	2.3	2.0	0.54	0.56
21	»	0.70	0.62	63.1	2.3	2.0	0.54	0.72

Примечание. Образцы ПЭИ 15, 16, 17, 20, 21 получены при имидизации образцов ПАК 12, 13, 14, 18, 19 соответственно.

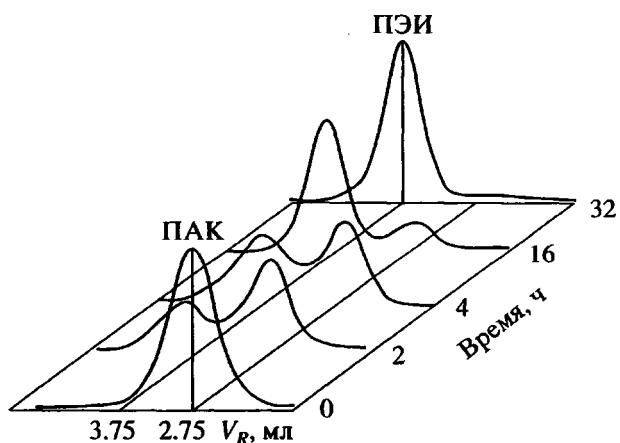


Рис. 4. Совмещенные копии хроматограмм проб, отобранных из реакционной смеси в разное время и при разной температуре в процессе имидизации в N-метилпирролидоне.

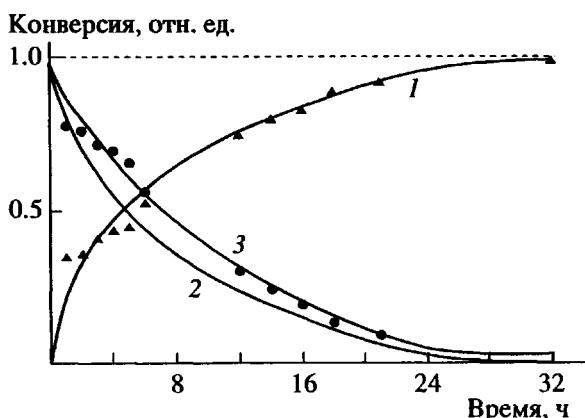


Рис. 5. Кинетические кривые превращения ПАК в ПЭИ в процессе имидизации при температуре 120°C: 1 — увеличение количества ПЭИ; 2, 3 — кривые расходования ПАК (2 — расчет, 3 — эксперимент).

(образцы 12–16). При этом для сравнительно низкомолекулярных образцов (12, 13, 15, 16) разница в ММ составляет 25–30%, а высокомолекулярные образцы 14 и 17 различаются по  $M_w$  более, чем в 2 раза. Этот факт, вероятно, можно объяснить за счет обратимого распада полiamидокислоты в процессе имидизации [16, 17] с образованием концевых ангидридных групп.

К числу реакций, приводящих к изменению соотношения количества реагирующих групп, мы относим гидролиз ангидридных групп присутствующей в системе водой и разложение ангидридных функциональных групп амидным растворителем [18].

ММ образующихся ПЭИ (образцы 20, 21) при проведении высокотемпературной поликонденса-

ции ПАК в *m*-крезоле в присутствии триэтиламина в качестве катализатора значительно превосходят (в 3–5 раз) ММ соответствующих ПАК (образцы 18, 19) при сохранении величины  $M_w/M_n = 2$ .

Образование растворимых ПЭИ позволяет детально проследить кинетику их формирования из соответствующих ПАК в процессе имидизации. В настоящей работе мы провели кинетический эксперимент, воспользовавшись различным хроматографическим поведением макромолекул ПАК и ПЭИ. В элюенте без добавок низкомолекулярного электролита ПАК независимо от их ММ элюируются со свободным объемом. Макромолекулы ПЭИ, не содержащие ионогенных групп, элюируются в соответствии с их ММ по механизму ЭЖХ в диапазоне объемов удерживания между свободным и полным объемами системы колонок. В результате хроматограммы анализируемых проб в элюенте без низкомолекулярного электролита будут содержать два пика, один из которых соответствует ПАК, а другой — ПЭИ.

Имидизацию образца ПАК (образец 3) проводили в N-метилпирролидоне в стандартных условиях при увеличении температуры от 20 до 200°C за 32 ч. В процессе имидизации было отобрано 13 проб и проведено их хроматографирование в N-метилпирролидоне на охарактеризованной ранее системе колонок. На рис. 4 приведены копии совмещенных хроматограмм нескольких образцов (от индивидуальной ПАК до индивидуального ПЭИ) из отобранной серии. Четко прослеживается разделение хроматографических пиков, соответствующих ПАК и ПЭИ, а также эволюция этих пиков во времени. Количественные характеристики изменения доли ПАК и ПЭИ рассчитывали из соотношения площадей под индивидуальными хроматограммами ПЭИ и ПАК в отдельности.

На рис. 5 представлены экспериментальные кинетические кривые накопления ПЭИ (кривая 1), расходования ПАК (кривая 3) в процессе имидизации и расчетная кривая расходования ПАК (кривая 2), полученная без учета побочных процессов. Эту кривую рассчитывали путем решения системы двух нелинейных дифференциальных уравнений в соответствии с работой [19]. При этом использовали значение константы скорости реакции синтеза ПАК 0.06 л/моль с и константы скорости реакции имидизации  $7.7 \times 10^{-5}$  с<sup>-1</sup> [20]. Отклонение расчетной кривой от экспериментальной как раз и указывает на возможную инактивацию части функциональных групп реагирующих компонентов при поликонденсации в N-метилпирролидоне.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Коршак В.В., Виноградова С.В., Выгодский Я.С., Павлова С.А., Бойко Л.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1967. С. 2267.

2. Недедов П.П., Лазарева М.А., Куренбин О.И., Кудрявцев В.В., Склизкова В.П., Котон М.М. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 4. С. 943.
3. Виленчик Л.З., Склизкова В.П., Теникова Т.Б., Бельникович Н.Г., Нестеров В.В., Кудрявцев В.В., Беленький Б.Г., Френкель С.Я., Котон М.М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 927.
4. Кудрявцев В.В., Виленчик Л.З., Склизкова В.П., Котон М.М., Беленький Б.Г., Нестеров В.В., Красиков В.Д. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 2. С. 356.
5. Выгодский Я.С., Молодцова Е.Д., Виноградова С.В., Тимофеева Г.И., Павлова С.А., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 2. С. 100.
6. Biolley N., Gregoire M., Pascal T., Sillon B. // J. Polym. 1991. V. 32. № 17. P. 3256.
7. Полоцкая Г.А., Кузнецова Ю.П., Аникин А.В., Лукашов Н.В., Жукова Т.Н., Светличный В.М., Кудрявцев В.В., Еремина М.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 5. С. 107.
8. Sroog C.E. // Polyimides. Progr. Polym. Sci. 1991. V. 16. P. 561.
9. Нестеров В.В., Красиков В.Д., Жданов С.П., Вензель Б.И., Виленчик Л.З., Жмакина Т.П., Беленький Б.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 3. С. 163.
10. Кудрявцев В.В., Виленчик Л.З., Склизкова В.П., Красиков В.Д., Нестеров В.В., Беленький Б.Г., Котон М.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 8. С. 1996.
11. Kim S.H., Cotts P.M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1991. V. 29. № 1. P. 109.
12. Segudovic N., Karasz F.F., McNight W.J. // J. Liq. Chromatogr. 1990. V. 13. № 13. P. 2581.
13. Cotts P.M., Volksen W., Ferline S. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1992. V. 30. № 1. P. 373.
14. Walker C.C. // K. Polym. Sci., Polym. Chem. A. 1988. V. 26. № 6. P. 1649.
15. Виленчик Л.З., Будтов В.П., Нестеров В.В., Красиков В.Д., Бельникович Н.Г., Беленький Б.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 2. С. 114.
16. Ардашников А.Я., Кардаш И.Е., Праведников А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 8. С. 1863.
17. Праведников А.Н., Кардаш И.Е., Глухоедов Н.П., Ардашников А.Я. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 2. С. 349.
18. Варга Й., Белина К., Менцел Й., Выгодский Я., Харди Д., Олайоши Ф. // Изв. АН Каз. ССР. Сер. хим. 1981. № 6. С. 15.
19. Колегов В.И., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 8. С. 1680.
20. Светличный В.М., Архипова Е.В., Денисов В.М., Кольцов А.И., Коньков В.М., Рейхсфельд В.О., Светличная В.М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2075.

## Study of Soluble Polyamic Acids and Polyester Imides by Methods of Exclusion Liquid Chromatography

V. V. Nesterov, V. V. Kudryavtsev, V. M. Svetlichnyi, N. V. Gazdina,  
N. G. Bel'nikovich, O. I. Kurenbin, and T. I. Zhukova

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

The molecular and conformation characteristics of a series of polyamic acids and polyester imides, obtained by high-temperature imidization of polyamic acids in N-methylpyrrolidinone or *m*-cresol, were studied by methods of viscometry and exclusion liquid chromatography. A difference in the molecular weights of the products of polyamic acid imidization in N-methylpyrrolidinone and *m*-cresol are explained by different character of inactivation of the anhydride groups.