

УДК 541.64:539.199:532.73

## КОНФОРМАЦИОННЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ ПОЛИИМИДОВ С ГЕКСАФТОРИЗОПРОПИЛИДЕНОВЫМИ ГРУППАМИ В РАСТВОРЕ

© 2005 г. О. В. Окатова\*, Г. Ф. Колбина\*, Л. Г. Комарова\*\*, М. П. Пригожина\*\*,  
А. Л. Русанов\*\*, П. Н. Лавренко\*

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

*\*\*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28*

Поступила в редакцию 26.01.2004 г.  
Принята в печать 27.09.2004 г.

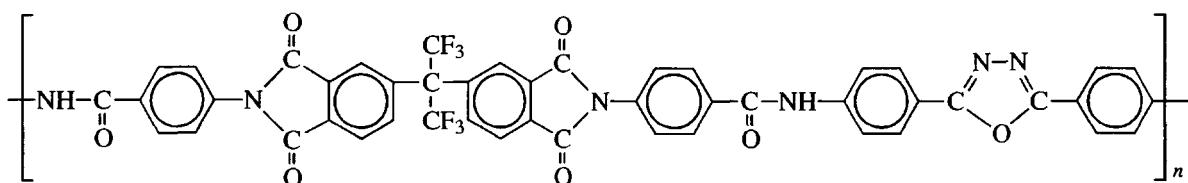
Исследованы поступательная диффузия и двойное лучепреломление в потоке в растворах в ДМФА новых фторсодержащих полиимидов на основе диаминов – производных тринитротолуола. По гидродинамическим и динамооптическим данным рассчитаны молекулярные параметры и оптическая анизотропия макромолекул, которые сопоставлены с характеристиками других ПИ. Значительная свернутость полимерных цепей исследованных ПИ в растворе (сегмент Куна  $A = 50 \pm 10 \text{ \AA}$ ) и невысокое значение сегментной анизотропии ( $\Delta\alpha$  в пределах  $(110–165) \times 10^{-25} \text{ см}^3$  для ПИ с разными боковыми радикалами) в рамках структурного механизма гибкости объяснены наличием в цепях ПИ чередующихся *meta*-фениленовых, имидных и гексафторизопропилиденовых групп.

### ВВЕДЕНИЕ

Введение фтора в ПИ является одним из эффективных подходов к синтезу новых хорошо растворимых пленкообразующих полимеров, востребованных в ряде технологических областей [1–3] в связи с их высокой термостойкостью, механической прочностью, прозрачностью, хорошими диэлектрическими характеристиками, по-

вышенной растворимостью, совместимостью с другими материалами.

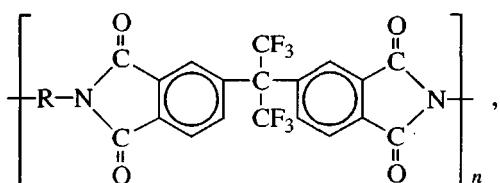
В процессе разработки таких полимеров специального назначения нами недавно были исследованы конформационные и динамооптические свойства в органических растворах и в концентрированной серной кислоте фторированного поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазолимидамида (**ПОДИА**) [4]



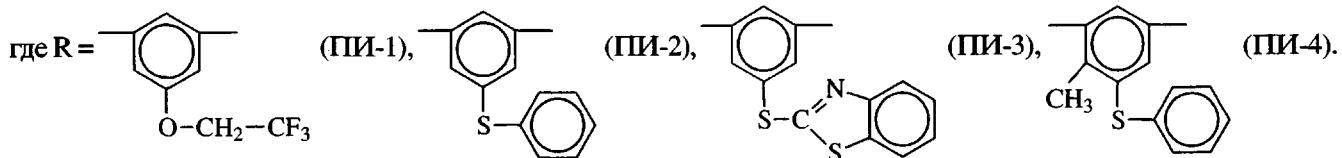
Было показано, что конформационные параметры макромолекул ПОДИА в значительной мере определяются регулярным включением в цепь гексафторизопропилиденовых групп.

В настоящей работе выполнены гидродинамические и динамооптические исследования в органическом растворителе ряда новых фторсодержащих

ПИ, полученных на основе диаминов – производных тринитротолуола [3] следующей структуры:



E-mail: okatova@mail.macro.ru (Окатова Ольга Всеволодовна).



Полученные характеристики равновесной жесткости молекулярных цепей в растворе и их оптической анизотропии сопоставлены с конкретной химической структурой ПИ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ПИ синтезировали методом высокотемпературной ( $160^{\circ}\text{C}$ ) поликонденсации соответствующих диаминов и диангидрида 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-бис-(3,4-дикарбоксифенил)пропана в *m*-крезоле, при использовании хинолина в качестве катализатора, как это описано ранее [3]. Полученные пленкообразующие ПИ хорошо растворимы. ПИ-4, например, растворим в метилпирролидоне, ДМФА, ТГФ, хлороформе и даже в ацетоне.

В настоящей работе в качестве растворителя использовали ДМФА, как общий растворитель для исследуемых ПИ и ПОДИА, со следующими физическими свойствами (при  $26^{\circ}\text{C}$ ): плотность  $\rho_0 = 0.949 \text{ г/мл}$ , вязкость  $\eta_0 = 0.850 \times 10^{-2} \text{ г/см с}$ , показатель преломления  $n_D = 1.4282$ . Гидродинамические исследования проводили при  $26^{\circ}\text{C}$ , динамооптические – при  $21^{\circ}\text{C}$ . Молекулярную массу рассчитывали по диффузионно-вискозиметрическим данным. Данные обрабатывали методом наименьших квадратов.

Вязкость раствора измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда в условиях пренебрежимо малых поправок на кинетическую энергию и градиентную зависимость.

Свободную диффузию макромолекул в растворе исследовали конвекционным методом в диффузометре конструкции Цветкова [5], оснащенном интерферометрической системой регистрации и ячейкой с тефлоновым вкладышем толщиной  $h = 2.0 \text{ см}$  [6]. В этой ячейке на раствор с концентрацией  $c$  насылаивали растворитель. По скорости расплывания границы раствор–растворитель определяли коэффициент поступательной диффузии, значение которого приписывали средней концентрации  $\bar{c} = c/2$ . Симметричные ин-

терференционные кривые обрабатывали в гауссовом приближении, рассчитывая дисперсию  $\overline{\sigma^2}$  распределения макромолекул  $dc/dx$  по смещениям  $x$  методом “площадей и максимальных ординат” [5]:

$$\overline{\sigma^2} = (a^2/8)/[\text{arg erf}(aH/Q)]^2,$$

где  $H$  и  $Q$  – максимальная ордината и площадь интерференционной кривой,  $\text{arg erf}$  – аргумент интеграла вероятности,  $a$  – двоение шпатов (0.11 см).

Величину площади под диффузионной кривой использовали для оценки значения инкремента показателя преломления. Для этого использовали формулу

$$dn/dc = (\lambda/abh)Q/c$$

Здесь  $\lambda$  – длина световой волны,  $b$  – расстояние между интерференционными полосами компенсатора (0.15 см).

Возникающее в растворе в поле потока ДЛП  $\Delta n$  изучали в цилиндрическом металлическом приборе [5] с радиусом внутреннего ротора  $R = 1.887 \text{ см}$ . Длина ротора по ходу луча  $l = 4.0 \text{ см}$ , зазор между ротором и статором  $\Delta R = 0.0315 \text{ см}$ , что позволяло исследовать зависимость  $\Delta n$  от градиента скорости потока  $g$  вплоть до значений  $g \leq 3000 \text{ с}^{-1}$  в условиях ламинарности потока. Величину  $g$  рассчитывали по формуле  $g = 2\pi vR/\Delta R$  ( $v$  – частота вращения ротора,  $\text{s}^{-1}$ ). Величину  $\Delta n$  измеряли с помощью визуальной компенсационной схемы [5]. В качестве компенсатора использовали слюдянную пластинку с разностью оптического хода  $\delta = 0.033\lambda$ , рассчитывая  $\Delta n$  по формуле  $\Delta n = (\delta/l)\sin 2\phi$  ( $\phi$  – угол поворота компенсатора при данном градиенте  $g$ ). Источником света служила ртутная лампа ( $\lambda = 546.1 \text{ нм}$ ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Гидродинамические свойства

Вискозиметрические данные представлены на рис. 1 в виде концентрационной зависимости приведенной вязкости  $\eta_{\text{уд}}/c$ , которую аппроксимиро-

вали линейной функцией. Значение характеристической вязкости  $[\eta]$  получали экстраполяцией величины  $\eta_{ud}/c$  к нулевой концентрации, выполненной в соответствии с уравнением Хаггинса  $\eta_{ud}/c = [\eta] + [\eta]^2 k_X c$ , где  $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{ud}/c$ ,  $k_X$  – константа Хаггинса. Полученные значения  $[\eta]$  и  $k_X$  приведены в таблице.

Значения инкремента показателя преломления  $(dn/dc)_{608}$  для ПИ в ДМФА лежат в пределах 0.06–0.13 мл/г, что чуть ниже такового для ПОДИА (0.17 мл/г) в качественном соответствии с различиями в химических структурах полимеров. Из этого следовало, что полимеры растворялись в данном растворителе полностью.

Результаты обработки диффузионных кривых представлены на рис. 2 в виде зависимости  $\sigma^2$  от времени  $t$ , которую аппроксимировали линейной функцией, определяя по ее наклону коэффициент диффузии следующим образом:

$$D = (1/2) \partial \sigma^2 / \partial t$$

Концентрационная зависимость скорости диффузии макромолекул в исследованной области концентраций отсутствовала.

По полученным в ДМФА значениям  $[\eta]$  и  $D$  рассчитывали ММ образцов по формуле

$$M_{D\eta} = 100(A_0 T / D \eta_0)^3 / [\eta], \quad (1)$$

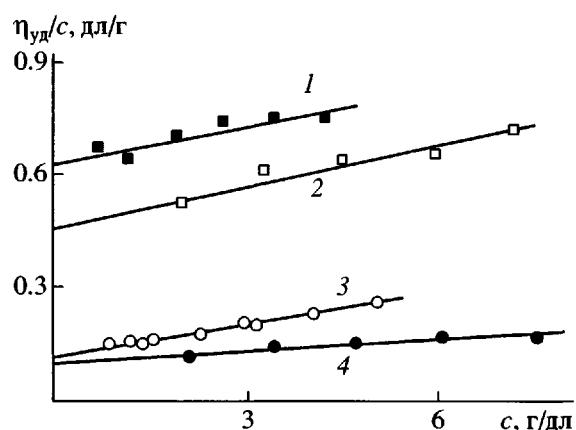
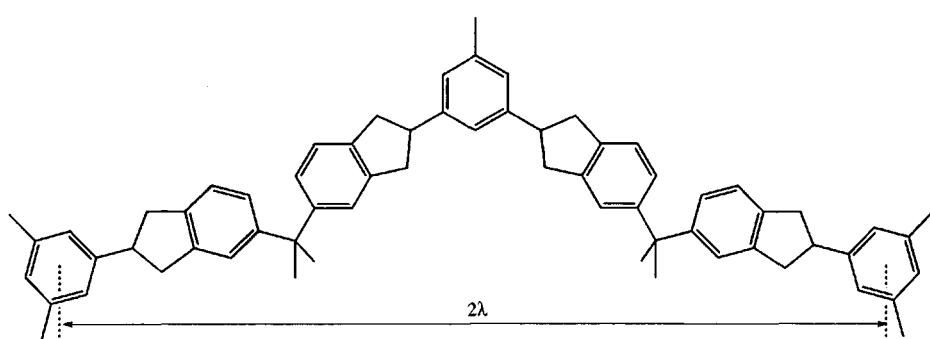


Рис. 1. Концентрационная зависимость приведенной вязкости растворов ПИ-1 (1), ПИ-2 (2), ПИ-3 (3) и ПИ-4 (4) при 26°C в ДМФА. Для прямых 1 и 2 в качестве абсциссы использована величина  $c^* = c \times 4$ .

где  $A_0$  – гидродинамический инвариант [7]. Используя  $A_0 = 3.2 \times 10^{-10}$  эрг/град моль<sup>1/3</sup>, получили значения  $M_{D\eta}$ , приведенные в таблице.

#### Конформационные параметры

Степень свернутости макромолекул ПИ в растворе определяется наличием в них групп, нарушающих соосно-параллельную систему внутренних связей, вокруг которых возможно вращение. Ниже представлена геометрическая структура участка скелетной цепи, одна и та же для всех исследованных полииамидов.



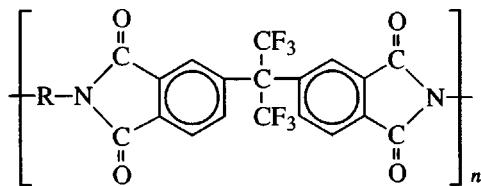
Видно, что продвижение вдоль цепи на одно мономерное звено сопряжено с изменением направления оси внутреннего вращения последовательно на углы 60°, 30°, 70.5° и 30°. Степень свернутости цепи характеризовали числом мономерных звеньев в статистическом сегменте Куна  $s$ . Для представленной модельной цепи со свободным

вращением, согласно принципу аддитивности гибкостей, это число определяется выражением

$$s_{cb} = (1/s_1 + 2/s_2 + 1/s_3)^{-1}$$

Численный множитель 2 связан здесь с наличием в мономерном звене двух имидных циклов. Используя значения конформационных параметров

## Гидродинамические и динамооптические свойства фторсодержащих полиимидов в ДМФА



Полимер	R	$[\eta] \times 10^{-2}$ , см <sup>3</sup> /г	$k_X$	$D \times 10^7$ , см <sup>2</sup> /с	$dn/dc$ , см <sup>3</sup> /г	$M_{D\eta}^* \times$ $\times 10^{-3}$	$(\Delta n/\Delta \tau)_\infty \times$ $\times 10^{10}$ , см с <sup>2</sup> /г	$(\alpha_1 - \alpha_2)_e \times$ $\times 10^{25}$ , см <sup>3</sup>
ПИ-1		0.62	0.29	3.05	0.09	79	18	165
ПИ-2		0.48	0.58	3.0	0.13	100	15	130
ПИ-3		0.14	0.85	7.4	0.12	26	16	130
ПИ-4		0.11	0.74	8.4	0.06	22	14	110
ПОДИА [4]		0.74	0.54	5.6	0.17	14	66**	440

\* Рассчитаны при  $A_0 = 3.2 \times 10^{-10}$  эрг/град моль<sup>1/3</sup>.

\*\* Получено в ДМАА.

$s_1 = 3.3$ ,  $s_2 = 14.9$  и  $s_3 = 3$ , определенные ранее [4], получаем  $s_{cb} = 1.30$ . Для параметра заторможенности внутреннего вращения  $\sigma$  в реальной макромолекуле примем значение 1.5, типичное для подобных полимеров [4]. Для числа  $s$  ( $s = \sigma^2 s_{cb}$ ) получим значение 3, близкое к подобной характеристики цепи ПОДИА [4].

Определение ММ и числа  $s$  позволило рассчитать для изучаемых образцов значения степени полимеризации  $M/M_0$  ( $M_0$  – масса мономерного звена) и числа сегментов в цепи,  $M/sM_0$ . Величины  $M/M_0$  равны 129, 160, 38 и 34, а  $M/sM_0 = 43, 53, 13$  и 12 для ПИ-1, ПИ-2, ПИ-3 и ПИ-4 соответственно.

Из приведенной выше геометрической структуры следует также, что период повторяемости

вытянутой цепи ПИ содержит две мономерные единицы. Длина мономерного участка в направлении вытянутой цепи  $\lambda$  равна 15.6 Å, а длина сегмента Куна  $A = s\lambda = 47$  Å. С учетом приближений, принятых при расчете  $s$ , следует считать, что величина  $A$  лежит в пределах  $50 \pm 10$  Å; это примерно вдвое меньше величины  $A$  для цепи ПОДИА [4]. Можно заключить, что равновесная жесткость молекул исследуемых полиимидов в растворе невысока и определяется наличием в цепи всех исследованных полиимидов одинаковых структурных элементов, сильно изменяющих направление оси молекулы. В результате для молекул исследуемых полимеров в растворе типична конформация протекаемого гауссова клубка.

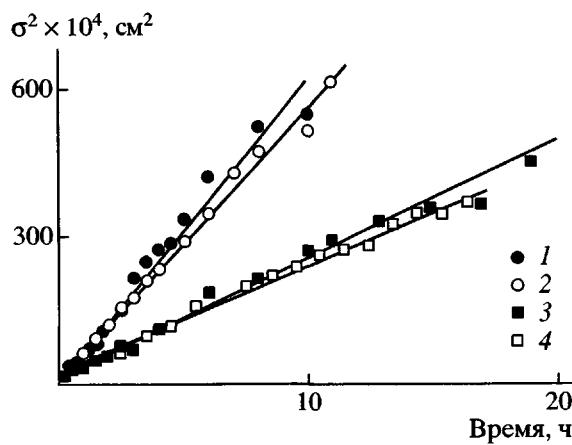


Рис. 2. Дисперсия  $\sigma^2$  концентрационной границы раствор–растворитель в зависимости от времени в процессе диффузии макромолекул в растворах ПИ-4 (1), ПИ-3 (2), ПИ-1 (3) и ПИ-2 (4) при 26°C в ДМФА. Концентрация раствора  $c = 0.506$  (1), 0.55 (2), 0.12 (3) и 0.317 г/дл (4).

### Динамооптические свойства

Измерения углов ориентации ДЛП показали, что их значения не превышают экспериментальной погрешности опыта. Этот результат характерен для гибкоцепных макромолекул с невысокой равновесной жесткостью и небольшой асимметрией формы макромолекул.

Экспериментальные зависимости двулучепреломления  $\Delta n$  в растворе от градиента скорости потока  $g$  для ПИ-1, ПИ-2 и ПИ-4 были линейными и проходили через начало координат. Для ПИ-3 наблюдали некоторые аномалии в ДЛП во времени: первоначально раствор проявлял небольшое отрицательное  $\Delta n$ , затем эффект исчезал и переходил в положительный (по знаку) и растущий по величине. Такое поведение свидетельствовало о наличии в растворах ПИ-3 в ДМФА ассоциатов, которые в сдвиговом поле потока постепенно разрушались. В данном случае в расчетах использовали равновесное значение  $\Delta n$ .

На рис. 3 динамооптические данные представлены в виде зависимости двулучепреломления  $\Delta n$  от избыточного напряжения сдвига  $\Delta \tau$ , определяемого выражением  $g(\eta - \eta_0)$ , где  $\eta$  – вязкость раствора. Видно, что различно обозначенные точки образуют здесь единные семейства I–IV, иллюстрируя отсутствие заметной концентрационной зависимости ДЛП. Линейная аппроксимация положения точек привела к значениям оптического

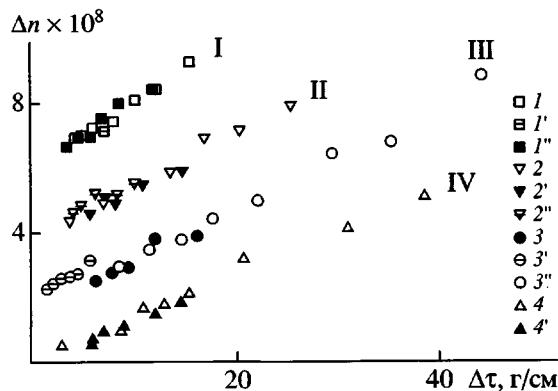


Рис. 3. Зависимость  $\Delta n$  от  $\Delta \tau$  при 21°C для ПИ-1 (I), ПИ-2 (II), ПИ-3 (III) и ПИ-4 (IV) в ДМФА. Различно обозначенные точки на кривых соответствуют разным концентрациям: 1.055 (I), 0.654 (I') и 0.400 г/дл (I''); 1.790 (II), 0.856 (II') и 0.458 г/дл (II''); 5.03 (III), 2.90 (III') и 1.91 г/дл (III''); 8.870 (IV) и 3.015 г/дл (IV'). Совокупности точек III, II и I смешены вверх на 2, 4 и 6 единиц соответственно.

коэффициента сдвига  $\Delta n/\Delta \tau$  от  $13 \times 10^{-10}$  до  $18 \times 10^{-10}$  г<sup>-1</sup> см с<sup>2</sup> для различных ПИ.

Конечность длины цепей ПИ учитывали с использованием зависимости  $\Delta n/\Delta \tau$  от ММ, установленной для кинетически жесткой цепи [5]

$$\Delta n/\Delta \tau = (\Delta n/\Delta \tau)_{M \rightarrow \infty} M / (M + M_0 s) \quad (2)$$

Здесь  $(\Delta n/\Delta \tau)_{M \rightarrow \infty} = \lim_{M \rightarrow \infty} (\Delta n/\Delta \tau)$ . Подставляя в выражение (2) соответствующие величины  $M_0$  и  $s = 3$ , получили значения  $(\Delta n/\Delta \tau)_{M \rightarrow \infty}$ , приведенные в таблице. Поправка не превышала 8%.

### Сегментная оптическая анизотропия

Оптическая анизотропия  $\Delta \alpha \equiv (\alpha_1 - \alpha_2)$ , приходящаяся на сегмент цепи, связана с оптическим коэффициентом сдвига соотношением [5]

$$\Delta \alpha = B (\Delta n/\Delta \tau)_{M \rightarrow \infty},$$

где  $B = 45kTn_s/4\pi(n_s^2 + 2)^2$  – оптическая постоянная,  $n_s$  – показатель преломления растворителя,  $k$  – константа Больцмана,  $T$  – абсолютная температура. Для изучаемых ПИ при 294 К получили значения  $\Delta \alpha = (235 \times 10^{-25}) - (179 \times 10^{-25})$  см<sup>3</sup>.

В системе ПИ–ДМФА инкремент показателя преломления отличен от нуля, поэтому необходимо было учесть эффекты формы в ДЛП [5]. Эффект макроформы здесь ничтожно мал, как и в

случае ПОДИА [4], а эффект микроформы вычисляли по формуле [5]

$$(\Delta\alpha)_f = (dn/dc)^2 M_0 s / 2\pi N_A \bar{v}$$

( $N_A$  – число Авогадро,  $\bar{v}$  – парциальный удельный объем полимера). Использовали  $\bar{v} = 0.7$  мл/г и среднее значение  $dn/dc = 0.10$  мл/г. Собственная оптическая анизотропия сегмента Куна  $(\Delta\alpha)_e = \Delta\alpha - (\Delta\alpha)_f$ , оптическая анизотропия единицы длины цепи  $\beta = (\Delta\alpha)_e/A$ . Значения  $(\Delta\alpha)_e$  в 2.5–4 раза ниже собственной сегментной анизотропии цепи ПОДИА [4] (таблица). Значения  $\beta = 3.5 \times 10^{-17}$ ,  $2.9 \times 10^{-17}$ ,  $2.8 \times 10^{-17}$  и  $2.2 \times 10^{-17}$  см<sup>2</sup> для ПИ-1, ПИ-2, ПИ-3 и ПИ-4 соответственно. Они отличаются от оптической анизотропии единицы длины ПОДИА ( $4.0 \times 10^{-17}$  см<sup>2</sup> [4]) в гораздо меньшей степени, чем значения сегментной анизотропии.

Проанализируем результаты. Положительный знак ДЛП означает, что составляющая тензора поляризуемости макромолекулы вдоль ее геометрической оси больше, чем перпендикулярная составляющая ( $\alpha_1 > \alpha_2$ ). Объемные и оптически анизотропные боковые группы вносят отрицательный вклад в суммарную анизотропию поляризуемости макромолекулы, однако его, очевидно, недостаточно для компенсации положительного эффекта скелетной цепи. Тем не менее, именно по этой причине по мере увеличения анизотропной боковой группы величина анизотропии единицы длины цепи  $\beta$  понижается.

Таким образом, в несколько раз меньшее значение сегментной анизотропии изучаемых полимидов (в сравнении с ПОДИА) связано в основном с меньшей длиной сегмента и в значительно меньшей степени – с наличием анизотропных боковых групп.

Установленная корреляция структуры мономерного звена и оптической анизотропии  $\beta$  позволяет заключить, что равновесная жесткость молекул рассматриваемых ПИ определяется структурой основной цепи (наличием в цепи всех исследованных ПИ фениленовых, гексафтторизопропилиденовых и имидных групп), тогда как различие в боковых заместителях не играет заметной роли в формировании равновесных конформаций изучаемых ПИ в растворе. Более анизотропные

боковые заместители (ПИ-2–ПИ-4) лишь понижают суммарную положительную оптическую анизотропию макромолекулы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По данным гидродинамических и динамооптических исследований установлены конформационные и оптические параметры макромолекул полимидов с гексафтторизопропилиденовыми группами в основной цепи. Сегмент Куна содержит  $s = 3.0$  структурных звена, а его длина оценивается значением  $A = (50 \pm 10)$  Å. Высокая степень свернутости цепей исследованных ПИ в растворе обусловлена искривлением оси внутреннего вращения на значительные углы ( $60^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $70.5^\circ$  и  $30^\circ$  последовательно в каждом мономерном звене молекулы). Именно значительная равновесная гибкость цепей исследованных ПИ и присутствие в них функциональных групп обеспечивают повышенную растворимость и другие особые свойства исследованных ПИ в блочном состоянии, упомянутые выше.

В соответствии с установленной конформацией макромолекул эффект Максвелла в растворах данных ПИ невелик. Оптический коэффициент сдвига  $(\Delta n/\Delta t)_{\infty}$  для них лежит в пределах  $(18 \times 10^{-10})$ – $(14 \times 10^{-10})$  см с<sup>2</sup>/г, проявляя слабую тенденцию к снижению по мере увеличения оптически анизотропных боковых групп. Вывод о достаточно свернутой конформации цепей ПИ в растворе подтверждается также тем, что полученные значения  $(\Delta n/\Delta t)_{\infty}$  близки к таковым для ПИ, в котором группа  $C(CF_3)_2$  заменена на  $-O-$ , а в качестве R выступает метилтрифенилметановая группа ( $30 \times 10^{-10}$  см с<sup>2</sup>/г [8]), но почти в 20 раз ниже, чем для ПИ *пара*-структурь [9].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. St Clair A.K., St Clair T.L., Shevket K.I. // Polym. Mater. Sci. Eng. 1984. V. 51. P. 62.
2. Sasaki S., Nishi S. // Polyimides: Fundamentals and Applications / Ed. by Ghosh M.K., Mittal K.L. New York: Marcel Dekker, 1996. P. 71.
3. Русанов А.Л., Комарова Л.Г., Лихачев Д.Ю., Шевелев С.А., Тартаковский В.А. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 10. С. 1011.

4. Лавренко П.Н., Bruma M., Окатова О.В., Стрелица И.А., Schulz B. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 2. С. 299.
5. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
6. Лавренко П.Н., Окатова О.В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 11. С. 2640.
7. Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Бушин С.В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
8. Глухов Н.А., Гармонова Т.И., Сказка В.С., Бушин С.И., Витовская М.Г., Щербакова Л.М. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 8. С. 579.
9. Гармонова Т.И., Артемьевна В.Н., Некрасова Е.М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2062.

## Conformational and Optical Properties of Polyimide Molecules with Hexafluoroisopropylidene Groups in Solution

O. V. Okatova\*, G. F. Kolbina\*, L. G. Komarova\*\*, M. P. Prigozhina\*\*,  
A. L. Rusanov\*\*, and P. N. Lavrenko\*

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

\*\*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

**Abstract**—The translational diffusion and flow birefringence in DMF solutions of new fluoro-containing polyimides based on diamines, trinitrotoluene derivatives, are studied. Based on hydrodynamic and dynamooptical measurements, the molecular parameters and optical anisotropy of macromolecules are calculated and compared with the corresponding characteristics of other PIs. A marked coiling degree of polymer chains for the tested PIs in solution (the Kuhn segment  $A = 50 \pm 10 \text{ \AA}$ ) and a low segmental anisotropy ( $\Delta\alpha = (110-165) \times 10^{-25} \text{ cm}^3$  for PIs with different side radicals) are explained in terms of the flexibility structural mechanism by the occurrence of alternating *meta*-phenylene, imide, and hexafluoroisopropylidene groups in PI chains.