

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1964

УДК 678.01:53+678.674

ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИАРИЛАТОВ*

Г. И. Тимофеева, Л. В. Дубровина, В. В. Коршак,
С. А. Павлова

Данная работа посвящена изучению вискозиметрических свойств полиарилатов, полученных поликонденсацией фенолфталеина и хлорангидрида изофталевой кислоты (полиарилат Ф-1). Интересные механические свойства полимера дают основания для использования его в промышленности. В связи с этим возникла необходимость установления вискозиметрических констант для наиболее быстрого определения молекулярного веса. Кроме того, представляет интерес изучение влияния особенностей строения макромолекулы полиарилата Ф-1 на вискозиметрические свойства растворов полимера. Для фракций полиарилатов, полученных методом равновесной поликонденсации ($\Phi_{1\text{равн}}$, 2 образца), и фракций полиарилата, полученного межфазной поликонденсацией ($\Phi_{1\text{межф}}$), были измерены молекулярные веса методом светорассеяния и вязкости растворов в тетрахлорэтане и тетрагидрофуране.

Методика приготовления образцов взята нами из работы Коршака, Виноградовой и Салазкина [1]. Равновесную поликонденсацию фенолфталеина и хлорангидрида изофталевой кислоты проводили в среде высококипящего растворителя — дитолилметана.

Образцы были расфракционированы методом распределения между двумя жидкими фазами (экстракцией) в системе тетрахлорэтан — фенол — *n*-гептан. В основу методики была положена работа Турской с сотр. [2] с некоторыми изменениями. Концентрация раствора, состав растворителя, температура и скорость прибавления осадителя были выбраны на основании предварительных опытов.

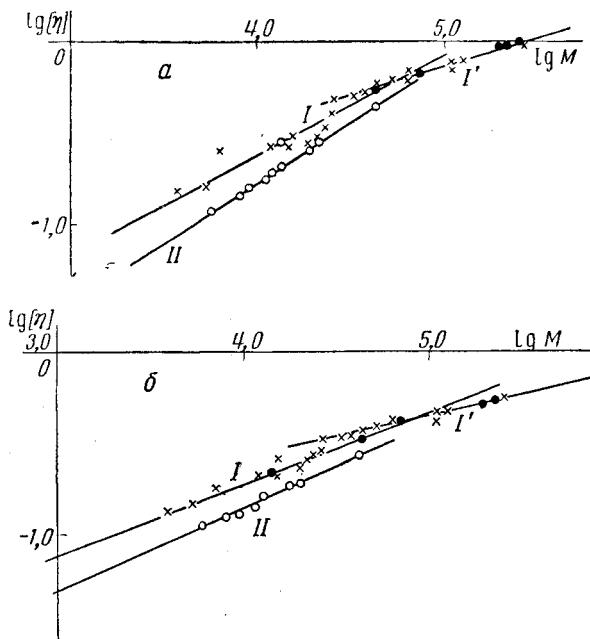
3 %-ный раствор полимера в смеси тетрахлорэтан + фенол (3 : 1 по весу) загружали в сосуд для фракционирования, снабженный рубашкой (температура $28 \pm 0,1^\circ$), капельной воронкой и мешалкой. *n*-Гептан подавали при перемешивании со скоростью 200—300 мл/час в количестве, необходимом для резкого увеличения объема нижней фазы, что определяли по быстрому расслаиванию системы после остановки мешалки. После установления равновесия между обеими фазами, определяемого по упариванию пробы, взятой из верхнего слоя, верхний слой декантировали непосредственно в сосуд с осадителем (метанолом). Полученную фракцию отфильтровывали, промывали метанолом и серным эфиром и высушивали в вакууме при 50 — 60° до постоянного веса.

К оставшейся нижней фазе (коацервату) вновь добавляли смесь тетрахлорэтан + фенол в количестве, необходимом для получения 3 %-ного раствора полимера (вес исходного полимера минус вес первой фракции) и операцию повторяли.

* V сообщение из серии «Зависимость свойств растворов от строения полимеров».

Первый образец Φ -1_{равн} был расфракционирован на 17 фракций, второй — на 13 фракций, Φ -1_{межф} — на 9 фракций.

Молекулярные веса фракций измеряли методом светорассеяния на визуальном нефелометре под углом 90° [3] при длине волны 5460 Å. Инкремент показателя преломления в тетрагидрофуране $\Delta n / \Delta c = 0,21$.



Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M$ для Φ -1_{равн} и Φ -1_{межф}
в тетрахлорэтане (a) и в тетрагидрофуране (b).

I, I' — Φ -1_{равн}; x, o — молекулярные веса, измеренные методом светорассеяния; ● — молекулярные веса, измеренные методом седиментации в ультрацентрифуге; II — Φ -1_{межф}

Молекулярные веса пяти фракций были измерены методом седиментации в ультрацентрифуге. Измерения проводили в воздушной ультрацентрифуге Г-110 (Венгрия) в тетрагидрофуране при 20° при 50 000 об/мин. Молекулярные веса рассчитывали по уравнению Сведберга [4]. Коэффициент диффузии D находили по уширению градиентной кривой за вычетом уширения за счет полидисперсности [5].

Вязкость измеряли в вискозиметре с висящим уровнем [6] в тетрахлорэтане и тетрагидрофуране при 20°. Характеристическую вязкость находили двойной графической экстраполяцией измеренных значений $\eta_{\text{сп}} / c$ и $\ln \eta_{\text{отн}} / c$ на бесконечное разбавление [7].

На рисунке приведены графики зависимости вязкости растворов

Φ -1_{равн} и Φ -1_{межф} в тетрахлорэтане (a) и тетрагидрофуране (b) от молекулярного веса. Полученные данные свидетельствуют о том, что для образцов одного и того же полиарилата, полученных разными способами, зависимость между вязкостью и молекулярным весом не совпадает. В таблице даны рассчитанные нами значения параметров K и a в уравнении Марка — Хаувинка [η] = $K \cdot M^a$.

Значения констант K и a в уравнении
Марка — Хаувинка для полиарилата Φ -1

Образец	Растворитель	$K \cdot 10^3$	a
Φ -1 _{равн} I	ТХЭ	1,97	0,53
I'	ТХЭ	14,39	0,342
Φ -1 _{межф}	ТХЭ	0,335	0,67
Φ -1 _{равн} I	ТГФ	5,23	0,39
I'	ТГФ	32,89	0,22
Φ -1 _{межф}	ТГФ	2,13	0,46

Приложение: I — для мол. весов до 60 000; I' — для мол. весов от 60 000 и выше.

Поскольку фракционирование всех образцов проводили в одинаковых условиях и молекулярные веса были измерены одним и тем же методом, некоторая разница в вискозиметрических свойствах Φ -1_{равн} и Φ -1_{межф} может быть отнесена к различию в строении этих полимеров: жесткие условия проведения равновесной поликонденсации могут вызвать разветвление макромолекул за счет разрыва лактонной группировки звена фенол-фталеина. Однако этот вопрос, безусловно, нуждается в дополнительных исследованиях.

В тетрагидрофуране, более «плохом» растворителе, значение экспоненты a ниже 0,5, что свидетельствует о большей внутренней плотности клубка по сравнению с плотностью клубка, образованного гибкими линейными макромолекулами. В случае межфазного полиарилата нет оснований относить это за счет разветвленности макромолекулы. В то же время макромолекулы полиарилата Φ -1 при большой внутренней жесткости могут иметь «дополнительную» свернутость вследствие наличия в цепи изофталевой кислоты. Поскольку с ростом молекулярного веса свернутость должна увеличиваться, плотность макромолекулярного клубка будет возрастать. Действительно, как следует из данных, приведенных на рисунке, зависимость вязкости растворов от молекулярного веса уменьшается с ростом последнего.

Выводы

Приведены результаты исследования вискозиметрических свойств полиарилатов, полученных равновесной и межфазной поликонденсацией. Установлены зависимости вязкости и молекулярного веса в различных растворителях (тетрахлорэтан, тетрагидрофуран). Сделана попытка объяснить аномально низкое значение экспоненты a для тетрагидрофурана в уравнении Марка — Хаувинка.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20 I 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 4, 339, 1962.
2. E. Turska, L. Utraski, J. Polymer Sci., 6, 393, 1962.
3. С. А. Павлова, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 1, 367, 1959.
4. T. Svedberg, K. O'Pedersen, The Ultracentrifuge, Oxford, 1940.
5. L. I. Losting, J. Amer. Chem. Soc., 74, 1548, 1952.
6. С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 1, 1558, 1959.
7. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, Москва, 1963, стр. 281.

THE VISCOMETRIC PROPERTIES OF POLYARYLATES

G. I. Timofeeva, L. V. Dubrovina, V. V. Korshak,
S. A. Pavlova

Summary

The results of an investigation into the viscometric properties of polyarylates obtained by equilibrium and interfacial polycondensation have been presented. A relation between viscosity and molecular weight for different solvents (tetrachloroethane, tetrahydrofuran) has been established. An attempt has been made to explain the anomalously low value of a for tetrahydrofuran in the Mark — Houwink equation.