

УДК 541.64+678.674

**ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА НА СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ
ПОЛИАРИЛАТА НА ОСНОВЕ 2,2-БИС-(4-ОКСИФЕНИЛ) ПРОПАНА
И ИЗОФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ***

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

Как уже неоднократно указывалось в литературе [1—5], полимеры одинакового химического состава, но полученные разными методами, могут различаться по своим свойствам. В частности, это относится к полиарилатам, синтезированным методами равновесной и межфазной поликонденсации [4, 5]. Например, зависимость вязкости растворов от молекулярного веса фракций полиарилатов выражена слабее у образцов, синтезированных методом равновесной поликонденсации, т. е. вязкость фракций того же молекулярного веса имеет меньшее значение у «равновесных» полиарилатов по сравнению с «межфазными» полиарилатами. Это обстоятельство является косвенным указанием на то, что полиарилат, полученный методом равновесной поликонденсации, может иметь более разветвленное строение молекулы, и, во всяком случае, прямым указанием на то, что плотность макромолекулярного клубка у «межфазного» полиарилата меньше, чем у «равновесного».

В данной работе мы сделали попытку количественно охарактеризовать отношение гидродинамических радиусов макромолекулярных клубков полиарилата, синтезированного двумя способами, пользуясь методом Флори [6, 7], предложенным для исследования размеров разветвленных молекул, и полагая, что этот метод применим независимо от причин увеличения плотности клубка.

В качестве объекта исследования был использован полиарилат на основе 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана и изофталевой кислоты (полиарилат Д-1), т. е. полимер, для которого наименее вероятно разветвление в процессе синтеза. Зависимость вязкости растворов исследуемого полиарилата в тетрахлорэтане (TXЭ) от молекулярного веса описывается уравнениями: $[\eta] = 7,87 \cdot 10^{-4} M^{0,61}$ для полиарилата, полученного методом равновесной поликонденсации (полиарилат Д-1равн.) и $[\eta] = 2,04 \cdot 10^{-4} M^{0,75}$ для полиарилата, полученного методом межфазной поликонденсации (полиарилат Д-1межф.) [5].

Существуют различные методы оценки размеров макромолекулярных клубков [7—10]. Наиболее доступным в экспериментальном отношении является метод изучения характеристической вязкости растворов фракций полимера в идеальном растворителе [8], который и принят за основу в данной работе.

* В работе принимала участие лаборант Т. П. Брагина.

Экспериментальная часть

Образцы полиарилата Д-1 были получены реакциями межфазной и равновесной поликонденсации при повышенной температуре в растворе динила [11, 12]. Фракционирование, измерение вязкости и молекулярного веса методом светорассеяния осуществляли по методикам, указанным ранее [13]. Растворимость полиарилата определяли 3-часовым кипячением навески полимера при температуре кипения растворителя в колбе, снабженной обратным холодильником. После окончания нагрева колбу помещали в термостат и отмечали температуру помутнения ($T_{\text{помутн.}}$) (табл. 1).

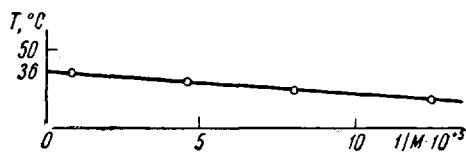


Рис. 1. Зависимость температуры помутнения 1%-ных растворов фракций от молекулярного веса

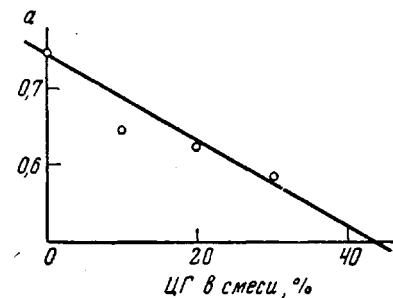


Рис. 2. Зависимость экспоненты a уравнения Марка — Хаувинка от состава смеси

Так как температура помутнения в чистых растворителях слишком высока, мы пошли по пути подбора θ -растворителя смешанного состава. Состав θ -растворителя и θ -температуру предварительно определяли турбидиметрическим титрованием при различных температурах 1%-ных

Таблица 1

Растворимость полиарилата Д-1 * в различных растворителях

(Д-1равн.: $[\eta] \text{TXЭ} 0,485$, мол. вес 36 000;
Д-1межф.: $[\eta] \text{TXЭ} 0,522$, мол. вес 39 000)

Растворитель	$T_{\text{помутн.}} 1\%-\text{ных растворов, } {}^\circ\text{C}$	Примечания
Эпихлоргидрин	60	
Бензиловый спирт	90	
Циклогексанон	90	
β, β' -Дихлорэтиловый эфир (хлорэкс)	60	
Пиридин	40	
Тетрабромэтан	20	Мутнеет при длительном стоянии
Ацетофенон	42	
Бромбензол	58	
Тетralин	90	
Тетрахлорпентан	60	Раствор чернеет
Серная кислота	—	Полимер деструктируется
Диметилформамид	54	
Метиловый эфир салициловой кислоты	20	Мутнеет при длительном стоянии
Проопиловый эфир фенилуксусной кислоты	60	
Диметиловый эфир малеиновой кислоты	60	

* Количественная оценка растворимости полиарилата Д-1 дана в [17].

растворов в тетрахлорэтане (ТХЭ) фракций полиарилата Д-1, синтезированного методом межфазной поликонденсации. Нерастворителем служил циклогексанон (ЦГ). Для выбранного таким образом состава смешанного растворителя (44% ЦГ + 56% ТХЭ) уточненную θ -температуру получили из графика зависимости температуры помутнения 1%-ных

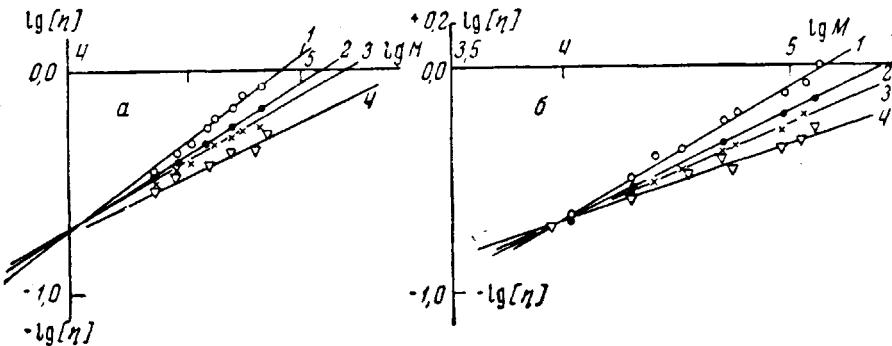


Рис. 3. Зависимость $\lg [\eta] = f(\lg M)$ для фракций полиарилата Д-1_{межф.}
Д-1_{равн.}

1 — в тетрахлорэтане; 2 — в смеси 20% ЦГ + 80% ТХЭ; 3 — в смеси 30% ЦГ + 70% ТХЭ; 4 — в смеси 44% ЦГ + 56% ТХЭ (θ -растворитель)

растворов фракций от обратного молекулярного веса (рис. 1) экстраполяцией на бесконечный молекулярный вес. Найденная θ -температура для данного состава равнялась 36°. Для проверки состава θ -растворителя была найдена характеристическая вязкость нескольких фракций с известным молекулярным весом в смесях циклогексанона и тетрахлорэтана различного состава при 36°. Как видно из графика зависимости $\lg [\eta] = f(\lg M)$ для смесей разных составов, значение параметра a уравнения Марка — Хаувинка в выбранном растворителе для полиарилата Д-1_{межф.} равно 0,5 (рис. 2) [14].

В найденном θ -растворителе были измерены вязкости фракций исследуемых образцов, получены их характеристические вязкости и рассчитаны зависимости $[\eta] = K \cdot M^a$:

$$[\eta] = 20,76 \cdot 10^{-4} M^{0,5} \quad \text{для } D-1_{\text{межф.}}$$

$$[\eta] = 74,56 \cdot 10^{-4} M^{0,36} \quad \text{для } D-1_{\text{равн.}}$$

Графическое выражение полученной зависимости представлено на рис. 3.

Обсуждение результатов

На рис. 3 представлена зависимость характеристической вязкости в различных растворителях от молекулярного веса для исследованных образцов (см. табл. 2).

Таблица 2

Значения зависимости $[\eta] = K \cdot M^a$ для полиарилата
Д-1 в смесях различного состава

Растворитель	Полиарилат D-1 _{равн.}	Полиарилат D-1 _{межф.}
TXE	$[\eta] = 7,87 \cdot 10^{-4} M^{0,61}$	$[\eta] = 2,04 \cdot 10^{-4} M^{0,75}$
20% ЦГ + 80% TXE	$[\eta] = 21,81 \cdot 10^{-4} M^{0,495}$	$[\eta] = 5,65 \cdot 10^{-4} M^{0,635}$
30% ЦГ + 70% TXE	$[\eta] = 33,7 \cdot 10^{-4} M^{0,45}$	$[\eta] = 8,66 \cdot 10^{-4} M^{0,585}$
44% ЦГ + 56% TXE (θ -растворитель)	$[\eta] = 74,56 \cdot 10^{-4} M^{0,36}$	$[\eta] = 20,76 \cdot 10^{-4} M^{0,5}$

Из сопоставления этих зависимостей видно, что в любом растворителе зависимость между вязкостью и молекулярным весом у образца Д-1равн. выражена гораздо слабее, чем у образца Д-1межф., что уже само по себе говорит о более плотной упаковке макромолекулярного клубка в растворе у полиарилата Д-1равн.

Цимм и Штокмейер [8] вывели соотношение

$$g = \bar{R}^2 / \bar{R}_l^2, \quad (1)$$

где \bar{R} — средний гидродинамический радиус клубка разветвленной макромолекулы в θ -растворителе, \bar{R}_l — средний гидродинамический радиус клубка линейной макромолекулы в θ -растворителе, g — фактор разветвления.

Фактор g по Цимму и Штокмейеру [8] может быть также выражен через отношение характеристических вязкостей в θ -растворителе:

$$\frac{[\eta]_\theta}{[\eta]_{\theta}} = g^{2-a}, \quad (2)$$

где a — экспонента уравнения Марка — Хаувинка для линейного полимера.

Для полимеров с высокой степенью полимеризации, по данным ряда авторов [9, 15, 16], лучше соответствует экспериментальным данным отношение:

$$\frac{[\eta]_\theta}{[\eta]_{\theta}} = g^{0,65 \pm 0,15} [16]. \quad (3)$$

Турмонд и Цимм [9], а также Котляр и Подгор [10] предлагают получать характеристику размеров макромолекулярных клубков посредством сравнения характеристической вязкости исследуемых образцов в неидеальных растворителях, так как:

$$\xi = \frac{[\eta]/[\eta]_\theta}{[\eta]_l/[\eta]_{\theta}} \approx 1, \text{ т. е. } \frac{[\eta]_\theta}{[\eta]_{\theta}} \approx \frac{[\eta]}{[\eta]_l} [9]. \quad (4)$$

Подставляя в уравнение (2) различные значения экспоненты a для Д-1межф. из табл. 2, мы подсчитали g для исследуемых полиарилатов в различных растворителях и получили хорошее совпадение (табл. 3).

Таблица 3
Значения d для полиарилата Д-1 в различных растворителях

Растворитель	Мол. вес фракции	$[\eta]$ Д-1равн.	$[\eta]_l$ Д-1межф.	$\frac{[\eta]}{[\eta]_l} = g^{2-a}$	$g = \frac{\bar{R}^2}{\bar{R}_l^2}$
TXЭ	100 000	0,861	1,096	0,787	0,826
20% ЦГ + 80% TXЭ	100 000	0,660	0,849	0,778	0,832
30% ЦГ + 70% TXЭ	100 000	0,603	0,759	0,795	0,849
44% ЦГ + 56% TXЭ (θ -растворитель)	100 000	0,468	0,603	0,776	0,844

Как видно из табл. 3, значения g в четырех растворителях в пределах ошибки опыта совпадают. Это говорит о том, что посредством изучения гидродинамических параметров в любом растворителе возможно получить характеристику размеров молекулярного клубка полиарилатов.

Выводы

1. На основании данных о характеристической вязкости фракций в θ -растворителе найдены отношения квадратов гидродинамических радиусов полиарилатов, синтезированных методами равновесной и межфазной поликонденсации.

2. Показано, что размеры макромолекулярных клубков исследуемых полиарилатов можно характеризовать отношением гидродинамических параметров в любом растворителе.

3. Установлено, что размеры макромолекулярных клубков полиарилатов, синтезированных методами равновесной и межфазной поликонденсации, не совпадают ($g < 1$).

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
3 VIII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. P. W. Morgan, SPE Journal, **15**, 485, 1959.
2. H. Schnell, Angew. Chem., **68**, 633, 1956.
3. В. В. Коршак, С. А. Павлова, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, Изд. АН СССР, 1964, стр. 29.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Успехи химии, **30**, 421, 1961.
5. В. В. Коршак, С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, Докл. АН СССР, **160**, 119, 1964.
6. J. R. Schaeffgen, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 2709, 1948.
7. P. J. Flory, T. G. Fox, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1904, 1909, 1951.
8. B. H. Zimm, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., **17**, 1301, 1949.
9. C. D. Thurmond, B. H. Zimm, J. Polymer Sci., **8**, 477, 1952.
10. A. M. Kotliar, S. Podgor, J. Polymer Sci., **62**, 177, 1962.
11. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, Высокомолек. соед., **2**, 61, 1960.
12. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Докл. АН СССР, **123**, 849, 1958.
13. Г. И. Тимофеева, Л. В. Дубровина, В. В. Коршак, С. А. Павлова, Высокомолек. соед., **6**, 2008, 1964.
14. U. Bianchi, V. Magnasco, J. Polymer Sci., **41**, 177, 1959.
15. B. H. Zimm, R. W. Killb, J. Polymer Sci., **37**, 19, 1959.
16. M. Cantow, G. Meyerhoff, G. V. Schulz, Makromolek. Chem., **49**, 1, 1961.
17. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Полиарилаты. Изд. «Наука», 1964.

EFFECT OF THE METHOD OF SYNTHESIS ON THE STRUCTURE OF POLYARYLATE MOLECULES BASED ON 2,2-BIS-(4-HYDROXYPHENYL)PROPANE AND ISOPHTHALIC ACID

G. I. Timojeeva, S. A. Pavlova, V. V. Korshak

Summary

The results of structural studies of macromolecular polyarylinate coils in a θ -solvent depending on whether the polyarylates were obtained by equilibrium or interfacial polycondensation have been presented. It has been shown that the sizes of the macromolecular coils may be characterized by the ratio between the hydrodynamic parameters in any solvent.