

УДК 678.01:53+678.647

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИАРИЛАТОВ

Л. В. Дубровина, С. А. Павлова, В. В. Коршак

Работами Флори [1, 2] а также Коршака с сотрудниками [3, 4] было показано, что в условиях высокотемпературной поликонденсации имеют место наряду с реакцией роста цепи обменные реакции за счет гидролиза, ацидолова, алкоголиза (для полиэфиров), аминолиза (для полiamидов) и реакции межцепочечного обмена.

Исследование влияния этих реакций на молекулярновесовое распределение (МВР) продуктов поликонденсации служило предметом ряда работ как экспериментальных, так и теоретических. Исчерпывающее изложение существующих точек зрения на МВР продуктов поликонденсации можно найти в работах Флори [1], Коршака [3, 5] Бреслера [6], Слонимского [7], Говарда [8].

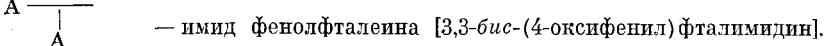
Коэффициент полидисперсности должен особенно возрастать, как теоретически показал Флори, для разветвленных продуктов поликонденсации вблизи точки гелеобразования. Полидисперсность в этом случае растет

$$\frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = \frac{[(1 + a)(1 - af/2)]}{[1 - (f - 1)a]}$$

где f — функциональность разветвляющего компонента, a — величина, характеризующая разветвленность; причем для линейного продукта $a = 0$, в начале гелеобразования $a = 0,5$. Такое возрастание полидисперсности с ростом разветвленности всегда наблюдается для продуктов полимеризации, а также поликонденсации в тех случаях, когда реакции, приводящие к перегруппировке звеньев, исключены [9].

Нам казалось интересным изучить влияние на молекулярновесовое распределение разветвленных продуктов поликонденсации реакций поликонденсационного равновесия, приводящих к перегруппировке звеньев и изучить гидродинамические свойства разветвленных полиарилатов.

Объектом исследования были полиарилаты на основе терефталевой кислоты (Cl — ангидрид терефталевой кислоты) и анилида фенолфталеина (2-фенил-3,3-бис-(4-оксифенил)фталимидин) [10, 11]. Поликонденсацию проводили в среде высококипящего растворителя в условиях, не допускающих образования геля до наступления равновесного распределения (для чего требуется 6—12 час), а именно, мы провели реакцию с добавлением к эквимолекулярному количеству бифункциональных мономеров A—A и B—B некоторого количества трифункционального компонента



В зависимости от количества введенного в реакцию компонента



получены образцы полиарилатов с различной степенью разветвленности. Предварительными опытами установлено, что введение в реакцию 0,5 моля разветвляющего компонента при эквимолекулярном соотношении хлорангидрида и анилида фенолфталеина приводит к получению нерастворимого геля.

Таблица 1

Исследованные разветвленные полиарилаты

Образец, №	Количество имида (мол. доли)	$[\eta]$ в ТХЭ, dL/g	M_w светорассеяние	K'	Выход, %
1	--	0,422	28500 34600*	1,02	91
2	0,05	0,288	--	1,13	
3	0,05	0,287	23300	1,24	87,2
4	0,10	2,284	--	1,44	
5	0,20	0,211	--	2,06	
6	0,25	0,148	47500**	2,66	74,8
7	0,25***	0,225	35700	--	82,6
8	0,25	0,300	28600	--	89,6

* M_w измерен светорассеянием на фото-гениодиффузометре фирмы «Sofica» (Франция).

** Рассчитан по данным седиментации в ультрацентрифуге по Траутману [12].

*** Количество компонента А—А: 7 — 0,875; 8 — 0,8125.

Первым качественным показателем разветвленности является понижение $[\eta]$ с увеличением молекулярного веса и возрастание константы Хаггинса (K') (табл. 1). Для получения кривых МВР мы провели фракционирование образцов 1, 3 и 6 методом распределения между двумя жидкими фазами [13] (1—20 фракций, 3—20 фракций, 6—16 фракций). Вязкости фракций измерены в тетрахлорэтане (ТХЭ) и тетрагидрофуране (ТГФ) в вискозиметре с «висячим» уровнем. Молекулярные веса измеряли светорассеянием на визуальном нефелометре под углом 90° при длине волны 5460 Å [14]. (M — некоторых образцов были параллельно измерены на приборе фирмы «Sofica». Получено удовлетворительное совпадение.) По результатам этих измерений установлены константы уравнения Марка — Хаувинка $[\eta] = K_\eta \cdot M^a$ (табл. 2, рис. 1).

Таблица 2

Параметры уравнения Марка — Хаувинка, инкремент показателя преломления и удельный парциальный объем

Образец, №	Растворитель	a	$K_\eta \cdot 10^{-4}$	$\frac{\Delta n}{\Delta c}$	v_a
1	ТХЭ	0,684	4,095	--	
	ТГФ	0,488	25,85	0,23	0,6772
3	ТХЭ	0,586	6,74	--	
	ТГФ	0,470	19,96	0,22	0,6823
6	ТХЭ	0,412	22,75	--	
	ТГФ	0,387	28,78	0,20	0,6271

Методом скоростной седиментации в ультрацентрифуге Г-110 (Венгрия) получены константы седиментации пяти фракций каждого образца (в тетрагидрофуране при 20° и 50 000 об/мин) и выведены зависимости $S = K_s M^{1-b}$ (рис. 2, табл. 3).

Экспериментальные значения $1 - b$ для разветвленных образцов близки к вычисленным значениям, чем для линейного образца. Аналогичные расхождения наблюдались нами и для других линейных полиарилатов. Из этих данных, по-видимому, следует, что макромолекулы полиарилатов образуют в растворе клубки со слабым гидродинамическим взаимодействием, а уплотнение клубка за счет разветвленности проявляется аналогично увеличению гидродинамического взаимодействия [16].

Так как наиболее точную картину распределения по молекулярным весам дает метод скоростной седиментации, полученные градиентные кривые для нефракционированных образцов пересчитывались по методу Гостинга в кривые распределения по молекулярным весам.

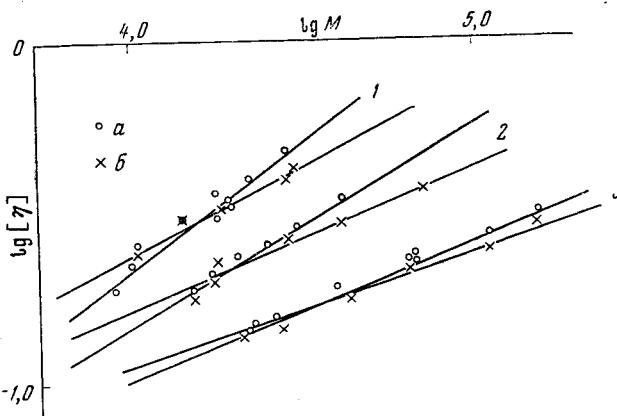


Рис. 1. Зависимость вязкости и молекулярного веса для образцов 1, 3, 6 в двух растворителях:

1, 2, 3 — образцы 1, 3, 6 соответственно; а — растворитель ТХЭ, б — растворитель ТГФ

Для разветвленных образцов средневесовой и среднечисловой молекулярный вес рассчитывали по уравнениям Флори [1]:

$$M_w = M_0 \bar{X}_w; \quad \bar{X}_w = \frac{1 + a}{[1 - (f - 1)a]}; \quad M_n = M_0 \bar{X}_n; \quad \bar{X}_n = \frac{1}{(1 - af/2)}.$$

Как следует из табл. 4 и 5, вместо возрастания полидисперсности вблизи точки гелеобразования коэффициент полидисперсности остается

низким; больше того, с увеличением среднего молекулярного веса полимера коэффициент полидисперсности несколько уменьшается. Это, вероятно, является следствием усреднения молекулярного веса за счет перетасовки звеньев макромолекул в ходе установления равновесного распределения. Действительно, при наличии реакций поликонденсационного равновесия перетасовка звеньев должна приводить, независимо от степени разветвленности образца, к такому же МВР, как и

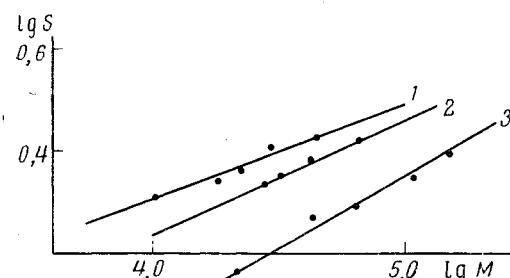


Рис. 2. Зависимость константы седиментации от молекулярного веса:

1, 2, 3 — образцы 1, 3, 6 соответственно

у линейных продуктов, поскольку перераспределение и его глубина определяются временем и числом кинетических слабых связей. Нам кажется, что полученные нами данные подтверждают точку зрения, высказанную ранее Корпаком, Бреслером и Слонимским.

Для линейных и разветвленных полиарилатов на рис. 3 представлены изменения константы Хаггинаса в ТХЭ, который, судя по величине экспоненты a , является хорошим растворителем. С увеличением $[\eta]$ фракций константа K' уменьшается для всех трех образцов, причем в образце 6

(наиболее разветвленном) эти изменения наиболее резкие. В более «плотном» растворителе, каким является для полиарилатов ТГФ, значения константы Хаггинса остаются примерно одинаковыми для всех трех образцов и близкими 0,5, тогда как для разветвленных образцов, полученных методом полимеризации, характерно увеличение K с увеличением $[\eta]$ [17], что свидетельствует о возрастании разветвленности с увеличением молекулярного веса. Для продуктов поликонденсации энтилхлоргидрина с бисфенолом [9], где исключаются обменные реакции, наблюдалось также возрастание разветвленности с ростом молекулярного веса.

Кроме того, известно [18, 9], что с ростом разветвленности растворимость полимеров уменьшается. У исследованных образцов, как видно по данным турбидиметрического титрования (рис. 4), растворимость разветвленных полимеров, наоборот, увеличивается. Следовательно, при фрак-

Таблица 3

Значения параметров зависимости
 $S = K_s M^{1-b}$

Образец, №	$1-b$	K_s	$1-b^*$
1	0,356	$71,85 \cdot 10^{-3}$	0,504
3	0,455	$17,41 \cdot 10^{-3}$	0,510
6	0,516	$5,089 \cdot 10^{-3}$	0,538

* Рассчитано по уравнению $b = (1 + a)/3$ [15].

Таблица 4

Результаты анализа кривых МВР

Образец, №	M_w	По фракционированию			По седиментации		
		M_w	M_n	$\frac{M_w}{M_n}$	M_w	M_n	$\frac{M_w}{M_n}$
1	28500	24800	18800	1,319	30400	12000	2,53
3	23300	27100	19200	1,41	26100	13000	2,0
6	47500	51100	35000	1,45	76000	45500	1,67

Таблица 5

Характеристика полидисперсности по Флори

Образец, №	Количество имида (мол. доли)	P_B	P_A	α	По Флори		
					\bar{X}_w	\bar{X}_n	$\frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n}$
1	—		0,972*	0	45	23	1,95
3	0,05	1	0,932**	0,486	41	3,6	11,3
6	0,25	1	0,728**	0,429	9	2,7	3,33

* $P = (\bar{X}_n - 1)/\bar{X}_n$. ** Степень завершенности реакции считали, полагая, что непрореагировавшим остается только избыток групп $-\text{OH}$.

ционировании только высокомолекулярные фракции полимеров 3 и 6 могут содержать примесь низкомолекулярных фракций линейного полимера. Рассчитанные из градиентных кривых (по Гостингу) коэффициенты полидисперсности M_w/M_n для фракций 3 — XII, 3 — X, 6 — X, 6 — XI равны соответственно 1,26; 1,17; 1,147; 1,61, что указывает на сравнительно небольшую полидисперсность фракций.

Принимая во внимание сказанное выше и рассматривая отношение $[\eta]_{\text{разв}} / [\eta]_{\text{лин}}$ как степень разветвленности макромолекул [19] (табл. 6), а также исходя из значений константы Хаггинса в ТХЭ (рис. 3), можно сделать вывод, что даже в случае небольшой добавки разветвляющего компонента в образце нет фракций линейного строения, что, по-видимому, также является следствием перегруппировки звеньев. В отсутствие перегруппировки звеньев, как показано в работе [9], низшие фракции являются линейными и разветвленность резко проявляется только у фракций с молекулярным весом больше 70 000.

Мы попытались рассчитать число ветвлений m на молекулу на основании следующих предположений: 1) все молекулы трифункционального компонента вошли в полимер, вытеснив соответствующее количество бисфенола: отсюда рассчитали и выход полимера, 2) поскольку, как видно из

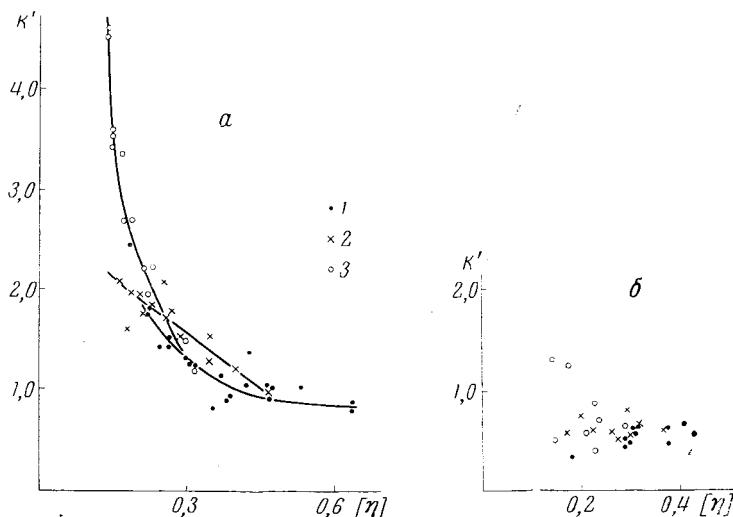


Рис. 3. Зависимость константы Хаггинса (K') от $[\eta]$ в двух растворителях:

a — ТХЭ, *б* — ТГФ; 1, 2, 3 — образцы 1, 3, 6 соответственно

данных табл. 6, отношение $[\eta]_{\text{разв}} / [\eta]_{\text{лин}}$ для фракций меняется не слишком резко, мы приняли, что разветвленность всех фракций в среднем равна разветвленности фракции с M_n , примерно равным M_n образца в целом.

Таблица 6

Характеристика разветвленности
фракций полиарилатов

Образец 3		Образец 6	
мол. вес. фракций	$[\eta]_{\text{разв}} / [\eta]_{\text{лин}}$	мол. вес. фракций	$[\eta]_{\text{разв}} / [\eta]_{\text{лин}}$
17200	0,626	22300	0,367
20700	0,607	27100	0,332
25100	0,589	40000	0,297
28500	0,577	64800	0,268
30800	0,574	151800	0,195
41100	0,560		
71300	0,509		

Таблица 7

Результаты анализа разветвленных полиарилатов

Образец, №	Выход		M_n	m	Число концевых групп, v^*	Концевые группы, %		$[\eta]_{\text{разв}} / [\eta]_{\text{лин}}$	m^{***} К-3	m^{***} 3-Ш
	вычислено	найдено				вычислено	найдено**			
3	0,945	0,87	20300	2	4	0,334	0,3547	0,666	18	3,5
6	0,756	0,748	36300	20	22	1,03	0,7912	0,269	700	25

* $v = m + 2$ [20]. ** Титрование по Верлесу [21]. *** К-3 — число ветвлений, рассчитано по теории Килба и Зимма [19]; 3-Ш — рассчитано по теории Зимма и Штокмейера [22].

Судя по данным табл. 7, по-видимому, более точные значения разветвленности в данном случае получены на основании теории Зимма — Штокмайера, т. е. при $[\eta]_{\text{разв}} / [\eta]_{\text{лин}} = g^{3/2}$. Аналогичные результаты

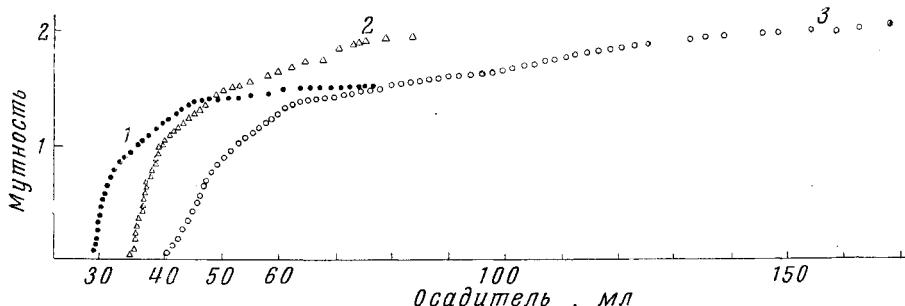


Рис. 4. Кривые турбидиметрического титрования:
1, 2, 3 — образцы 1, 3, 6 соответственно

получены Майерсом и Дагоном [9]. Некоторое расхождение в количестве концевых групп, рассчитанном и экспериментальном, по-видимому, является следствием внутримолекулярного циклообразования.

Выводы

1. Получены образцы разветвленных полиарилатов. Установлены зависимости вязкости и молекулярного веса в двух растворителях: для образца 1 $[\eta]_{\text{тхэ}} = 4,095 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,684}$, $[\eta]_{\text{ТГФ}} = 25,85 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,488}$; для образца 3 $[\eta]_{\text{тхэ}} = 0,74 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,586}$, $[\eta]_{\text{ТГФ}} = 19,96 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,470}$; для образца 6 $[\eta]_{\text{тхэ}} = 22,75 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,412}$, $[\eta]_{\text{ТГФ}} = 28,78 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,387}$.

2. Проведено сравнение кривых МВР, полученных фракционированием и седиментацией на ультрацентрифуге. Полидисперсность по данным седиментации имеет несколько большую величину, чем по данным фракционирования, что объясняется большей разрешающей способностью ультрацентрифуги. Полидисперсность, рассчитанная по Флори, значительно превышает экспериментальные данные, что свидетельствует о влиянии межцепного обмена и перегруппировки звеньев на МВР.

3. Значения числа ветвлений на молекулу, по теории Зимма — Штокмайера, находятся в соответствии с величинами, рассчитанными по экспериментальным данным.

4. На основании экспериментальных данных высказано предположение о возможности образования внутримолекулярных циклов в разветвленных образцах.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13 V 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. P. I. Flory, Chem. Revs., 39, 137, 1946.
2. P. I. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y. 1953.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепные полиэфиры, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 79.
4. Д. Н. Курсанов, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1953, 140.
5. Г. И. Тимофеева, Диссертация, 1965.
6. С. Е. Бреслер, В. В. Коршак, С. А. Павлова, П. А. Финогенов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, 344.
7. Г. Л. Слонимский, J. Polymer Sci., 30, 410, 1958.
8. G. I. Howard, Progress in High Polymers, London, 1961.
9. G. E. Myers, I. R. Dagon, J. Polymer Sci., 2, 2631, 1964.
10. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 4, 339, 1962.

11. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, С. Н. Салазкин, С. В. Береза, Высокомолек. соед., 6, 1403, 1964.
 12. R. Trautman, Biochim. et Biophys. acta, 28, 417, 1958.
 13. Г. И. Тимофеева, Л. В. Дубровина, В. В. Коршак, С. А. Павлова, Высокомолек. соед., 6, 2008, 1964.
 14. С. А. Павлова, С. Р. Рафиков. Высокомолек. соед., 1, 387, 1959.
 15. С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 2, 731, 1960.
 16. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворе, Изд. Наука, 1964, стр. 405.
 17. K. H. Sagg, I. A. Mansson, J. Polymer Sci., 9, 265, 1952.
 18. И. А. Барановская, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 6, 339, 1964.
 19. В. Н. Zimm, R. Kilb, J. Polymer Sci., 37, 19, 1959.
 20. В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, 78, 1123, 1951.
 21. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1963, стр. 274.
 22. В. Н. Zimm, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 17, 1301, 1949.
-

STUDYING OF BRANCHED POLYARYLATES

L. V. Dubrovina, S. A. Pavlova, V. V. Korshak

Summary

It were synthesized samples of branched polyarylates and the relations between viscosity and molecular weight were established in two solvents. The MWD curves obtained by means ultracentrifuge were compared with that obtained by fractionation. Polydispersity according to centrifuge data is somewhat broader than the fractionation one that is explained by higher resolution of centrifuge. The polydispersity according to Flory is much higher than the experimental one because of the interchain and units exchange effects. The number of branches per molecule after Zimm — Stockmayer's theory corresponds to the experimental one. On the basis of the experimental data it was proposed the formation of intermolecular rings in branched samples.