

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1967

УДК 678.674:678.01:53

НЕВОЗМУЩЕННЫЕ РАЗМЕРЫ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛУБКОВ ПОЛИАРИЛАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

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

Как было установлено [1], полиарилаты, полученные методами высокотемпературной (*в*) и межфазной (*м*) поликонденсации при равных молекулярных весах и одинаковом составе отличаются по ряду механических свойств. Естественно предположить, что это различие является следствием неодинакового строения макромолекул, образующихся в существенно разных условиях поликонденсации.

Межфазные полиарилаты получают в мягких температурных условиях поликонденсацией на границе раздела растворов хлорангидридов дикарбоновых кислот и фенолов [2]. Высокотемпературные, как показывает название,— при высоких температурах в среде высококипящего растворителя или в расплаве [3]. Различия в строении макромолекул можно заметить при исследовании гидродинамических свойств разбавленных растворов. Характеристическая вязкость растворов, константы седиментации и коэффициенты диффузии зависят от размеров макромолекулярных клубков в растворе и от проницаемости клубка, которые, при прочих равных условиях (молекулярный вес, состав, растворитель), определяются жесткостью макромолекулярной цепи и параметрами взаимодействия с растворителем, если речь идет о линейных полимерах, и от степени разветвленности для разветвленных полимеров.

При исследовании растворов фракций полиарилатов *м* и *в* мы заметили, что у полиарилатов *м* зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса сильнее, чем у полиарилатов *в*, так как значение *a* в уравнении Марка — Хаувинка $[\eta] = K \cdot M^a$ для полиарилатов *м* всегда выше. Был исследован ряд полиарилатов, синтезированных обоими методами из изофталевой кислоты и бисфенолов, отличающихся боковыми группами у центрального углеродного атома [4—6]. В этом ряду величина *a* падает с ростом величины боковой группы. При этом графики *a* ($\lg M_0/M_0'$) линейны и параллельны друг другу для полиарилатов *в* и *м* (рис. 1).

Причиной относительного уменьшения *a* у продуктов высокотемпературной поликонденсации могла бы быть разветвленность макромолекул, полученных в довольно жестких температурных условиях. Известно, например, что каталитические количества солей металлов [7] вызывают перегруппировку Фриса и, тем самым, образование новой растущей ветви. Однако при молекулярных весах ниже 10 000—20 000 характеристическая вязкость растворов полиарилатов *в* всегда соответственно больше, чем у полиарилатов *м* (см., например, рис. 2). Это исключает толкование наблюдаемых различий с точки зрения разветвленности высокотемператур-

ного продукта. Так, например, подобные графики для линейного и слабо-разветвленного полиарилатов не имеют точек пересечения в диапазоне тех же молекулярных весов [8].

Предположению о разветвленности полиарилата *v* противоречит также образование фибриллярных надмолекулярных структур, наблюдавшихся на электронномикроскопических снимках в работе [9] (в то время как полиарилаты *m* показывают только глобуллярную структуру).

Следовательно, единственной причиной остается предположение о конформационных различиях макромолекулярных клубков полиарилатов,

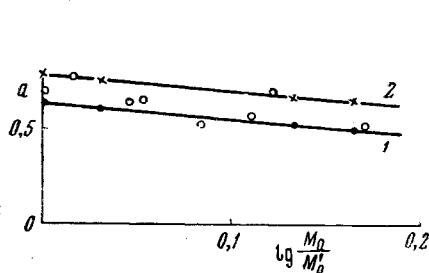


Рис. 1

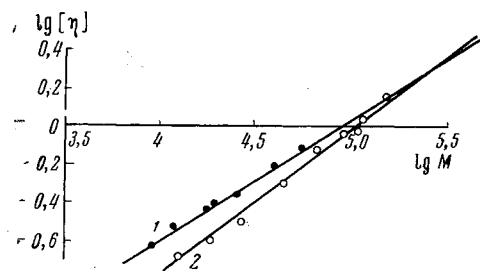


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость экспоненты a уравнения Марка — Хаувинка от величины бокового заместителя $\lg \dot{M}_0 / M_0^1$:

1 — высокотемпературная поликонденсация; 2 — межфазная поликонденсация; M_0 — молекулярный вес мономерного звена, M_0^1 — то же без боковых групп у центрального углеродного атома

Рис. 2. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M$ для полиарилата Д-20 (растворитель — тетрахлорэтан):

1 — полиарилат *v*, 2 — полиарилат *m*

обусловленных особенностями межфазной и высокотемпературной поликонденсации.

Конформационные различия в хороших растворителях могут быть следствием различий в свободной энергии взаимодействия полимер — растворитель и/или различий в структурной жесткости цепей полиарилатов *m* и *v*. Характеристикой жесткости макромолекул являются величины невозмущенных размеров клубков — $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$, т. е. среднеквадратичных расстояний между концами цепи в θ -растворителе.

Сравнительно небольшие молекулярные веса полиарилатов не позволяют воспользоваться методом рассеяния света для непосредственного измерения этой величины. Среднеквадратичные размеры клубка можно рассчитать из характеристической вязкости растворов в θ -растворителе по уравнению

$$[\eta] = \Phi_0 \frac{(\bar{h}_0^2)^{1/2}}{M}, \quad (1)$$

где $\Phi_0 = 2,86 \cdot 10^{21}$ — постоянная Флори.

Однако измерения в θ -растворителе нам казались в данном случае недостаточно надежными, так как для полиарилатов удается подобрать θ -растворитель только по составу бинарной смеси, содержащих в цепи полярные группировки, могут зависеть от состава бинарной смеси.

Для оценки параметров жесткости $(\bar{h}_0^2/\bar{p})^{1/2}$ (где \bar{p} — коэффициент полимеризации) и взаимодействия полимер — растворитель, выражаемого как $B = \bar{v}^2(2 - \chi) \frac{1}{v_1 \cdot N_A}$ (где \bar{v} — удельный парциальный объем поли-

мера в растворе; v_1 — мольный объем растворителя; χ — величина, зависящая от свободной энергии раствора), была использована экстраполяция вискозиметрических данных, полученных в хороших растворителях на θ -условия по уравнению Фиксмана — Штокмейера [11]:

$$\frac{[\eta]}{M^{1/2}} = \Phi_0 \left(\frac{\bar{h}_0^2}{M} \right)^{1/2} + 0,51\Phi_0 BM^{1/2}. \quad (2)$$

Графическая экстраполяция по этому уравнению позволяет разделить оба фактора, обуславливающих размеры клубков в растворе (следовательно, характеристическую вязкость растворов).

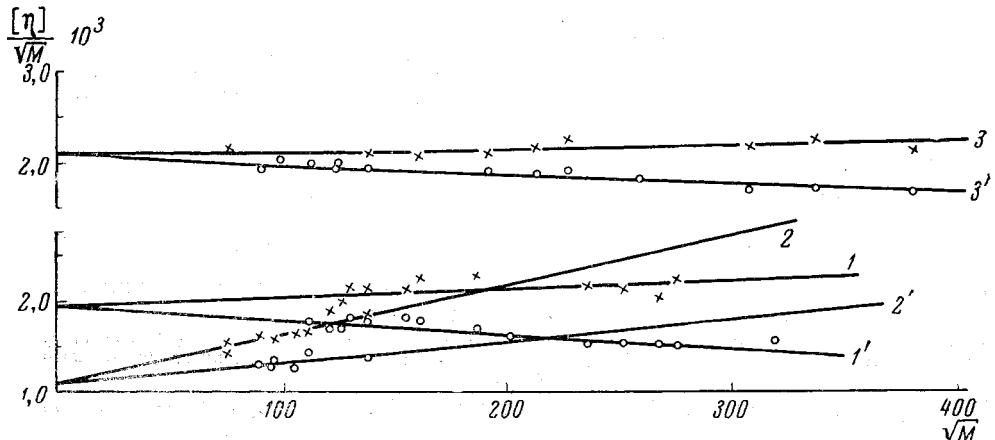


Рис. 3. Пример графической экстраполяции по Фиксману вискозиметрических данных в тетрахлорэтане (1, 2, 3) и тетрагидрофуране (1', 2', 3') полиарилатов Ф-1 в (1), Ф-1 м (2) и Д-10 в (3)

Надежность результатов, полученных этим способом, подтверждена многими экспериментальными работами [12, 13, 14]. Критерием того, что макромолекулы полиарилатов подчиняются правилам поведения в растворе статистически свернутых клубков, для которых выведено уравнение (2), служит совпадение результатов экстраполяции по уравнению (2) и по аналогичному уравнению для коэффициента поступательного трения:

Таблица 1

Значения $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$, рассчитанные из вискозиметрических ($[M]$) и седиментационных (S) при $M=100\ 000$

Полиарилат	$(\bar{h}_0^2)_\eta^{1/2} \cdot 10^8$	$(\bar{h}_0^2)_S^{1/2} \cdot 10^8$
Д-10в*	285	249
Ф-1в	278,5	278

* Обозначения полиарилатов см. в табл. 2.

где S — константа седиментации; $p = 5,2$ — константа Флори в θ -условиях. Приведенные в табл. 1 значения $(\bar{h}_0^2)_\eta^{1/2}$, $(\bar{h}_0^2)_S^{1/2}$, рассчитанные соответственно из данных по вязкости и седиментации в ультрацентрифуге, относятся к полиарилатам Д-10 в и Ф-1 в.

Относительную применимость уравнений (2) и (3) к исследуемым системам можно судить также по совпадению значений $\Phi_0(\bar{h}_0^2/M)^{1/2}$, полученных в разных растворителях (рис. 3), и линейности экстраполяционных графиков.

$$f = S/(1 - \bar{v}_0) M$$

$$\frac{f}{\sqrt{M}} = \left(\frac{\bar{h}_0^2}{M} \right)^{1/2} p +$$

$$+ 0,201pB \left(\frac{\bar{h}_0^2}{M} \right)^{-1} M^{1/2}, \quad (3)$$

Экспериментальная часть

Описание фракционирования образцов приведено в работе [45]. Состав исследованных полиарилатов дан в табл. 2. Каждый образец был расфракционирован не менее чем на 18 фракций. Полидисперсность некоторых фракций (\bar{M}_w / \bar{M}_n) была оценена по анализу седиментационных градиентных кривых и не превышала 1,2—1,6 [8].

Таблица 2

Параметры $(\bar{h}^2/p)^{1/2}$ и B для полиарилатов, содержащих остаток изофтальевой кислоты, и бисфенолов разного строения

Поли- арилат	Бисфенол	Высокотемпературная поликонденсация		Межфазная поликонденсация	
		$\left(\frac{\bar{h}^2}{p}\right)^{1/2} \cdot 10^8$	$B \cdot 10^{15}$	$\left(\frac{\bar{h}^2}{p}\right)^{1/2} \cdot 10^8$	$B \cdot 10^{15}$
Д-20		16,4	3,08	12,75	3,63
Д-1		17,2	2,30	14,2	4,8
Ф-1		18,6	0,58	16,1	3,42
Д-10		19,8	0,30	17,8	3,08
Ф-8		18,3	0,05	18,9	3,12

Измерения вязкости были сделаны в вискозиметре Рафиковса [16] при пяти концентрациях в тетрахлорэтане, тетрагидроуране, диоксане и смеси тетрахлорэтан — циклогексанон при 20° (для каждого образца в двух растворителях). Экстраполяция данных вискозиметрических измерений на бесконечное разбавление осуществлена графически, согласно уравнениям Хаггинса:

$$\eta_{уд} / c = [\eta] + k[\eta]^2 c; \ln \eta_{отн} / c = [\eta] + K_{lg} c. \quad (4)$$

Молекулярные веса фракций были измерены методом рассеяния света на визуальном нефелометре под углом 90°. В тетрагидроуране или тетрахлорэтане измерение на визуальном нефелометре контролировали измерением мутности отдельных растворов на приборе Sofica (фотогениодиффузометр фирмы Sofica).

Константы седиментации были измерены на ультрацентрифугах Г-410 и Г-420 (Венгрия) при числе оборотов 50 000 и 60 000 об/мин в тетрагидроуране при 20° ± 0,1.

Обсуждение результатов

Сопоставление данных, приведенных в табл. 2, с литературными данными для полистирола $7,0 \cdot 10^{-8}$ [13], ацетата целлюлозы $(\bar{h}^2/p)^{1/2} = 9,9 \cdot 10^{-8}$ [12], гидроксиметилцеллюлозы $(\bar{h}^2/p)^{1/2} = 21,5 \cdot 10^{-8}$ [11] дает основание заключить, что жесткость макромолекул полиарилатов приближается к жесткости гидроксиметилцеллюлозы. Вполне вероятно, что такая жесткость создает условия для закрепления в макромолекуле конформации, приобретенной в процессе синтеза. При межфазной поликонденсации полимер образуется на границе раздела двух жидкостей

(вода и углеводород) и сразу выпадает в осадок. Мономеры ориентируются гидрофильными группами в сторону воды. Такая ориентация, по-видимому, сохраняется и в макромолекуле и благодаря затрудненности взаимного перехода поворотных изомеров «запоминается». Этим объясняются и относительно большие параметры взаимодействия (B) полимер — растворитель, которые мало зависят от величины мономерного звена (M_0) (рис. 4), так как полярные группы в клубке ориентированы в сторону растворителя, а боковые заместители — внутрь клубка. Невозмущенные

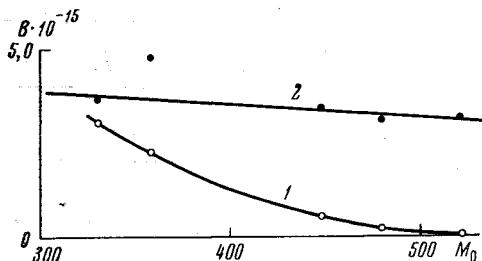


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость параметра B от веса мономерного звена (M_0) для полиарилатов v (1) и m (2)

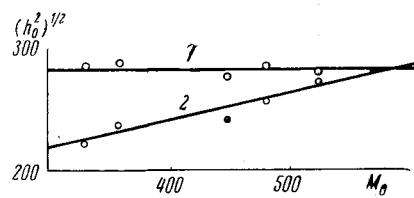


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость $(h_0^2)^{1/2}$ от M_0 (веса мономерного звена для полиарилатов v (1) и m (2))

размеры возрастают с ростом M_0 по тем же причинам, так как имеет место взаимодействие ближнего порядка (рис. 5) между боковыми группами.

При высокотемпературной поликонденсации и мономеры и полимер в процессе синтеза находятся в растворе. Невозмущенные размеры больше, чем у полиарилатов (m), и слабо возрастают с ростом M_0 . Это означает, что уже в ходе синтеза боковые группы располагаются таким образом, чтобы взаимодействие ближнего порядка было минимальным. Поэтому жесткость структуры макромолекулы обусловливается в основном жесткостью ее «скелета». Зато параметр B резко падает с ростом величины M_0 (рис. 4), так как из-за неориентированного расположения боковых групп происходит частичное экранирование полярных групп, обеспечивающих взаимодействие полимер — растворитель.

Таким образом, полиарилаты являются примером влияния условий синтеза на конформационное строение полимеров. Такие конформационные различия оказывают существенное влияние и на механические свойства полиарилатов: разрывное напряжение и удлинение. Ударная прочность полиарилатов в значительно выше при тех же молекулярных весах, чем у полиарилатов m . Возможно это является следствием того, что возникающие в процессе синтеза конформации полиарилатов v являются более устойчивыми в отличие от конформаций полиарилатов m .

Выходы

- На основании вискозиметрических и седиментационных данных изучались различия в строении макромолекулярных цепей полиарилатов, полученных межфазной и высокотемпературной поликонденсацией. По уравнению Фиксмана — Штокмейера оценивались параметры жесткости цепи и взаимодействия полимер — растворитель.

- Показано, что по жесткости цепи исследуемые полиарилаты приближаются к жесткости гидроксиметилцеллюлозы и что параметр взаимодействия полимер — растворитель у межфазных полиарилатов значительно выше, чем у высокотемпературных.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 747.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Успехи химии, 30, 421, 1961.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 4, 339, 1962.
4. Г. И. Тимофеева, Л. В. Дубровина, В. В. Коршак, С. А. Павлова, Высокомолек. соед., 6, 2008, 1964.
5. В. В. Коршак, С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Докл. АН СССР, 160, 119, 1965.
6. В. В. Коршак, С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Высокомолек. соед., 7, 1679, 1965.
7. С. А. Силинг, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., 8, 1608, 1966.
8. Л. В. Дубровина, С. А. Павлова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., 8, 752, 1966.
9. Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Китайгородский, А. А. Аскадский, С. Н. Салазкин, Е. М. Белавцева, Докл. АН СССР, 165, 1323, 1965.
10. T. W. Bates, Makromolek. Chem., 87, 180, 1965.
11. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
12. G. Meuerhoff, N. Sütterlin, Makromolek. Chem., 87, 258, 1965.
13. В. Е. Эскин, А. Е. Нестеров, Высокомолек. соед., 8, 118, 1966.
14. M. Kurata, H. Utiyama, K. Kamada, Makromolek. Chem. 88, 281, 1964.
15. Л. В. Дубровина, Г. И. Тимофеева, В. В. Коршак, С. А. Павлова, Высокомолек. соед., 6, 2011, 1964.
16. Р. С. Рафиков, Высокомолек. соед., 1, 1558, 1959.

UNPERTUBED DIMENTIONS OF MOLECULAR COILS OF POLYARYLATES FOUND WITH DIFFERENT METHODS

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

Summary

On the basis of viscosimetric and sedimentation data differences in chain structure between polyarylates obtained by interphase and high temperature polycondensation, have been discussed. Using Fixman — Stockmeir's equation parameters of chain rigidity and polymer — solvent interaction are estimated. Chain rigidity of studied polyarylates approaches the one of hydroxymethylcellulose and interation parameter of interphase polymers is bighev than of high temperature ones.