

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XI

1969

№ 9

УДК 678.746:678.01:54:678.86

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ
НА ОСНОВЕ ГАЛОИДМЕТИЛИРОВАННЫХ ПОЛИСТИРОЛОВ

C. P. Рафиков, С. А. Павлов, Ш. Шаяхметов

Ранее нами был исследован ряд поликарбонатных фосфоновых кислот [1], полученных окислительным фосфохлорированием полиэтилена [2].

В настоящем сообщении изложены результаты изучения физико-химического поведения полимеров с фосфорсодержащими группами в боковой цепи; эти полимеры синтезированы реакцией Арбузова из линейных галоидметилированных полистиролов. Экспериментальные данные по макромолекулярным характеристикам фосфорсодержащих полимеров, подобных исследованным в данной работе, отсутствуют в литературе. Аналогичные результаты весьма немногочисленны и для более распространенных полимеров на основе стирола и его производных. Между тем, всестороннее изучение таких высокомолекулярных соединений приобретает все большее практическое значение.

Экспериментальная часть

Для синтеза полимерного фосфорсодержащего эфира (ПФЭ) исходным продуктом служил образец линейного хлорметилированного полистирола (ХМПС*), содержащий 7,65% хлора, т. е. имеющий хлорметильные группы, расположенные в макромолекуле в среднем в каждом четвертом бензольном кольце. С целью замены атома хлора в хлорметильной группе исходного ХМПС на более реакционноспособный иод [3] проводили реакцию подметилирования ХМПС.

Реакцию вели в 3%-ном растворе в смеси диоксана и ацетона (10 : 1 по весу) с безводным иодистым натрием, взятым в количестве 2 моля на одну хлорметильную группу полимера, при температуре кипящей водяной бани в течение 11 час. Полученный иодметилированный полистирол (ИМПС) после очистки неоднократным пересаждением из метанола и высушивания до постоянного веса под вакуумом при комнатной температуре фосфорилировали действием свежеперегнанного над натрием триэтилфосфита. Реакцию проводили при атмосферном давлении и 100° в течение 10 час. Получен слегка желтоватого цвета твердый полимер, содержащий 5,66% фосфора, среднестатистический состав фрагментов которого (по данным элементарного анализа) соответствует содержанию одной группы $\text{—CH}_2\text{—P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ на каждые четыре бензольные цикла.



Фракционирование, основные принципы которого описаны в [4], проводили методом распределения между двумя несмешивающимися жидкостями. Известно, что этот способ дает возможность получить любое число фракций.

Фракционирование проводили в смеси тетрахлорэтан (TXЭ) — фенол-*n*-гептан, наиболее подходящий из всех проверенных предварительно систем. 1,5%-ный раствор полимера в смеси TXЭ — фенол (5 : 1 по весу) загружали в колонку для фракционирования, снабженную рубашкой (температура 27 ± 0,1°), капельной воронкой и мешалкой. *n*-Гептан прикрепляли при перемешивании со скоростью 200 мл/час до образования устойчивой мутти. При стоянии в течение не менее 10–12 час. образовываются два слоя. После установления равновесия между обеими фазами верхний слой деканттировали непосредственно в колбу для перегонки и отгоняли избыток растворителей при 40–50° под вакуумом. Затем фракцию высаждали из метанола, отфильтровывали ее, тщательно промывали метанолом и высушивали в вакууме при комнат-

* Авторы выражают благодарность Г. Н. Челноковой за предоставленные образцы ХМПС и полезные советы при проведении синтеза ПФЭ.

ной температуре до постоянного веса. К оставшейся нижней фазе (коацервату) вновь добавляли смесь тетрахлорэтан — фенол в количестве, необходимом для получения 1,5%-ного раствора полимера (учитывали вес уже выделенной фракции), и далее выделяли следующую фракцию аналогичным путем. Таким способом было получено 10 фракций.

Вязкость растворов полимера определяли при 4—5 различных концентрациях в вискозиметре с висячим уровнем [5] при 20°, полученные значения приведенной вязкости экстраполировали к нулевой концентрации. В качестве растворителей использовали тетрахлорэтан и бензол.

Опыты по седиментации (в нашем случае флотации, так как плотность растворителя выше плотности полимера) проводили на ультрацентрифуге Г-120 системы МОМ (Венгрия) с оптической системой Фильпotta — Свенсона (50 000 об/мин, 20°, растворитель — ТХЭ).

Коэффициент седиментации S определяли по скорости смещения границы между чистым растворителем и раствором (пика градиентной кривой) в зависимости от времени t с начала опыта по формуле [6]:

$$S = \frac{\ln x_2/x_1}{w^2(t_2 - t_1)}, \text{ см/сек·дин}, \quad (1)$$

где x_2, x_1 — положение границы между раствором и растворителем в момент t_2 и t_1 ; w^2 — угловая скорость ротора ультрацентрифуги.

Парциальный удельный объем полимера \bar{V} определяли в ТХЭ пикнометрически [7] при 20° и рассчитывали по формуле

$$\bar{V} = V_0 \left[\frac{1}{m_0} - \frac{100}{p} \left(\frac{1}{m_0} - \frac{1}{m} \right) \right], \quad (2)$$

где V_0 — водное число пикнометра, m_0 — вес растворителя в пикнометре, p — величина, обратная плотности раствора ($p=100 \cdot \frac{gV_0}{m}$), g — концентрация раствора полимера, г/мл; m — вес раствора в пикнометре. Значения $(1 - \bar{V}_p)$ для ПФЭ в тетрахлорэтане — 0,3723.

Результаты и их обсуждение

Результаты фракционирования, седиментационных измерений и данные вискозиметрических исследований сведены в таблицу. Константы седиментации были определены в ТХЭ для всех фракций, причем была обнаружена заметная зависимость седиментационных коэффициентов от концентрации раствора.

Результаты фракционирования ПФЭ, седиментационных и вискозиметрических измерений

Фракция, №	Содержание Р, %	Весовая доля фракции, %	$[\eta]$ в ТХЭ, дЛ/г	$[\eta]$ в бензole, дЛ/г	S_0 , единиц Сvedberga	$M_{S_0} \cdot 10^{-3}$	$(\bar{h}^2)^{1/2}$ по данным седиментации и вязкости, Å
1	5,99	16,13	0,57	0,42	2,20	90,7	286
2	--	5,88	0,88	--	2,18	111,3	355
3	--	7,41	0,96	--	2,37	134,7	395
4	5,81	17,23	1,16	0,93	2,43	150,3	430
5	5,80	12,96	2,20	1,54	2,77	251,9	632
6	6,20	10,84	3,08	1,92	2,30	225,4	681
7	--	4,47	3,64	1,99	3,43	446,3	904
8	4,18	7,58	4,45	2,24	3,43	493,5	1000
9	--	5,71	4,55	--	2,78	364,0	910
10	5,56	11,75	5,18	--	3,30	507,0	1068
Нефракционированный полимер	5,66	--	2,16	1,02	2,44	206,3	587

На рис. 1, а показана концентрационная зависимость величины $1/S$ для первой, средней и последней фракций полимера (фракции 1, 5 и 10). Значение S_0 для изученных трех фракций получали линейной экстраполяцией $1/S$ к бесконечному разбавлению.

Из рис. 1, а видно, что зависимость $1/S$ от c может быть представлена линейным уравнением вида [8]:

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_0}(1 + K_S c) \quad (3)$$

Для остальных фракций, коэффициенты седиментации которых были измерены лишь при одной концентрации (0,3 или 0,5 г/100 мл), значение S_0 находили из графической зависимости величины $K_S \cdot 1/S_0$ (наклоны

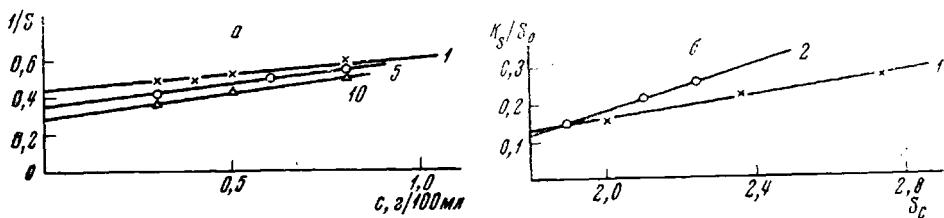


Рис. 1. Концентрационная зависимость величины $1/S$ (а) для 1, 5 и 10-й фракций и зависимость K_S/S_0 от S_c (б) для растворов с концентрацией: 1 — 0,3 и 2 — 0,5 г/100 мл.

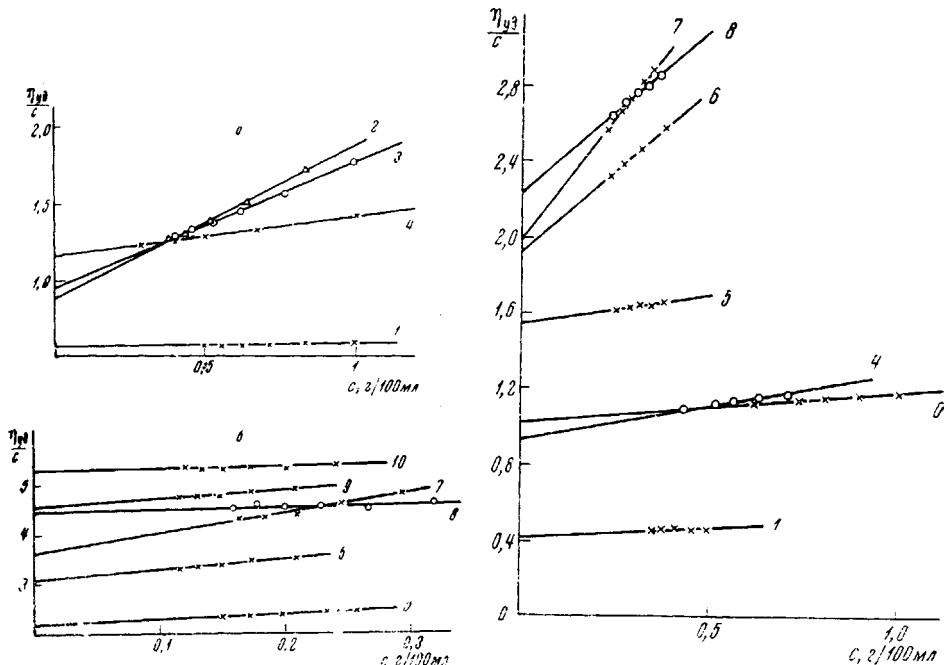


Рис. 2. Концентрационная зависимость вязкости для растворов ПФЭ в тетрахлорэтане (а, б) и в бензоле (в). Цифры у кривых — номера фракций; 0 — нефракционированный образец

прямых на рис. 1, а) от S_c (рис. 1, б). Значения S_0 всех исследованных фракций даны в таблице.

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости вязкостей растворов отдельных фракций и нефракционированного образца ПФЭ в ТХЭ и бензоле; соответствующие значения $[\eta]$ приведены в таблице.

Величина характеристической вязкости в ТХЭ оказалась выше, чем в бензоле и диоксане ($[\eta]$ нефракционированного полимера в ТХЭ составляет 1,12), поэтому при выборе «хорошего» растворителя предпочтительнее ТХЭ.

Комбинация данных седиментационных и вискозиметрических измерений, как известно [9], позволяет рассчитать значения молекулярного

веса (M), пользуясь соотношением Флори — Манделькерна:

$$M = \frac{S_0 [\eta]^{1/2}}{\Phi^{1/2} P^{-1}} \cdot \frac{N \eta_0}{1 - \bar{V}_0}, \quad (4)$$

где N — число Авогадро; η_0 — вязкость; ρ — плотность растворителя; \bar{V} — удельный парциальный объем полимера; $[\eta]$ — его характеристическая вязкость в данном растворителе; S_0 — константа седиментации полимера; Φ и P — параметры, зависящие от гидродинамических взаимодействий звеньев. Отношение $\Phi^{1/2}/P$ практически постоянно для линейных полимеров [10] и обычно принимается равным $2,5 \cdot 10^{-6}$. Полученные

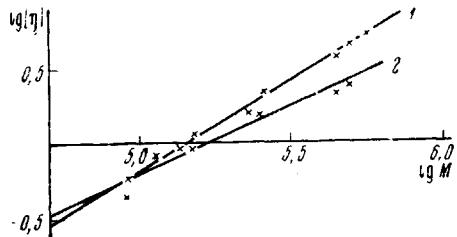


Рис. 3. Зависимость между $\lg [\eta]$ и $\lg M$ для ПФЭ в тетрахлорэтане (1) и в бензole (2) при 20°

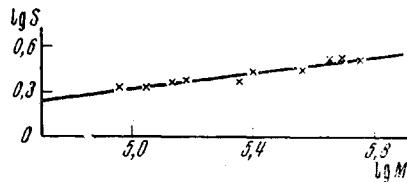


Рис. 4. Зависимость константы седиментации от молекулярного веса

среднегидродинамические молекулярные веса $M_{S\eta}$ для всех фракций представлены в таблице. Эти данные были использованы для определения констант K и a уравнения Марка — Куна — Хаувиника. Графические зависимости $\lg [\eta] — \lg M$ для растворов фракций полимера в ТХЭ представлены на рис. 3, прямая 1. Как видно, в исследованной области молекулярных весов экспериментальные точки удовлетворительно следуют линейной зависимости. Соответствующее прямой 1, рис. 3 уравнение имеет вид:

$$[\eta] = 8,36 \cdot 10^{-7} M^{1,18} \quad (5)$$

Мы нанесли на рис. 4 значения констант седиментации фракций S_0 в зависимости от молекулярных весов в двойном логарифмическом масштабе. Прямой рис. 4, проведенной по методу наименьших сумм квадратов, соответствует наклон 0,266. Таким образом, известное аналитическое выражение

$$S_0 = K_S M^{1-b} \quad (6)$$

в рассматриваемом случае на основании экспериментальных данных приобретает вид:

$$S_0 = 9,77 \cdot 10^{-2} M^{0,266} \quad (7)$$

Наряду с определением параметров взаимосвязи между $[\eta]$, S_0 и $M_{S\eta}$ в ТХЭ мы также воспользовались теми же значениями среднегидродинамических молекулярных весов фракций для графического изображения зависимости последних от величины $[\eta]$ в бензole. На рис. 2, б представлена в логарифмическом масштабе зависимость характеристической вязкости ряда фракций в бензole от $M_{S\eta}$.

Как видно, экспериментальные точки удовлетворительно укладываются на прямой 2 (рис. 3), которой соответствует соотношение:

$$[\eta] = 1,95 \cdot 10^{-5} M^{0,90} \quad (8)$$

Величина показателя степени (0,90) в уравнении (8) указывает на то, что бензол является термодинамически «хорошим» растворителем для ПФЭ.

Комбинации двух известных уравнений [10]:

$$S_0 = \frac{M(1 - \bar{V}_0)}{N_f} \quad (9)$$

$$f = \eta_0 P (\bar{h}^2)^{1/2} \quad (10)$$

$$\text{или уравнение } [\eta] = 2,1 \cdot 10^{21} \frac{(\bar{h}^2)^{3/2}}{M} \quad (11)$$

позволяют вычислить среднее квадратичное расстояние между концами клубкообразной макромолекулы и, как известно, применимы для таких цепных молекул, гидродинамические свойства которых соответствуют не-протекаемым статическим клубкам. Выбор между уравнениями (10), (11) или (12) в данном случае не имеет значения, так как M_{St} рассчитан по уравнению Флори — Манделькерна, которое основано на равенстве гидродинамических размеров макромолекулярных клубков при поступательном и вращательном трении. В уравнениях (10) и (11) f — коэффициент поступательного трения, а все остальные обозначения указаны выше в уравнениях (1) — (4).

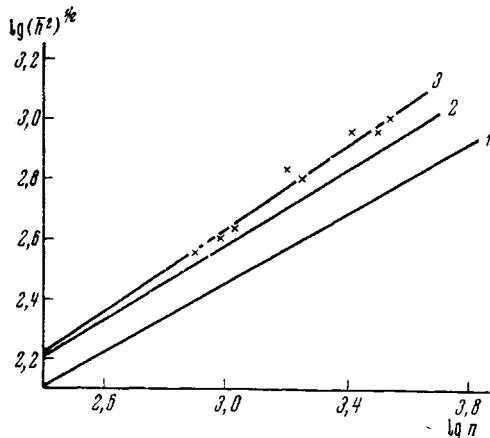


Рис. 5. Зависимость между $\lg (\bar{h}^2)^{1/2}$ и $\lg n$: 1 — полистирол; 2 — ПФЭ в бензоле и 3 — в тетрахлорэтане

гут быть изображены прямой линией. Отвечающее такой взаимосвязи между $(\bar{h}^2)^{1/2}$ и молекулярным весом выражение имеет вид:

$$(\bar{h}^2)^{1/2} = 10,3 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,70} \quad (12)$$

Есть ряд работ [11, 12], посвященных исследованию полидихлорстиролов и указывающих на зависимость размеров макромолекулярных клубков от месторасположения атомов хлора в молекулах полистирола.

В частности, для клубков поли-2,5-дихлорстирола не обнаружено увеличение размеров, в то время как для поли-3,4-дихлорстирола установлено значительное уменьшение гибкости цепи по сравнению с полистиролом вследствие электростатического взаимодействия боковых групп. В настоящей работе представляло интерес выяснить влияние полярных фосфорсодержащих боковых групп на макромолекулярные размеры ПФЭ и сопоставить их с соответствующими данными для полистирола. На рис. 5 представлены графически среднеквадратичные размеры клубков $(\bar{h}^2)^{1/2}$ в зависимости от коэффициента полимеризации n для ПФЭ в ТХЭ, а также результаты соответствующих расчетов для ПФЭ и полистирола в бензоле. Значения n для полистирола найдены на основании литературных данных [13], а для ПФЭ в бензоле — по уравнению (8). Расстояния между концами цепи $(\bar{h}^2)^{1/2}$ были рассчитаны по уравнению (11). Из рис. 5 видно, что кривая 2, соответствующая размерам клубков ПФЭ в бензоле, лежит выше аналогичной кривой 1 для полистирола. В подобном сдвиге размеров клубков ПФЭ по сравнению с полистиролом более вероятна существенная роль взаимодействия между полярными боковыми группами, так как последние не столь массивны, чтобы наблюдалась какие-либо стерические факторы. Значения среднеквадратичных размеров клубков ПФЭ в ТХЭ (кривая 3), в свою очередь, заметно выше тех же величин для ПФЭ и полистирола в бензоле. Рассуждения касательно свойств полистирола (сравнительно с ПФЭ), по-видимому, можно будет отнести к хлорметилированному производному полистирола, тем более,

что их вязкость, молекулярные веса и инкременты показателя преломления почти не отличаются. Впрочем, всестороннее сравнительное сопоставление свойств ряда полистирол — ХМПС — ПФЭ возможно лишь на основании результатов дополнительных исследований.

Выводы

1. Путем распределения между несмешивающимися жидкостями в системе тетрахлорэтан (ТХЭ) — фенол — *n*-гептан проведено фракционирование полимерного фосфорсодержащего эфира, полученного на основе галоидметилированного полистирола.

2. Методами вискозиметрии и седиментации в ультрацентрифуге измерены гидродинамические характеристики и молекулярные веса десяти фракций ПФЭ в ТХЭ и нескольких фракций — в бензole. Установлены следующие зависимости $[\eta]$ и констант седиментации фракций (S_0) от среднегидродинамического молекулярного веса $[\eta] = 8,36 \cdot 10^{-7} \cdot M^{1,18}$ (в ТХЭ); $S_0 = 9,77 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,268}$ (в ТХЭ); $[\eta] = 1,95 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,90}$ (в бензole).

3. Сопоставление результатов эксперимента для полимерного фосфорсодержащего эфира (содержание фосфора 5,6%) с литературными данными для полистирола указывает на заметное увеличение размеров фосфорсодержащего полимера в растворе по отношению к полистиролу. Такое изменение, по-видимому, является следствием взаимодействия полярных фосфорсодержащих групп цепи полимерного фосфорсодержащего эфира, причем значения среднеквадратичных размеров клубков этого полимера в полярных растворителях выше, чем в неполярных.

Институт элементоорганических соединений

Поступила в редакцию

АН СССР

3 IX 1968

Казахский государственный университет
им. С. М. Кирова

ЛИТЕРАТУРА

1. Ш. Шаяхметов, С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, Высокомолек. соед., А9, 2148, 1967.
2. С. Р. Рафиков, Г. Н. Челнокова, М. Е. Ергебеков, Г. В. Ершова, Высокомолек. соед., 7, 65, 1965.
3. С. Р. Рафиков, Г. Н. Челнокова, Г. М. Джилкибаева, Высокомолек. соед., А10, 329, 1968.
4. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. Изд-во АН СССР, 1963, стр. 57.
5. С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 1, 1558, 1959.
6. С. Я. Френкель, Успехи физ. наук, 53, 161, 1954.
7. T. Svedberg, K. O. Pedersen, The Ultracentrifuge, Oxford, 1940.
8. С. Е. Бреслер, Б. Л. Ерусалимский. Физика и химия макромолекул, изд-во «Наука», 1965.
9. L. Mandelkern, W. R. Krigbaum, H. A. Sheraga, P. I. Flory, J. Chem. Phys., 20, 1392, 1952.
10. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин и С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
11. В. Е. Эскин, К. З. Гумаргалиева, Высокомолек. соед., 2, 265, 1960.
12. В. Е. Эскин, Л. Н. Андреева, Высокомолек. соед., 3, 435, 1961.
13. G. Meylehoff, Z. phys. Chem., 4, 335, 1955.

STUDIES OF PHOSPHOROUS CONTAINING POLYMERS BASED ON HALOGENMETHYLATED POLYSTYRENES

S. R. Rafikov, S. A. Pavlova, Sh. Shayakhmetov

Summary

Hydrodynamic behavior of polymeric phosphorous containing esters (PPE) obtained by Arbuzov's reaction from halogenmethylated polystyrene has been studied by means of viscosimetry and sedimentation in ultracentrifuge. Dependences of intrinsic viscosity and sedimentation constants on molecular weight for PPE fractions and mean square dimensions of PPE coils in solutions have been found. The PPE coils are larger than ones of polystyrene due to interaction of side polar groups, the chain rigidity being higher in polar solvents than in nonpolar ones.