

УДК 541.(64+24):532.5

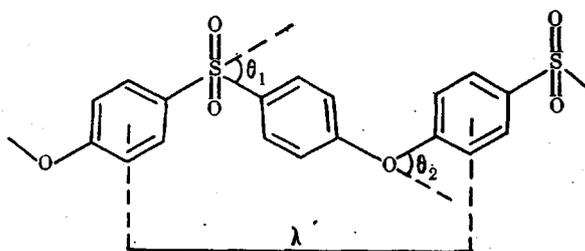
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИСУЛЬФОНА, ПОЛУЧЕННОГО ПО РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

Берг А. А., Монаков Ю. В., Салазкин С. Н., Рафиков С. Р., Будтов В. П., Григорьева В. П., Филатова Э. С., Егоров А. Е.

Определены гидродинамические и оптические свойства ароматического полисульфона. Установлена связь между гидродинамическими константами S_0 , D_0 , $[\eta]$ и ММ полимера. По величинам двойного лучепреломления с использованием известных соотношений определена собственная анизотропия сегмента и мономерного звена. Показано, что для интерпретации экспериментальных данных необходимо учитывать конечность (негауссовость) макромолекулярной цепи.

В последнее время все большее внимание исследователей привлекают простые ароматические полиэферы — новый класс гетероцепных полимеров, обладающих комплексом ценных свойств и прежде всего повышенной термо- и терлостойкостью. В литературе практически отсутствуют данные о молекулярно-массовых и гидродинамических характеристиках термостойких полисульфонов, синтезированных по реакции электрофильного замещения, поэтому представлялось интересным исследовать гидродинамические и молекулярные характеристики полисульфона, синтезированного поликонденсацией дисульфохлорида дифенилоксида с дифенилоксидом в присутствии $FeCl_3$ в нитробензоле.

Полисульфон получали поликонденсацией дифенилоксида и 4,4'-дисульфохлорида дифенилоксида в нитробензоле в присутствии $FeCl_3$.



Полимер фракционировали методом распределения между двумя несмешивающимися фазами в системе тетрагидратан (ТХЭ) : фенол=3 : 1 — растворитель и *n*-гептан — осадитель [1]. Раствор полимера помещали в сосуд для фракционирования, снабженный термостатирующей рубашкой ($28 \pm 0,1^\circ$), *n*-гептан подавали при перемешивании со скоростью 200–300 мл/ч. После остановки мешалки и установления равновесия между обеими фазами верхний слой декантировали в сосуд с этанолом. Полученную фракцию фильтровали, промывали этанолом и высушивали в вакууме при $56-60^\circ$ до постоянного веса. К оставшейся нижней фазе (коацервату) вновь добавляли смесь ТХЭ — фенол в количестве, необходимом для получения 1–1,5%-ного раствора полимера, и операцию повторяли. Таким образом получили 28 фракций, потери при фракционировании составили 4%.

Вязкость растворов исходного полисульфона и его фракций измеряли в вискозиметре Уббелюде при $25 \pm 0,1^\circ$. Характеристические вязкости $[\eta]$ определяли методом двойной экстраполяции величин $\eta_{уд}/c$ и $\ln \eta_{отн}/c$ к нулевой концентрации [2]. Седиментационные измерения проводили на ультрацентрифуге «ММ-3170» при

$25 \pm 0,1^\circ$. Методом приближения к седиментационному равновесию определяли ММ и вторые вириальные коэффициенты A_2 , причем скорость вращения ротора подбирали таким образом, чтобы градиентная кривая пересекалась с линией мениска под достаточно большим углом [3]. Коэффициенты седиментации фракций и нефракционированного полисульфона измеряли при 50 000 об/мин (180 000 g) для четырех концентраций. Константы седиментации определяли графическим экстраполированием величины $1/S_0$ на бесконечное разбавление. Коэффициенты диффузии измеряли с помощью поляризационного диффузометра, обрабатывая данные по методу площадей и максимальных ординат [4]. В качестве растворителя при определении гидродинамических характеристик $[\eta]$, S_0 , D_0 использовали ДМФ. Оптические свойства макромолекул полисульфона изучали методом двойного лучепреломления в

Результаты фракционирования и некоторые гидродинамические характеристики фракций полисульфона

Фракция, №	Кумулятивная доля	$S_0 \cdot 10^{13}$, с	$D_0 \cdot 10^7$, см ² /с	$[\eta]$, дл/г	$M_w \cdot 10^{-3}$	$A_2 \cdot 10^6$, см ³ ·моль/г ²	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$
1	0,0235	3,45	6,20	0,17	73,5	0,52	34,5
2	0,1047	3,84	5,05	0,23	79,4	0,27	73,8
3	0,1742	—	—	0,26	138,8	0,15	—
4	0,2053	—	—	0,36	142,9	0,16	—
5	0,2417	—	—	0,38	151,5	0,15	—
6	0,2892	3,57	4,25	0,40	156,0	0,15	82,0
7	0,3335	—	—	0,45	166,7	0,16	—
8	0,3850	4,17	3,00	0,54	185,2	0,15	140,0
9	0,4354	—	—	0,56	182,0	0,20	—
10	0,4677	4,76	3,00	0,58	190,0	0,15	154,0
11	0,4993	—	—	0,60	196,0	0,29	—
12	0,5279	—	—	0,60	204,0	0,14	—
13	0,5534	—	—	0,64	217,0	0,15	—
14	0,5758	—	—	0,66	222,0	0,14	—
15	0,6058	5,26	2,80	0,68	—	—	182,0
16	0,6303	—	—	—	—	—	—
17	0,6541	5,56	2,72	0,75	227,3	0,20	198,0
18	0,6859	—	—	0,76	—	—	—
19	0,7149	—	—	0,77	278,0	—	—
20	0,7347	—	—	0,86	—	—	—
21	0,7527	—	—	—	294,0	0,12	—
22	0,7720	—	—	—	313,0	0,10	—
23	0,7887	—	—	—	333,0	0,10	—
24	0,8398	—	—	0,90	370,0	0,30	—
25	0,9055	5,88	1,65	1,04	370,0	0,30	347,0
26	0,9410	—	—	1,20	384,0	0,25	—
27	0,9683	—	—	1,23	435,0	0,30	—
28	0,9924	—	—	1,69	476,0	0,25	—
	Нефракционированный образец	5,00	2,4	0,69	250,0	—	220

потоке на установке конструкции Цветкова [5] в титановом трехсантиметровом дианооптиметре с внутренним ротором и шириной зазора $\Delta R = 0,075$ см. В качестве растворителя использовали ТХЭ. Собственную сегментную анизотропию ($\alpha_1 - \alpha_2$) рассчитывали с применением соотношений, полученных в теории двулучепреломления для цепных молекул [5]. Удельный парциальный объем полимера определяли пикнометрическим методом.

В таблице представлены ММ и некоторые гидродинамические характеристики фракций полисульфона, из которых видно, что значение $[\eta]$ фракций изменяется от 0,17 до 1,69 дл/г при росте ММ от $73,5 \cdot 10^3$ до $476 \cdot 10^3$. Значения констант Хаггинса практически не зависят от ММ и лежат в пределах 0,3—0,4. Второй вириальный коэффициент A_2 снижается с увеличением ММ полисульфона и имеет сравнительно небольшую величину ($\sim 10^{-6}$ см³·моль/г²), что свидетельствует о «плохом» качестве растворителя. По значениям ММ фракций построены кривые ММР в дифференциальной и интегральной формах (рис. 1). Значения $M_w = 221,7 \cdot 10^3$ и $M_n = 174,8 \cdot 10^3$, рассчитанные из кривой ММР, а также характер кривой указывают на сравнительно узкое унимодальное распределение полимера. Низкие значения полидисперсности в поликонденсационных процессах ($M_w/M_n = 1,3$), по-видимому, можно объяснить протеканием побочных

реакций блокирования функциональных групп, что ведет к уменьшению средневесовой степени поликонденсации и к сужению ММР [6].

На рис. 2 в двойном логарифмическом масштабе представлена зависимость гидродинамических характеристик от ММ. Полученным прямым соответствуют соотношения $[\eta] = 1,73 \cdot 10^{-6} \cdot M_w^{1,06}$, $S_0 = 1,038 \cdot 10^{-2} \cdot M_w^{0,31}$ и $D_0 = 4,05 \cdot 10^{-4} \cdot M_w^{0,68}$.

Линейный характер взаимосвязи гидродинамических характеристик ($[\eta] = f(D_0, S_0)$) позволяет предположить отсутствие разветвленности полимера в исследованном интервале ММ (рис. 3). Для линейных полимеров столь высокое значение a в уравнении Марка — Куна — Хаувинка мо-

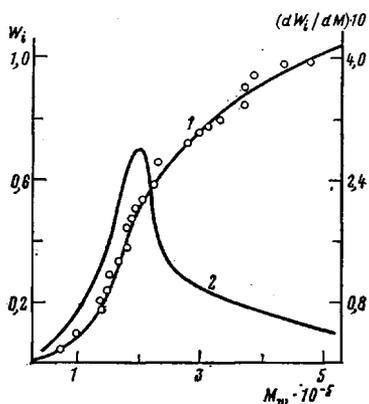


Рис. 1. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые молекулярно-массового распределения полисульфона

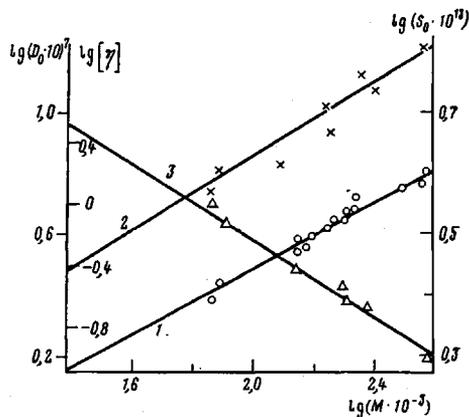


Рис. 2. Зависимость $\lg[\eta]$ (1), $\lg S_0$ (2) и $\lg D_0$ (3) от $\lg M$ фракций полисульфона

жет свидетельствовать об отклонении раствора от «идеального» или же обусловлено конечной длиной полимерной цепи. Как правило, наличие объемных эффектов приводит к тому, что величина a в уравнениях Марка — Куна — Хаувинка в «хороших» растворителях равна 0,6–0,8. Однако малые значения вторых вириальных коэффициентов свидетельствуют о том, что большие величины a следует связать с необходимостью моделировать исследуемые макромолекулы цепью конечной длины. В этом случае между величинами $[\eta]$, D_0 , S_0 и молекулярными параметрами существуют следующие соотношения:

$$\frac{S_0}{1 - \bar{v}\rho_0} = \frac{D_0 M}{RT} = \frac{1,843}{3\pi\eta_0 N_A} \left(\frac{M_0}{\lambda A} \right)^{0,5} \cdot M^{0,5} + (3\pi\eta_0 N_A)^{-1} \frac{M}{L} \left(\ln \frac{A}{d} - \gamma \right)$$

$$\frac{M}{[\eta]} = \Phi_0^{-1} \left(\frac{M_0}{\lambda A} \right)^{1,5} \cdot M^{0,5} + 0,93 \left(\ln \frac{A}{d} - \gamma \right) M_L^2 A^{-1},$$

где A — величина сегмента, λ — длина проекции мономерного звена, N_A — число Авогадро, M_0 — молекулярная масса повторяющегося звена, L — контурная длина цепи, $\Phi_0 = 2,8 \cdot 10^{21}$ — константа Флори, d — гидродинамический поперечник цепи, M_L — масса единицы длины цепи, η_0 — вязкость растворителя, \bar{v} — удельный парциальный объем макромолекулы, величина γ лежит в пределах 0,29–1,43 [2].

Указанные соотношения позволили оценить жесткость макромолекулярной цепи. Так, величина $\lambda A = 540 \text{ \AA}^2$ для всех методов исследований. По данным рентгеноструктурного анализа, $\lambda = 9,8 \text{ \AA}$. Тогда величина сегмента Куна составляет 55 \AA, или 5,5 мономерных звеньев в сегменте. Число связей в сегменте, вокруг которых возможно вращение, равно 22, а для гибкоцепного ПС — 12. Это свидетельствует о том, что вращение вокруг связи в

полисульфоне более заторможено, чем в классических гибкоцепных полимерах.

На рис. 4 изображена зависимость экспериментальных величин приведенного двулучепреломления $[\eta]$ от $M/[\eta]$ для растворов ряда фракций полисульфона в ТХЭ ($M=1,0 \cdot 10^5 - 3,1 \cdot 10^5$). График показывает, что в соответствии с соотношениями [5] точки ложатся на прямую, т. е. фактически цепочка гауссова (минимальное число сегментов в исследованном интервале молекулярных масс $M/M_0 \cdot s = 10^5 / (232 \cdot 5,5) = 78$), хотя гидродинамика и отражает конечность цепи. Экстраполируя прямую к нулевому

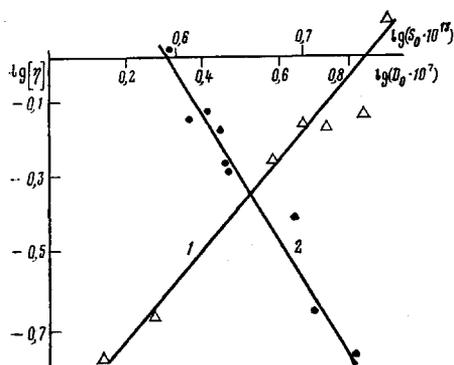


Рис. 3. Зависимости $\lg[\eta] = f(\lg S_0)$ (1) и $f(\lg D_0)$ (2) гидродинамических характеристик фракций полисульфона

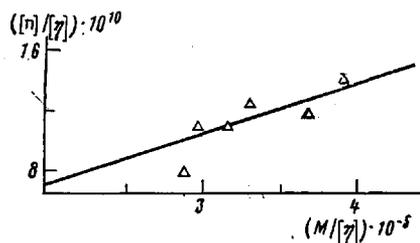


Рис. 4. Зависимость приведенного двулучепреломления в потоке от отношения $M/[\eta]$ для фракций полисульфона в ТХЭ

значению $M/[\eta]$, получаем $[\eta]_e/[\eta] + [\eta]_{fs}/[\eta] = 1,4 \cdot 10^{-10} \text{ см} \cdot \text{с}^2/\text{г}$. Рассчитанное значение $[\eta]_{fs}/[\eta] = 8,2 \cdot 10^{-10} \text{ см} \cdot \text{с}^2/\text{г}$ ($n_0 = 1,495$; $n^2 - n_0^2 = 2n_0 \rho \frac{dn}{dc} =$

$= 0,612$), $\left(\frac{dn}{dc} = 0,169\right)$. Таким образом, $\frac{[\eta]_e}{[\eta]} = 1,4 \cdot 10^{-10} - 8,2 \cdot 10^{-10} = -6,8 \cdot 10^{-10} \text{ см} \cdot \text{с}^2/\text{г}$ и, согласно уравнениям [5], собственная анизотропия сегмента $(\alpha_1 - \alpha_2) = -82 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$, анизотропия мономерного звена $(\alpha_{||} - \alpha_{\perp}) = (\alpha_1 - \alpha_2)/s = -15 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$.

Оптическая анизотропия мономерного звена может быть рассчитана по валентно-оптической схеме [7]. По данным рентгеноструктурного анализа, угол φ между связью O—C и линией, соединяющей атомы O—O, составляет $39,1^\circ$. Тогда оптическая анизотропия мономерного звена $(\alpha_{||} - \alpha_{\perp})$ в осях, проходящих через атомы O—O, дается

$$(\alpha_{||} - \alpha_{\perp}) = 2\Delta\alpha_0(\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi) - 2\Delta\alpha_1,$$

где $\Delta\alpha_0$ — оптическая анизотропия группы атомов, лежащих от O до S, $\Delta\alpha_1$ — оптическая анизотропия связи S=O. Исходя из табличных значений оптической анизотропии [7] для связей, получаем

$$10^{25} \text{ см}^3 (\alpha_{||} - \alpha_{\perp}) = -18 + 0,4 \cdot \Delta\alpha_{C-S},$$

где $\Delta\alpha_{C-S}$ — оптическая анизотропия связи C—S. Величина $\Delta\alpha_{C-S}$ неизвестна. Однако значения оптической анизотропии связей C—C, C—O, C—N лежат в пределах $(10-15) \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$, и для $\Delta\alpha_{C-S}$ можно принять среднее значение $(\sim 12 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3)$. Тогда $(\alpha_{||} - \alpha_{\perp}) \approx -13 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$, что близко к величине, определенной экспериментально.

Таким образом, полученные значения $(\alpha_1 - \alpha_2)$ и $(\alpha_{||} - \alpha_{\perp})$ аналогичны рассчитанным по валентно-оптической схеме, что свидетельствует о достоверности общих выводов, касающихся структуры макромолекул полисульфона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тимофеева Г. И., Дубровина Л. В., Коршак В. В., Павлова С. А. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 11, с. 2008.
2. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978. с. 200.
3. Archibald W. J. J. Appl. Phys., 1947, № 18, p. 362.
4. Цветков В. Н. Ж. эксперим. и теор. физ., 1951, т. 21, № 6, с. 701.
5. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 554.
6. Некрасов И. К., Френкель С. Я. Докл. АН СССР, 1972, т. 203, № 6, с. 1354.
7. Вукс М. В. Рассеяние света в газах, жидкостях, растворителях. Л.: ЛГУ, 1977, с. 320.

Институт химии
Башкирского филиала АН СССР

Поступила в редакцию
28.III.1982

MOLECULAR AND HYDRODYNAMIC CHARACTERISTICS OF AROMATIC POLYSULFONE SYNTHESIZED FOLLOWING THE REACTION OF ELECTROPHILIC SUBSTITUTION

*Berg A. A., Monakov Yu. B., Salazkin S. N., Raftkov S. R.,
Budtov V. P., Grigor'eva V. P., Filatova E. S.,
Yegorov A. Ye.*

Summary

Hydrodynamic and optical properties of aromatic polysulfone have been studied. The relation between hydrodynamic constants S_0 , D_0 , $[\eta]$ and MM of a polymer was found. The self-anisotropy of the segment and of the monomer unit was determined from the values of birefringence using known relations. The necessity to take into account the finite dimensions of macromolecular chains (unlike the Gaussian one) in the interpretation of experimental data was shown.