

УДК 541 (64+24)

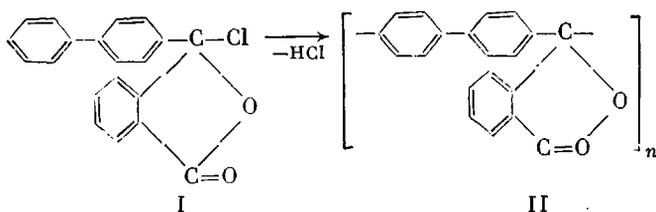
МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ПОЛИ(ДИФЕНИЛЕНФТАЛИДА)

Салазкин С. Н., Золотухин М. Г., Ковардаков В. А.,
Рафиков С. Р., Дубровина Л. В., Гладкова Е. А.,
Павлова С.-С. А.

Исследованы молекулярно-массовые характеристики поли(дифениленфталида), синтезированного поликонденсацией *n*-(3-хлор-3-фталидил)дифенила. Определены \bar{M}_w и \bar{M}_n фракций на основании исследования свойств растворов и спектральным методом по конечным группам; найдены константы в уравнении Марка – Куна – Хаувинка в хорошем растворителе (тетрахлорэтаноле), а также в θ -условиях. Оценена равновесная жесткость макромолекул; величина сегмента Куна составляет 24 Å. Результаты исследования позволяют предположить отсутствие заметной разветвленности в изученном полимере. Установлено, что для получения прочных пленок необходим полимер с $\bar{M}_w > 3 \cdot 10^4$.

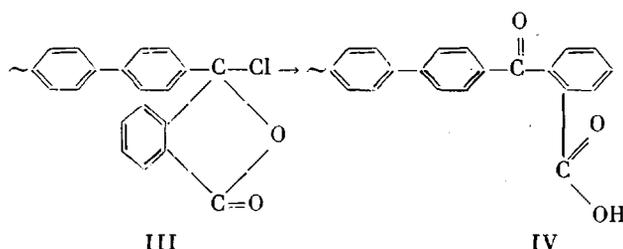
В последние годы синтезирован новый тип полимеров – поли(ариленфталиды) [1–4]. Изучение этих полимеров, обладающих комплексом ценных свойств, а также особенностей синтеза, осуществляемого новым путем, невозможно без исследования молекулярно-массовых характеристик и свойств растворов поли(ариленфталидов).

В настоящей работе исследован один из наиболее перспективных поли(ариленфталидов) – поли(дифениленфталид), полученный поликонденсацией псевдомонохлорангидрида – *n*-(3-хлор-3-фталидил)дифенила по схеме



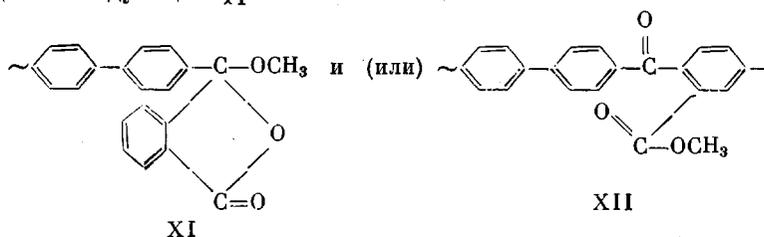
Ранее такая поликонденсация была рассмотрена как совокупность основной реакции межмолекулярного дегидрохлорирования (рост цепи) и ряда побочных реакций, приводящих к обрыву цепи, к образованию дефектных структур, а также к разветвлению и шивке [5–7].

1. Реакция обрыва цепи за счет дезактивации концевой псевдохлорангидридной группы, а именно ее гидролиза



и внутримолекулярное дегидрохлорирование с образованием неактивной

переводят в следующие фрагменты:



Определение таких группировок основано на совместном применении ИК- и УФ-спектроскопии [5]. Наличие дефектных структур VIII и IX может быть определено качественно с помощью ЯМР ^1H и ^{13}C [7] в пределах чувствительности этих методов (1–3%).

Исследование молекулярно-массовых характеристик и свойств растворов поли(дифениленфталата), по нашему мнению, должно дать в сочетании со спектральными исследованиями более полную информацию о строении полимера и об особенностях поликонденсации в частности о селективности поликонденсации (по содержанию дефектных структур VI, VII, VIII, IX и X).

Поли(дифениленфталат) синтезирован по ранее описанной методике [5] поликонденсацией *n*-(3-хлор-3-фталидил)дифенила в нитробензоле при концентрации 2 моля мономера на 1 л растворителя, с использованием в качестве катализатора InCl_3 (10 мол.% от мономера) при 110° в течение 10 ч. Для выделения полимера проводили разбавление реакционной массы хлороформом (до концентрации 7 г полимера в 100 мл хлороформа), фильтрацию раствора, высаживание полимера приливанием раствора в трехкратный объем метанола, фильтрацию выпавшего полимера, промывку метанолом и ацетоном, сушку при 150° . Выход полимера 95% от теоретического.

Фракционирование проводили методом распределения между двумя несмешивающимися жидкостями в системе: тетрахлорэтан:фенол=3:1, осадитель гептан [9]. Образец поли(дифениленфталата) фракционировали дважды, получено 6 и 11 фракций.

Молекулярную массу полимера и его фракций определяли в хлороформе на фотониодиффузиометре «Fica-50» в неполяризованном свете при $\lambda=546$ нм; инкременты показателей преломления – на рефрактометре типа Пульфриха с дифференциальной кюветой, в хлороформе $dn/dc=0,245$; θ -условия находили из условия равенства нулю второго вириального коэффициента A_2 . В качестве θ -растворителей использовали α -хлорнафталин и смешанный растворитель циклогексанон – циклогексанол, для последнего $dn/dc=0,230$. Растворители очищали по методикам [10].

Для ряда фракций и нефракционированного образца измеряли методом седиментации в ультрацентрифуге (МОН, Венгрия) молекулярные массы \bar{M}_w (метод Арчибалда) и \bar{M}_n (метод Лютье). Кроме того, \bar{M}_n измеряли по концевым группам [5], а для низкомолекулярной фракции – методом эбуллиоскопии.

Характеристические вязкости определяли в капиллярном вискозиметре с «вязчим» уровнем в тетрахлорэтано (ТХЭ) при 25° и в θ -растворителях.

Исследование строения полученного поли(дифениленфталата) с помощью ИК-, УФ- и ПМР-спектроскопии свидетельствует о высокой селективности поликонденсации; в полимере сохраняется фталидная группировка (наличие полосы 1780 см^{-1} , характерной для группы $\text{C}=\text{O}$ фталидной группировки) исходного мономера, наблюдается незначительное количество концевых групп (1,05 мол.%) и не обнаруживается дефектных (антроновых) групп. По данным ПМР имеет место только *para*-замещение (в пределах чувствительности метода) в дифениленовых фрагментах поли(дифениленфталата). Об этом же свидетельствуют и результаты изучения спектров ЯМР ^{13}C поли(дифениленфталата), полученного в близких условиях поликонденсации [7].

Подтверждением этих результатов может служить анализ свойств растворов поли(дифениленфталата). На основании измеренных значений \bar{M}_w в диапазоне 10^4 – 10^5 и величин $[\eta]$ фракций обнаружена прямолинейная зависимость $[\eta] - \bar{M}_w$ (рис. 1) в логарифмических координатах. В хорошем растворителе, каким является ТХЭ, эта зависимость выражается уравнением Марка – Куна – Хаувинка вида

$$[\eta]_{\text{ТХЭ}} = 2,2 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,73}$$

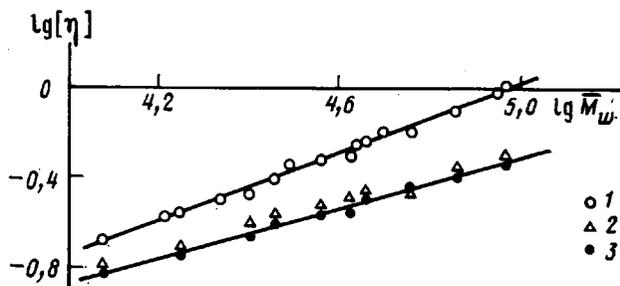


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы фракций поли(дифениленфталида). 1 — растворитель ТХЭ, 25°; 2 — α -хлорнафталин; 3 — смешанный растворитель

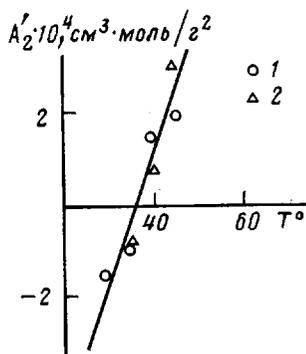


Рис. 2

Рис. 2. Температурная зависимость второго вирального коэффициента в α -хлорнафталине для исходного полимера (1) и для фракции с $\bar{M}_w = 24,5 \cdot 10^3$ (2). Величина A_2' соответствует тангенсу угла наклона графика зависимости $Hc/I = 1/M + 2A_2c$ от c

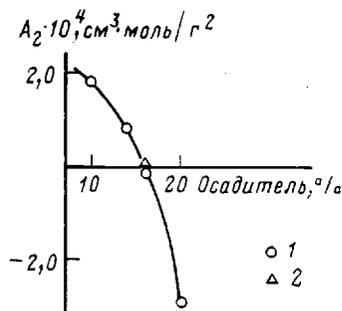


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость второго вирального коэффициента от состава смешанного растворителя для исходного полимера (1) и фракции с $\bar{M}_w = 73 \cdot 10^3$ (2)

С целью оценки равновесной жесткости полимера были определены θ -условия. В качестве θ -растворителей, как показали исследования, могут быть использованы α -хлорнафталин и смесь циклогексанона с циклогексанолом. Измерение температурной зависимости второго вирального коэффициента A_2 показало, что в α -хлорнафталине A_2 растет с повышением температуры и равен нулю при 36° (рис. 2). При этой температуре были измерены $[\eta]$ фракций. Изучение зависимости величины A_2 от состава смешанного растворителя циклогексанон — циклогексанол показало, что $A_2 = 0$ при соотношении компонентов 84:16% (рис. 3). Диализа смеси растворителей не проводили, так как они имеют близкие величины показателей преломления.

Изучение гидродинамических свойств поли(дифениленфталида) в θ -условиях в двух различных системах дало совпадающие результаты (рис. 1), на основании которых было получено уравнение

$$[\eta]_{\theta} = 9,77 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_w^{0,51}$$

Отличие величины показателя степени от 0,5 указывает на небольшое отклонение поведения макромолекул в растворе от модели гауссова непроцепаемого клубка, поэтому для расчета равновесной жесткости была использована модель гауссовых клубков, образуемых цепями конечной длины [11]

$$\frac{M}{[\eta]_{\theta}} = \frac{b \sqrt{M}}{2,87 \cdot 10^{21}} + \frac{a}{2,87 \cdot 10^{21}},$$

Некоторые свойства поли(дифениленфталата) и его фракций

Фракция, №	$[\eta]$ (25°, ТХЭ), дл/г	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$ (светорас- сеяние)	\bar{M}_n (по концевым группам)	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$T_{нр}^*$ °С	σ , Н/м ²	ε , %
Нефракционированный полимер	0,56	46,0 44,0 **	27,0 28,0 **	1,70 1,60	420	925	14
1	0,27	16,9 16,9 **	15,5 14,2 ** 14,1 ***	1,09 1,19	400	—	—
2	0,32	22,5	18,8	1,20	410	650	4
3	0,44	32,0	29,0	1,10	420	930	18
4	0,56	45,1	35,5	1,27	420	940	15
5	0,64	52,3	39,4	1,33	420	955	12
6	0,89	92,7	71,0	1,30	430	945	22

* Определены по термомеханической кривой.
** Определены на ультрацентрифуге, *** абুলлиоскопией.

где $a = \frac{2,15 \cdot M_L^2}{A} \left(\ln \frac{A}{d} - 0,29 \right)$, $b = \left(\frac{M_L}{A} \right)^{3/2}$, $M_L = M_0/l_0$ — молеку-

лярная масса на единицу контурной длины звена, d — эффективный гидродинамический диаметр. Полученная величина сегмента Куна составила 24 Å, несколько меньше, чем рассчитанное методом машинного моделирования по методике [12] для свободного вращения участков значение $A_{св} = 25,2 \text{ Å}$ ($l_0 = 8,37 \cdot 10^{-8}$). Поскольку для реальных макромолекул обычно характерна заторможенность вращения отдельных звеньев цепи, приводящая к возрастанию величины A по сравнению с $A_{св}$, то полученный результат можно рассматривать либо как следствие некоторой разветвленности образца, либо как следствие наличия некоторой доли орто-замещения.

Разветвленность в описываемых полимерах может быть обусловлена как появлением дефектных антроновых структур, так и тризамещением по дифениленовому фрагменту макромолекулы. Практическое совпадение значений \bar{M}_n для фракций, полученных при исследовании растворов, со значениями их, найденными по концевым группам (таблица) позволяет предположить отсутствие разветвленности за счет наличия антроновых структур. Спектральные данные также подтверждают отсутствие антроновых структур. Поскольку концевые фенильные группы не анализируются количественно, предположение об отсутствии заметной разветвленности за счет тризамещения можно сделать только по отсутствию признаков тризамещения по дифениленовым фрагментам в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C, а также по результатам гидродинамических исследований. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о высокой селективности пара-замещения в условиях исследованной поликонденсации.

С целью выяснения влияния молекулярной массы полимера на физико-механические свойства пленок из поли(дифениленфталата) было проведено фракционирование на шесть относительно больших по весу фракций. В таблице представлены данные по температурам начала размягчения $T_{нр}$ фракций полимера, а также результаты определения прочности σ и относительного удлинения при разрыве ε неориентированных пленок. Из приведенных в таблице данных видно, что полимер проявляет способность к образованию пленки при $M > 2 \cdot 10^4$, и прочность перестает зависеть от молекулярной массы при $\bar{M}_w \geq 3,2 \cdot 10^4$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Салазкин С. Н., Рафиков С. Р., Толстиков Г. А., Золотухин М. Г. М., 1980. – Деп. в ВИНТИ, № 4310-80. // РЖХим. 1981. № 1. С. 414.
2. Салазкин С. Н., Рафиков С. Р., Толстиков Г. А., Золотухин М. Г. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 2. С. 355.
3. Рафиков С. Р., Толстиков Г. А., Салазкин С. Н., Золотухин М. Г. А. с. 704114 СССР // Б. И. 1981. № 27. С. 279.
4. Рафиков С. Р., Толстиков Г. А., Салазкин С. Н., Золотухин М. Г. А. с. 734989 СССР // Б. И. 1981. № 20. С. 259.
5. Ковардаков В. А., Никифорова Г. И., Капина А. П., Панасенко А. А., Салазкин С. Н., Рафиков С. Р. М., 1983. – Деп. в ВИНТИ, № 2773-83. // РЖХим. 1983. № 17. С. 157.
6. Кавардаков В. А., Золотухин М. Г., Салазкин С. Н., Рафиков С. Р. М., 1984. – Деп. в ВИНТИ, № 5606-83. // РЖХим. 1984. № 1. С. 307.
7. Zolotukhin M. G., Panasenko L. M., Salazkin S. N., Rafikov S. R. // Makromolekul. Chem. 1985. V. 186. № 8. S. 1747.
8. Золотухин М. Г., Ковардаков В. А., Салазкин С. Н., Рафиков С. Р. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1212.
9. Тимофеева Г. И., Дубровина Л. В., Коршак В. В., Павлова С. А. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 11. С. 2008.
10. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М., 1958.
11. Hearst J. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 6. P. 1506.
12. Pavlova S. A., Timofeeva G. I., Ronova I. A., Pancratova L. A. // J. Polymer Sci. A-2. 1980. V. 18. № 1. P. 1.
13. Zimm B. H., Kilb R. W. // J. Polymer Sci. 1959. V. 37. № 131. P. 19.

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР

Поступила в редакцию
3.II.1986

Институт химии Башкирского
филиала АН СССР

MOLECULAR MASS CHARACTERISTICS OF POLY (DIPHENYLENE PHTHALIDE)

Salazkin S. N., Zolotukhin M. G., Kovardakov V. A., Rafikov S. R.,
Dubrovina L. V., Gladkova Ye. A., Pavlova S.-S. A.

Summary

Molecular mass characteristics of poly(diphenylene phthalide) synthesized by polycondensation of *p*-(3-chloro-3-phthalidyl)diphenyl have been studied. M_w and M_n of fractions were determined from studies of solutions properties and by spectral method on the end groups. The constants of the Mark-Kuhn-Hawink equation were found for the good solvent (tetrachlorethane) and θ -conditions. The equilibrium rigidity of macromolecules was evaluated, the value of the Kuhn segment was shown to be equal to 24 Å. The results obtained point out the absence of appreciable branching in the polymer under study. For preparation of strong films the polymer having $M_w > 3 \cdot 10^4$ was shown to be necessary.