

УДК 541.64:532.77

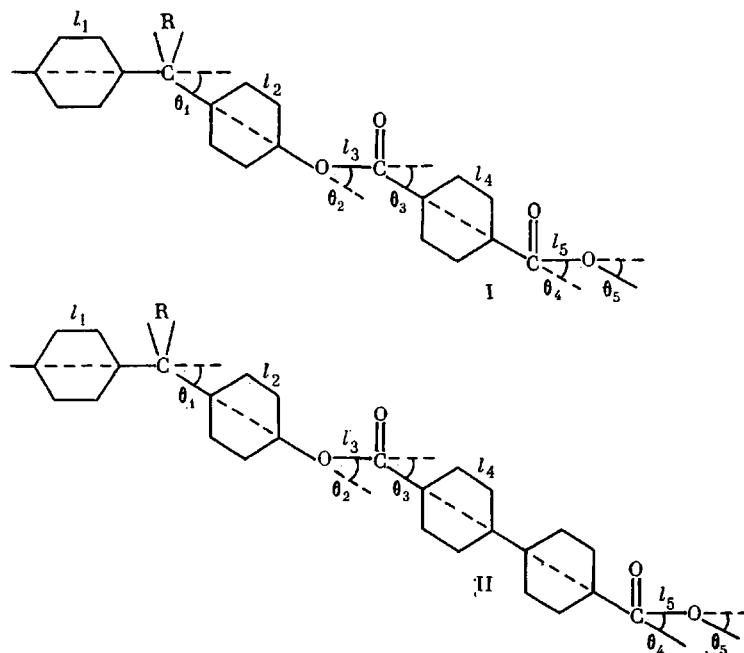
**О РАСТВОРИМОСТИ ПОЛИАРИЛАТОВ НА ОСНОВЕ
ФЕНОЛФТАЛЕИНА И ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

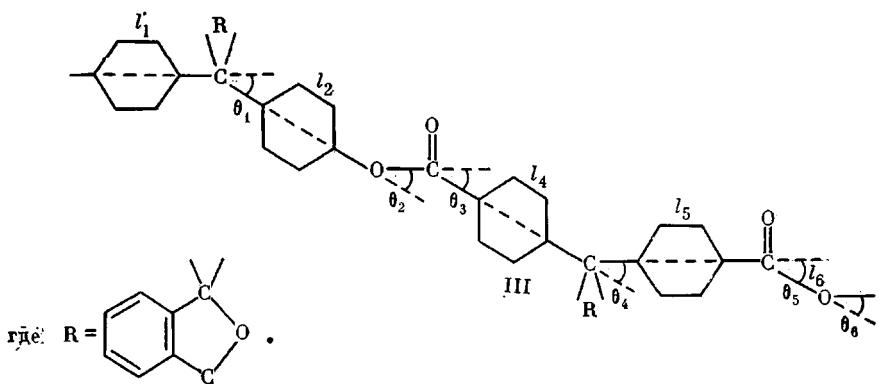
Павлова С.-С. А., Дубровина Л. В., Ронова И. А., Кобак Н. Ю.

Показано, что растворение полиарилатов на основе фенолфталеина и дикарбоновых кислот в ДХ и ТГФ протекает экзотермически, сопровождается ориентацией молекулы растворителя около молекул полимера и зависит от строения мономерного звена полимера и координационных свойств (донарного числа) растворителя. Сопоставлены теоретические значения конформационных параметров (полученных методом машинного эксперимента) и экспериментальные величины сегментов Куна.

Процесс растворения сопровождается разрушением структуры полимера, растворителя и возникновением новой структуры раствора [1]. В последнее время этому вопросу уделяется большое внимание. Структуру концентрированных растворов полимеров изучали в работах [2–4]. В данной работе при исследовании свойств разбавленных растворов полиарилатов рассматривали два фактора: конформации макромолекул в растворе и ориентационный порядок сольватирующих их молекул растворителя, о котором судили по термодинамическим параметрам раствора.

На конформацию макромолекул в растворе большое влияние оказывает равновесная жесткость цепи полимера. В данном исследовании попытались проследить, каким образом изменение строения только кислотной компоненты элементарного звена макромолекулы полиарилата скажется на равновесной жесткости его цепи, а следовательно, и на конформации макромолекулы в растворе и на структуре самого раствора. Исследовали полиарилаты следующего строения:





Полиарилаты синтезировали методом высокотемпературной поликонденсации в среде высококипящего растворителя (α -хлорнафталина) при 220° и продолжительности синтеза 12 ч по методике работы [5]. Фракционирование полимеров на 12–15 фракций проводили методом распределения между двумя несмешивающимися жидкостями, в качестве растворителя использовали смесь тетрахлорэтан (ТХЭ) : фенол в соотношении 3 : 1 по весу, осадитель – *n*-гептан.

ММ фракций и вторые вириальные коэффициенты A_2 растворов измеряли методом светорассеяния на фотогениодиффузометре «Fica». Растворы очищали фильтрованием через систему фильтров 3 и 4. Перед измерением интенсивностей светорассеяния кюветы с растворами термостатировали в течение 1 ч в термостате при температуре измерения. Точность термостатирования $\pm 0,1^\circ$. Инкремент показателя преломления растворов определяли на рефрактометре типа «Пульфриха», снабженном дифференциальной кюветой.

Растворители очищали по известным методикам [6], чистоту растворителей контролировали по показателю преломления.

Ранее нами было найдено [7], что для полимера I θ -растворителем служит ТГФ ($\theta=22^\circ$). Предварительные опыты по температурному осаждению полимеров из раствора показали, что ТГФ можно использовать в качестве θ -растворителя и для полимера II. Оказалось, что при повышении температуры $>20^\circ$ растворы становились мутными, поэтому θ -температуру искали в температурном диапазоне $<20^\circ$. Полимер III в ТГФ не растворился. При комнатной температуре этот полимер хорошо растворился в ДХ, а при повышении температуры $>45^\circ$ полимер выпадал в осадок, что свидетельствовало о наличии НКТС. θ -температуры для всех полимеров находили экстраполяцией температурных зависимостей A_2 к 0, используя растворы нефракционированных образцов и фракций.

Температурные зависимости удельных парциальных объемов полимеров в θ -растворителях определяли по методике работы [8].

Характеристические вязкости растворов исходных полимеров и их фракций определяли при помощи капиллярного вискозиметра с «висячим» уровнем в ТХЭ при $25 \pm 0,1^\circ$ и в θ -условиях.

Характеристики исследованных образцов и результаты определения θ -условий даны в табл. 1.

Анализ данных по изменению A_2 с температурой (рис. 1) свидетельствует о том, что для всех исследованных полимеров характерно ухудшение растворимости с повышением температуры, что подтверждает наличие НКТС. Как известно, НКТС наблюдается в системах с сильными межмолекулярными взаимодействиями, которые могут быть обусловлены различными причинами, в частности возникновением в растворах донорно-акцепторных связей между макромолекулами полимера и молекулами

Таблица 1

Характеристика исследованных полимеров

Поли- мер	$M_w \cdot 10^{-3}$	$[\eta]_{\text{TXЭ}}^{25^\circ}$, дл/г	θ°	$[\eta]_\theta$, дл/г	α	$K \cdot 10^4$	α	$K \cdot 10^4$	$M \cdot 10^{-3}$
					θ-условия	TXЭ, 25°			
I	37	0,800	22	0,595	0,55	20,9	0,65	8,57	10–90
II	27	0,735	15	0,620	0,61	14,2	0,75	2,75	9–50
III	30	0,510	30	0,340 *	0,5	23,7	0,67	5,23	6–70

* Определяли в ДХ.

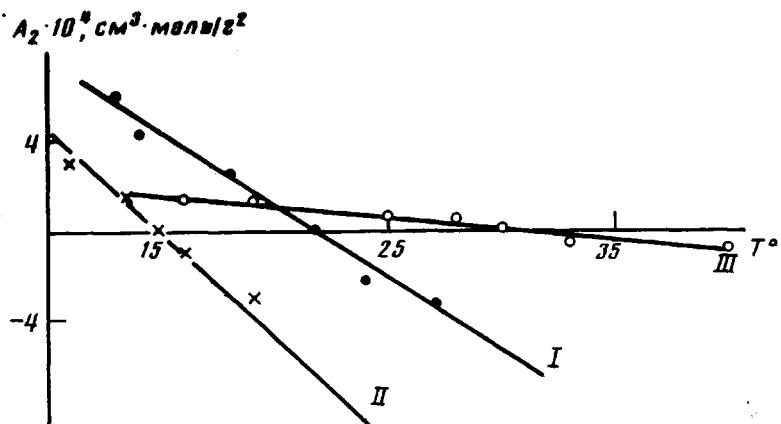


Рис. 1. Температурные зависимости A_2 для полиарилатов I–III

растворителя [1]. При растворении полимеров I и II в ТГФ возможны такого рода взаимодействия между положительно заряженным атомом углерода карбонильной группы и неподеленными p -электронными парами атома кислорода в ТГФ. Растворение полиарилата III в ДХ может быть обусловлено донорно-акцепторными взаимодействиями между p -электронами бензольных колец полимера и свободными $3d$ -орбиталями атома хлора растворителя. Полимеры I и II в ДХ также растворимы, однако с повышением температуры их растворимость улучшалась, о чем свидетельствовали данные по температурным зависимостям A_2 : для полимера I значения A_2 изменились от $-2 \cdot 10^{-4}$ см 3 ·моль/г 2 до $1 \cdot 10^{-4}$ см 3 ·моль/г 2 в температурном диапазоне 20–35°, для полимера II от $-10 \cdot 10^{-4}$ см 3 ·моль/г 2 до $2 \cdot 10^{-4}$ см 3 ·моль/г 2 в интервале температур 25–55°.

Таким образом, полученные результаты показали, что изменение строения элементарного звена полимера влияет на процесс растворения, а следовательно, должно отразиться и на термодинамических параметрах растворов. Воспользовавшись температурной зависимостью второго вироильного коэффициента A_2 , оценили энтропийный и энтальпийный вклады в энергию взаимодействия полимер – растворитель. Согласно Флори [9], при температурах, близких к θ , справедлива следующая зависимость:

$$A_2 = \frac{\bar{v}_2^2}{v_1} \psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T} \right) = \frac{\bar{v}_2^2}{v_1} (\psi_1 - k_1),$$

где ψ_1 и k_1 соответствуют энтропийному и энтальпийному вкладу в энергию взаимодействия полимер – растворитель; \bar{v}_2 – удельный парциальный объем полимера в растворе; v_1 – мольный объем растворителя.

На рис. 2 представлены температурные зависимости параметров ψ_1 , k_1 и разности $\psi_1 - k_1$. Полученные данные показали, что процесс растворения всех трех полимеров протекает экзотермически ($k_1 < 0$) и сопровождается возникновением ориентации молекул растворителя около молекул полимера ($\psi_1 < 0$). Нужно учесть, что донорно-акцепторные связи указанного выше типа не относятся к числу слабых. В области, близкой к θ -температуре, наблюдается разброс экспериментальных значений ψ_1 и k_1 как для нефракционированных образцов I и II (рис. 2), так и для фракций. Для всех трех систем характерно уменьшение разности ($\psi_1 - k_1$) с ростом температуры, что отражает ухудшение термодинамического качества растворителя при нагревании. На рис. 2, а, б обращает на себя внимание следующий факт: в области температур ниже θ значения ψ_1 и k_1 для всех систем остаются практически постоянными, причем для полимера III это постоянство сохраняется во всей исследованной температурной области.

Малые по величине значения параметров ψ_1 и k_1 для полимера III, по-видимому, связаны с тем, что ДХ образует слабые комплексы с полимером, поскольку его донорное число DN_{SbCl_5} равно 0,1, в отличие от ТГФ,

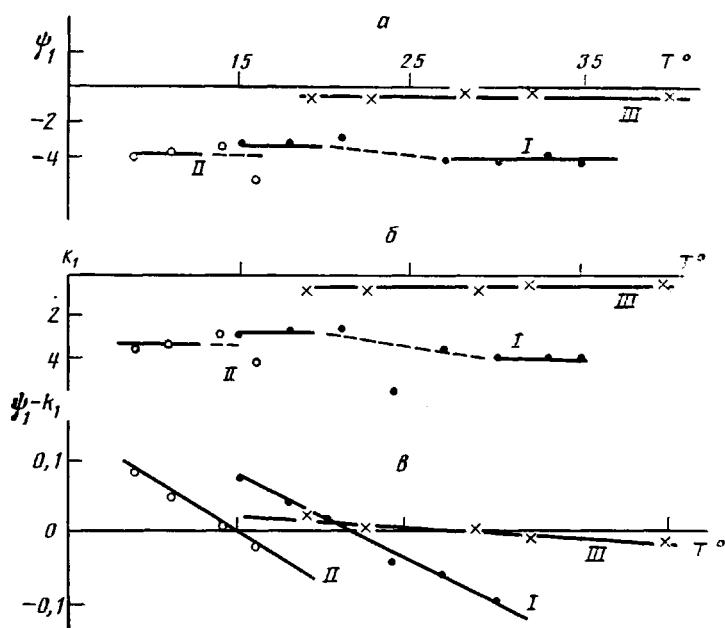


Рис. 2. Температурные зависимости термодинамических параметров ψ_1 (а), k_1 (б), $\psi_1 - k_1$ (в) для полиарилатов I–III

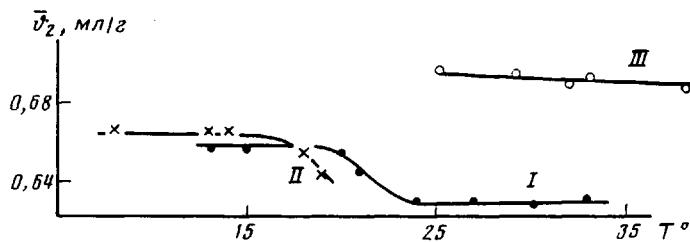


Рис. 3. Температурные зависимости \bar{v}_2 полиарилатов I–III в растворах ТГФ (I, II) и ДХ (III)

у которого $DN_{\text{subcl}}=20$ [10]. Это подтверждается данными по температурному изменению удельных парциальных объемов полимеров в растворах (рис. 3). Значения \bar{v}_2 для систем в ТГФ при температурах ниже θ близки и остаются практически постоянными, в области θ -температуры происходит заметное уменьшение значений \bar{v}_2 . Для полимера III в ДХ значения \bar{v}_2 значительно выше, и заметных изменений во всем температурном диапазоне точно так же, как для энтропийного и энタルпийного параметров, не наблюдается. Таким образом, результаты измерения температурной зависимости \bar{v}_2 показали, что в растворителе, который образует слабые донорно-акцепторные связи с полимером, макромолекулярный клубок имеет более рыхлую упаковку.

Следующей задачей нашего исследования было выяснение влияния изменения строения элементарного звена полимера на конформации макромолекул в растворе. Вначале методом машинного эксперимента на ЭВМ проведено моделирование макромолекулярного клубка методом Монте-Карло по программе, описанной в работе [11]. Структурные единицы полиарилатов моделированы на основании литературных данных о строении простейших молекул, близких по составу и строению к мономерным звеньям [12]. В табл. 2 приведены длины виртуальных связей l_i , углы между ними и указана возможность свободного вращения вокруг виртуальных связей, θ -угол дополнительный к углу между виртуальными связями. Вращение вокруг связи C–O запрещено, потому что эта связь считается полу-

Таблица 2

Геометрические параметры структурных единиц исследуемых полимеров

Полимер	$l_i, \text{ \AA}$	$\theta_i, \text{ град}$	Вращение вокруг виртуальных связей *
I-III	$l_1=5,67$	$\theta_1=64$	c
	$l_2=5,67$	$\theta_2=67$	c
	$l_3=1,34$	$\theta_3=66$	з
I	$l_4=5,74$	$\theta_4=66$	c
	$l_5=1,34$	$\theta_5=67$	з
II	$l_4=10,04$	$\theta_4=66$	c
	$l_5=1,34$	$\theta_5=67$	з
III	$l_4=5,81$	$\theta_4=64$	c
	$l_5=5,81$	$\theta_5=66$	c
	$l_6=1,84$	$\theta_6=67$	з

* c — свободное, з — запрещено.

Примечание. Первые три связи одинаковы во всех трех полимерах.

Таблица 3

Теоретические и экспериментальные конформационные параметры полимеров

Полимер	M_0	θ	$L_0, \text{ \AA}$	$A_{\text{св}}, \text{ \AA}$	$A_{\text{эксп}}, \text{ \AA}$	σ
I	448	64	17,52	25,7	30 (± 2)	1,09
	524	64	21,77	33,7	40 (± 2)	1,09
	640	64	22,51	19,2	23 (± 2)	1,09

торной, так как ее длина меньше суммы ковалентных радиусов углерода и кислорода.

Полученные в результате машинного эксперимента конформационные параметры приведены в табл. 3.

Анализ этих данных позволяет сделать следующие выводы относительно влияния химического строения звена на конформационные параметры при свободном вращении: увеличение угла между виртуальными связями, а также возрастание длины виртуальной связи приводят к увеличению равновесной жесткости цепи, напротив замена одной виртуальной связи l_4 на две (в полимере III) уменьшает жесткость.

Ранее нами было показано [7], что моделью для описания поведения макромолекул полимера I в ТГФ может служить гауссов клубок, образованный цепями конечной длины, и найдено экспериментальное значение сегмента Куна, равное 30 Å. При выборе модели для описания поведения макромолекул полимера II в ТГФ мы руководствовались теми же соображениями, что и в работе [7], поскольку так же, как и в работе [7], параметр a в уравнении Марка — Куна — Хаувинка в θ -условиях не равнялся 0,5 ($a=0,61$) и заметно влияние растворителя на гидродинамические параметры (например, на $[\eta]$). Мы также воспользовались моделью клубка, образованного цепями конечной длины. Была построена зависимость $M/[\eta]$ от \bar{M} и проведен расчет по уравнению [13]

$$\frac{M}{[\eta]} = \frac{b_1 \sqrt{\bar{M}}}{2,87 \cdot 10^{21}} + \frac{a_1}{2,87 \cdot 10^{21}},$$

$$\text{где } a_1 = 2,15 M_L^2 \left(\ln \frac{A}{d} \right) - 0,29^{1/2}, \quad b_1 = \left(\frac{M_L}{A} \right)^{1/2},$$

A — сегмент Куна, M_L — отношение ММ звена к его контурной длине, d — эффективный гидродинамический диаметр цепи.

Так как для полиарилата III в θ -условиях значение $a=0,5$, в данном случае нами была использована модель гауссова непроницаемого клубка и значения А рассчитаны по уравнению [13]

$$[\eta]_0 = \Phi_0 \left(\frac{\langle h_0 \rangle^2}{M} \right)^{3/2} M^{1/2},$$

где $\Phi_0 = 2,87 \cdot 10^{21}$.

Результаты, приведенные в табл. 3, полностью подтвердили выводы, сделанные на основе данных машинного эксперимента. А именно введение в кислотную компоненту элементарного звена макромолекулы дополнительной фенильной группы привело к некоторому увеличению значения сегмента Куна с 30 Å для полимера I до 40 Å для полимера II, что свидетельствует о нарастании равновесной жесткости цепи. Введение дополнительной фталидной группировки (полимер III) понизило жесткость цепи и уменьшило значение сегмента Куна до 23 Å. Кроме того, степени заторможенности $\sigma = \sqrt{A\bar{z}/\bar{A}t}$ этих полимеров близки по значению и невелики, т. е. в растворе осуществляется большой набор возможных конформаций.

Таким образом, изменение строения кислотной компоненты элементарного звена в незначительной степени сказалось на равновесной жесткости макромолекулярной цепи; более заметно влияние этого фактора на термодинамический процесс растворения, и следовательно, на структуру самого раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер А. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 659.
2. Goell K. D., Berry G. C. // J. Polymer Sci. Phys. Ed. 1977. V. 15. № 3. P. 555.
3. Тагер А. А., Древаль В. Е., Курбаналиев М., Луцкий М. С., Берковец Н. Б., Григорьевская И. М., Чарикова Т. А. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 9. С. 2044.
4. Курбаналиев М., Тагер А. А., Древаль В. Е. // Механика полимеров. 1968. № 2. С. 358.
5. Коршак В. В., Виноградова С. В., Салазкин С. Н. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 3. С. 339.
6. Вайбергер А., Проскуэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М., 1958.
7. Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Дубровина Л. В., Кобак Н. Ю., Гладкова Е. А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 12. № 7. С. 1458.
8. Сердюк И. Н., Эскин В. Е. // Вестн. ЛГУ. 1970. Вып. 2. № 10. С. 57.
9. Flory P. Principles of Polymer Chemistry. N. Y., 1953. P. 532.
10. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных средах. М., 1971. С. 165.
11. Pavlova S.-S. A., Timofeeva G. I., Pancratova L. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1980. V. 18. № 1. P. 1.
12. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М., 1971.
13. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М., 1978.

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

Поступила в редакцию
28.II 1987

ON SOLUBILITY OF POLYARYLATES ON THE BASIS OF PHENOLPHTHALEINE AND DICARBOXYLIC ACIDS

Pavlova S.-S. A., Dubrovina L. V., Ronova I. A., Kobak N. Yu.

Summary

Dissolution of polyarylates on the basis of phenolphthaleine and dicarboxylic acids in dichlorethane and THF is shown to proceed exothermally, to be accompanied by orientation of solvent molecules near polymer molecules and to depend on the structure of the repeating unit of a polymer and coordination number of a solvent. The calculated values of conformational parameters obtained by computer simulation are compared with experimental values of the Kuhn segment.