

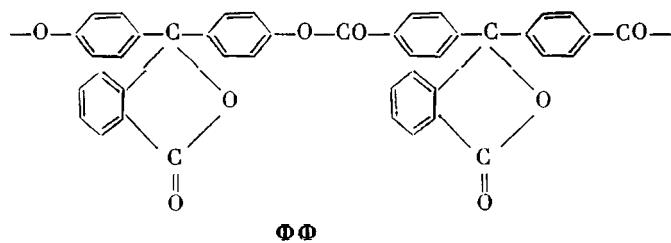
УДК 541.64:542.61

С.-С. А. Павлова, Н. Ю. Кобак, Л. В. Дубровина,  
Т. П. Брагина, С. Н. Салазкин

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ  
НА СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ  
ПОЛИАРИЛАТА**

Исследованы термодинамические и гидродинамические свойства растворов полиарилата в зависимости от природы  $\theta$ -растворителя. В качестве  $\theta$ -растворителей использованы ДХ и система ТГФ –  $H_2O$ . Показано, что природа растворителя влияет на термодинамические параметры растворов и не отражается на конформации макромолекулярной цепи.

Известно, что растворение представляет собой сложный процесс, сопровождающийся возникновением различного рода взаимодействий между функциональными группами полимера и молекулами растворителя. Это могут быть взаимодействия типа ван-дер-ваальсовых, образование донорно-акцепторных связей между имеющими различное электронное строение фрагментами молекул, а также образование водородных связей, которое можно рассматривать как частный случай донорно-акцепторного взаимодействия [1]. Такие процессы обусловливают структуру образующегося раствора, могут оказаться на гибкости макромолекулярной цепи [2], на механических свойствах пленок и волокон, получаемых из растворов [3]. Вклад этих взаимодействий может быть неодинаковым и зависеть от различных факторов: строения макромолекулярной цепи, природы растворителя, температуры и т. п. В настоящей работе проведено изучение влияния природы  $\theta$ -растворителя на термодинамические и гидродинамические свойства растворов полиарилата, имеющего следующее строение:



Выбранный для исследования полимер интересен тем, что в его составе имеются функциональные группы, способные к проявлению различных донорно-акцепторных взаимодействий. Так, сложноэфирная группа способна образовывать водородные связи и донорно-акцепторные комплексы, ароматическое кольцо –  $\pi$ -комpleксы. Кроме того, следовало ожидать проявление эффектов специфической сольватации полярных групп молекулами аprotонных растворителей.

Использовали растворители различного термодинамического качества: тетрахлорэтан (хороший растворитель для полиарилата ФФ), ДХ и система ТГФ –  $H_2O$  ( $\theta$ -растворители, в обезвоженном ТГФ полимер не растворяется). Использование смешанного растворителя основано на известном факте, когда добавление в растворитель малых добавок сополимера приводит к повышению растворимости полимера [4, 5]. Например, введение в ТГФ 2–5%  $H_2O$  улучшало растворимость поли-

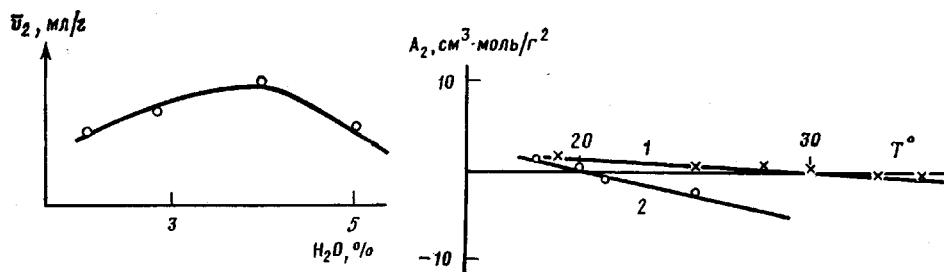


Рис. 1. Зависимость  $\bar{v}_2$  от содержания  $H_2O$  в ТГФ

Рис. 2. Температурная зависимость  $A_2$ , измеренного в растворе полимера ФФ в ДХ (1) и в смеси ТГФ- $H_2O$  (2)

эфиров метакриловой кислоты [6]. По мнению авторов, улучшение растворимости связано с избирательной сорбцией молекул  $H_2O$  макромолекулярной цепью. В связи с этим в нашей работе необходимо было оценить наличие или отсутствие явления сорбции. В качестве  $\theta$ -растворителей использовали органические соединения с различной способностью к образованию донорно-акцепторных связей: у ДХ донорное число  $DN_{SBCI_5}=0,1$ ; у ТГФ - 20 [7].

Полиарилат ФФ синтезировали методом высокотемпературной поликонденсации по методике работы [8]. Растворители тетрахлорэтан (ДХ) и ТГФ очищали по методикам работы [9]. ТГФ обрабатывали КОН в течение нескольких суток, сушили над металлическим Na и перегоняли в токе аргона. Содержание  $H_2O$  в ТГФ, определенное по методу К. Фишера [10], составляло 0,2%. Подготовку смешанного растворителя:  $H_2O$ -бидистиллят добавляли в ТГФ (по весу), смесь перемешивали 3 ч магнитной мешалкой, хранили под аргоном.

Оптимальное содержание  $H_2O$  в ТГФ определяли по изменению удельного парциального объема  $\bar{v}_2$ , измеренного дилатометрическим методом при 15° [11]. Использовали дилатометр с начальным объемом  $V_0=2,7351 \text{ см}^3$  и диаметром капилляра  $d=0,116 \text{ см}$ . Точность терmostатирования  $\pm 0,05^\circ$ . Погрешность при определении  $\bar{v}_2$  не превышала  $\pm 0,1\%$ . Как видно из рис. 1, максимальное значение  $\bar{v}_2$ , которое соответствует наилучшему растворению в данном растворителе, наблюдается при весовом соотношении ТГФ :  $H_2O=96 : 4$ .

ММ и вторые вириальные коэффициенты  $A_2$  определяли методом светорассеяния на фотогениодиффузометре фирмы «Fica» в диапазоне температур 10–35° и концентраций 0,1–0,5 г/100 мл растворителя. Растворы для светорассеяния очищали фильтрованием через систему фильтров 3 и 4. Перед измерением интенсивностей светорассеяния кюветы с растворами термостатировали в течение 1 ч при температуре измерения. Точность терmostатирования  $\pm 0,1^\circ$ . Инкремент показателя преломления растворов определяли на рефрактометре типа Пульфриха, снабженном дифференциальной кюветой:  $dn/dc=0,195$  (ДХ),  $dn/dc=0,243$  (ТГФ –  $H_2O$ ).

Значения ММ по данным светорассеяния в ДХ и в системе ТГХ –  $H_2O$  практически совпали (таблица). Как известно [12], измерения ММ по данным светорассеяния в смешанном растворителе обычно приводят к завышенным или заниженным величинам вследствие избирательной адсорбции одного из компонентов смешанного растворителя полимерной цепью. Истинное значение ММ можно получить в том случае, если избирательная адсорбция отсутствует. В нашем случае показатели преломления компонентов смешанного растворителя были различны по величине

$n_{TGF}^{25}$  1,4066,  $n_{H_2O}^{25}$  1,3340 [13]. По-видимому, из-за небольшого значения ММ избирательная адсорбция настолько незначительна, что заметно не влияет на экспериментальные результаты светорассеяния, в связи с чем диализ для оценки величины  $\lambda$ -коэффициента избирательной адсорбции не проводили.

Фракционирование полимера на 15 фракций осуществляли методом распределения между двумя несмешивающимися жидкостями; в качестве растворителя использовали смесь ТХ – фенол в соотношении 3 : 1 по весу, осадитель  $n$ -гептан.

Характеристические вязкости растворов исходного полимера и фракций определяли при помощи капиллярного вискозиметра с «висячим» уровнем в ТХ при  $25 \pm 0,1^\circ$  и в  $\theta$ -условиях.

#### Конформационные параметры полиарилата

Растворитель	$M_w \cdot 10^{-4}$	$\theta^\circ$	$A, \text{ \AA}$	$K \times 10^4$	$a$	$B \times 10^{27}$	$\chi$
ДХ	3,0	30	23	23,7	0,50	—	—
ТГФ- $H_2O$	3,4	20	21	20,6	0,50	—	—
ТХ	—	—	—	5,13	0,67	2	0,36–0,38

Анализ данных по изменению  $A_2$  (рис. 2) показал, что в ДХ и в системе ТГФ – H<sub>2</sub>O качество растворителя ухудшается с повышением температуры, что характерно для растворов с НКТС [1] и наблюдается для систем с сильными межмолекулярными взаимодействиями, которые могут быть обусловлены различными причинами. Одной из причин может являться возникновение в растворах донорно-акцепторных связей между макромолекулами полимера и молекулами растворителя. Как указывалось выше, химическое строение полимера ФФ характеризуется наличием большого количества бензольных колец в цепи полимера, поэтому в ДХ возможны донорно-акцепторные взаимодействия между π-электронами бензольных колец полимерной цепи и 3d-орбиталами атома Cl растворителя. В системе ТГФ – H<sub>2</sub>O, по-видимому, образуются более сложные комплексы между карбонильными группами макромолекулярной цепи, молекулами ТГФ и H<sub>2</sub>O.

Экспериментальные результаты показали, что в ДХ значения  $A_2$  выше, чем в системе ТГФ – H<sub>2</sub>O, равенство  $A_2=0$  выполняется соответственно при 30 и 20° (рис. 2). Это свидетельствует о том, что в исследуемом диапазоне температур полимер растворяется лучше в ДХ, чем в системе ТГФ – H<sub>2</sub>O. Термодинамическое качество ДХ как растворителя менялось слабо.

Интересно было выяснить изменение термодинамических параметров растворов от природы растворителя. Воспользовавшись зависимостью [14]

$$A_2 = \frac{\bar{v}_2^2}{V_1} \psi_1 \left( 1 - \frac{\theta}{T} \right) = \frac{\bar{v}_2^2}{V_1} (\psi_1 - k_1),$$

где  $\psi_1$  и  $k_1$  соответствуют энтропийному и энтальпийному вкладам в энергию взаимодействия полимер – растворитель,  $V_1$  – мольный объем растворителя, мы определили параметры  $\psi_1$  и  $k_1$ . На рис. 3 представлены температурные зависимости параметров  $\psi_1$  и  $k_1$ . Полученные данные показали, что процесс растворения ФФ в обоих растворителях экзотермичен ( $k_1 < 0$ ) и сопровождается ориентацией молекул растворителя вблизи молекул полимера ( $\psi_1 < 0$ ). Но абсолютные значения  $k_1$  и  $\psi_1$  в системе ТГФ – H<sub>2</sub>O выше, т. е. процесс растворения в системе ТГФ – H<sub>2</sub>O проходит с большим экзотермическим эффектом и структура образующегося раствора более упорядочена.

Дилатометрические данные по определению  $\bar{V}_2$  (рис. 4) показали, что в обоих θ-растворителях значения  $\bar{V}_2$  практически совпадают. Это свидетельствует о том, что в ДХ и в смеси ТГФ – H<sub>2</sub>O плотность упаковки макромолекул в растворе не меняется.

На основании экспериментальных данных по определению ММ и [η] фракций были определены параметры  $K$  и  $a$  в уравнении Мацка – Куна – Хаувинка в θ-растворителях ДХ в системе ТГФ – H<sub>2</sub>O и в хорошем растворителе – ТХ. Результаты представлены в таблице и на рис. 5. Параметр  $a$  в θ-условиях ( $A_2=0$ ) как в ДХ, так и в системе ТГФ – H<sub>2</sub>O оказался равным 0,5. Были соблюдены два условия идеальности раствора полимера, когда скомпенсированы межмолекулярные ( $A_2=0$ ) и внутримолекулярные ( $a=0,5$ ) взаимодействия [8]. Для смешанного растворителя ТГФ – H<sub>2</sub>O это является еще одним доказательством отсутствия избирательной адсорбции.

В связи с изложенным выше для расчета значений сегмента Куна мы воспользовались моделью гауссова непроницаемого клубка и расчет вели по уравнению [15]

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

где  $\Phi_0 = 2,87 \cdot 10^{24}$ .

Результаты расчета показали, что значения сегмента Куна в обоих θ-растворителях практически совпадают (таблица).

В ТХ, который, как указывалось выше, являлся для полимера ФФ хорошим растворителем, из вязкостных данных были рассчитаны значения  $B$  и  $Z$ , характеризующие исключенный объем макромолекулы и параметр

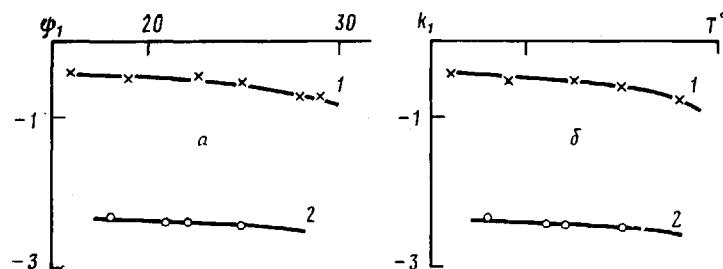


Рис. 3. Температурные зависимости термодинамических параметров  $\psi_1$  (а)  $k_1$  (б), измеренные в ДХ (1) и в смеси ТГФ –  $H_2O$  (2)

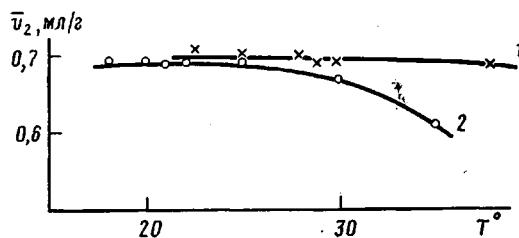


Рис. 4. Температурная зависимость  $\bar{v}_2$  в ДХ (1) и в смеси ТГФ –  $H_2O$  (2)

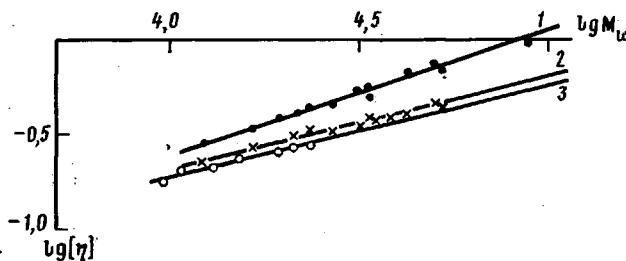


Рис. 5. Зависимость  $\lg [\eta]$  от  $\lg M_w$  для растворов полимеров ФФ в ТХЭ (1), ДХ при  $30^\circ$  (2) и в смеси ТГФ –  $H_2O$  (при  $20^\circ$ ) (3)

взаимодействия  $\chi$  (таблица). Значения  $\chi = 0,36 - 0,38$  подтвердили наше предположение о том, что ТХ является хорошим растворителем для полимера ФФ.

Таким образом, проведенное исследование показало, что при растворении полиарилата ФФ природа растворителя заметно сказывается на термодинамических параметрах растворов, а следовательно, и на структуре полимера, однако практически не влияет на конформацию макромолекул в растворе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 659.
2. Волчек Б. З., Згонник В. Н., Короткина О. З., Пуркина А. В., Эскин В. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 8. С. 564.
3. Матвеев Ю. И., Аскадский А. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1365.
4. Gargallo L., Radic D. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1982. B. 3. № 3. S. 409.
5. Radic D., Gargallo L. // Europ. Polymer J., 1982. V. 18. P. 151.
6. Gargallo L., Hamidi N., Katime L., Radic D. // Polymer Bull. 1985. № 5. С. 393.
7. Гутман В. // Химия координационных соединений в неводных средах. М., 1971. С. 165.
8. Коршак В. В., Виноградова С. В., Салазкин С. Н. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 3. С. 339.
9. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. // Органические растворители. М., 1958.
10. Skoog D. A., West D. N. // Fundamentos de Quimica Analitica 1970. P. 841.

11. Сердюк И. Н., Эскин В. Е. // Вестн. ЛГУ. Физика. Химия. 1970. № 10. С. 57.
12. Эскин В. Е. // Рассеяние света растворами полимеров. М., 1973. С. 193.
13. Huglin M. B. // Light Scattering From Polymer Solutions. L., 1972. P. 33.
14. Рафиков С. Р., Будгов В. П., Монаков Ю. Б. // Введение в физикохимию растворов полимеров. М., 1978. С. 68.
15. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. // Структура макромолекул в растворах. М., 1964. С. 125.

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

Поступила в редакцию  
3.02.88

S.-S. A. Pavlova, N. Yu. Kobak, L. V. Dubrovina, T. P. Bragina,  
S. N. Salazkin

**INFLUENCE OF THE SOLVENT NATURE ON PROPERTIES  
OF DILUTE SOLUTIONS OF POLYARYLATE**

**S u m m a r y**

Thermodynamic and hydrodynamic properties of polyarylate solutions have been studied depending on the  $\theta$ -solvent nature. As  $\theta$ -solvents dichlorethane and THF-water system were used. The solvent nature was shown to affect thermodynamic parameters of solutions and not to affect the conformation of the macromolecular chain.