

УДК 541.64:532.77:539.199

СТРОЕНИЕ ЗВЕНА, КОНФОРМАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ И СТРУКТУРА РАСТВОРОВ ПОЛИАРИЛАТОВ

© 1994 г. Н. Ю. Кобак, Л. В. Дубровина, С.-С. А. Павлова

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 11.03.93 г.

Изучены гидродинамические и термодинамические свойства растворов полиарилатов изомерного строения в дихлорэтане. Показано, что конформационные параметры макромолекул практически не зависят от изомерии звена. Величина энтропийного и энталпийного членов избыточного химического потенциала растворителя определяются строением элементарного звена, в частности положением в нем дифенилфталидной группировки. Растворы полиарилатов с дифенилфталидной группировкой в кислотной части звена менее упорядочены и имеют больший эндотермический эффект растворения, чем растворы в дихлорэтане.

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, растворы полигетероариленов – это сложные системы, структура и свойства которых определяются различными по природе конкурирующими взаимодействиями. Наиболее важными и наименее изученными являются межмолекулярные взаимодействия функциональных групп между собой [1]. В литературе практически нет сведений о влиянии местоположения функци-

ональных групп на конформационные параметры макромолекулы и структуру раствора. В настоящей работе процесс растворения полигетероариленов изучали на примере полиарилатов изомерного строения. Исследуемые полиарилаты отличались строением кислотной и фенольной компоненты, в частности, положением фталидной группировки в элементарном звене макромолекулы

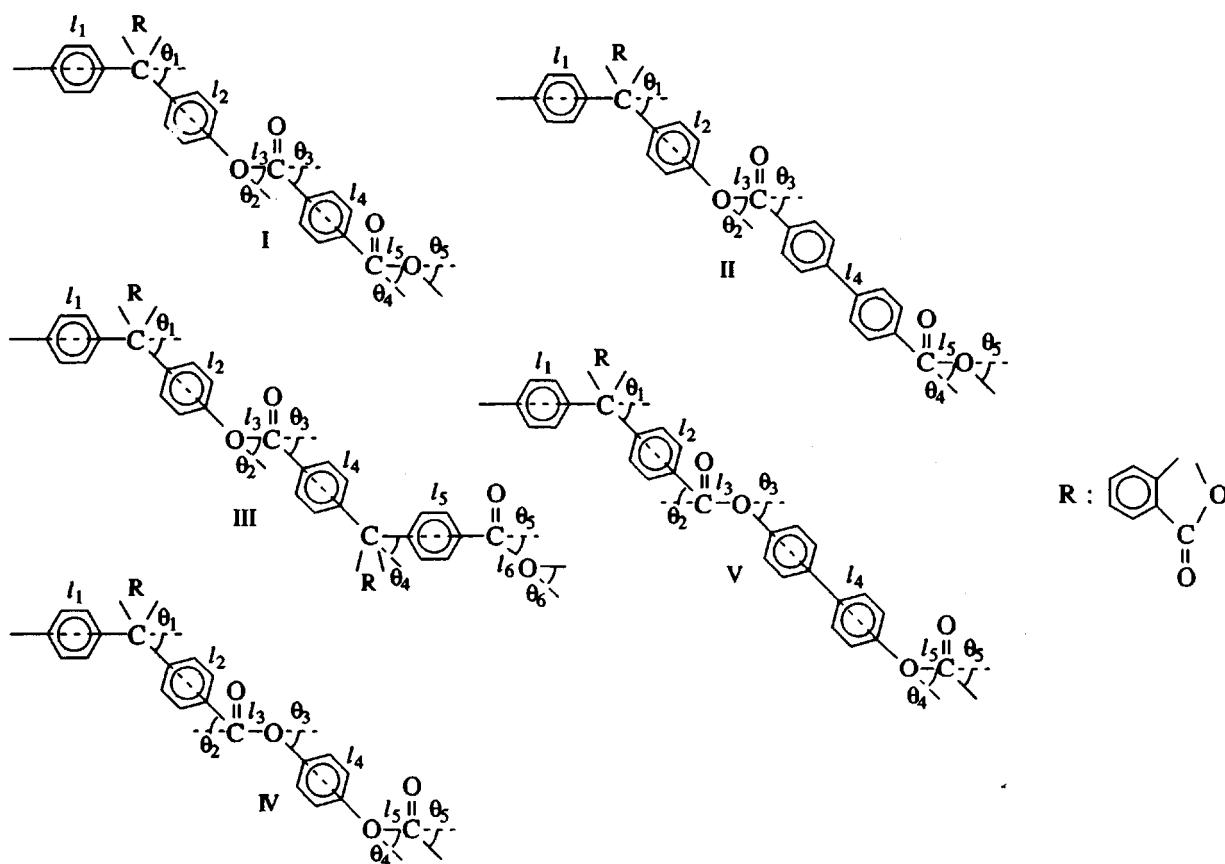


Таблица 1. Характеристика исследуемых образцов

Полимер	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	$[\eta]_{\text{THZ}}^{25}$, дл/г	dn/dc
I	3.7	0.800	0.206
II	2.7	0.735	0.224
III	3.0	0.510	0.195
IV	2.0	0.675	0.188
V	2.2	0.720	0.211

В работе [2] был проведен анализ растворимости полиарилатов с позиций критерия растворимости, предложенного Аскадским [3]. Результаты указали явную зависимость растворимости образцов в тетрагидрофуране ТГФ и системе ТГФ–Н₂O от строения звена. Так, в обезвоженном ТГФ растворялись лишь полиарилаты с фталидной группировкой в фенольной части звена – I и II. Введение в ТГФ небольших количеств воды в качестве сорасторовителя улучшало растворимость этих полиарилатов. Применение такого смешанного растворителя способствовало растворению полимеров с фталидной группировкой в кислотной части звена – III и IV. Для всех исследуемых растворов полимеров в обоих растворителях наблюдалась НКТС. Это может свидетельствовать о наличии специфических взаимодействий между компонентами раствора.

Однако в ТГФ и в системе ТГФ–Н₂O не для всех изучаемых образцов были найдены θ -температуры. Ранее нами было показано, что в ДХ полиарилаты II и III имеют θ -условия [4, 5]. На этом основании мы попытались использовать ДХ в качестве θ -растворителя. Предварительные результаты показали, что растворимость полиарилатов с одной фталидной группировкой (I, II, IV и V) с ростом температуры улучшалась, а с двумя (III) – ухудшалась. Таким образом, из приведенных данных видно, что незначительное изменение в строении звена существенным образом отражается на процессе растворения. Поэтому в настоящей работе мы попытались проследить влияние строения звена на конформационные параметры и структуру образующегося раствора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиарилаты синтезировали как в работе [6]. Растворитель ДХ очищали согласно методике [7]. Фракционирование образцов проводили методом распределения между двумя несмешивающимися жидкостями [8]. Характеристические вязкости фракций и нефракционированных образцов измеряли с помощью капиллярного вискозиметра с висячим уровнем. Температуру измерения поддерживали с точностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

Молекулярные массы исходных образцов и фракций, вторые виримальные коэффициенты

растворов A_2 измеряли методом рассеяния света на фотогониодиффузометре фирмы “Fica” при длине волны неполяризованного света $\lambda = 546$ нм. Калибровку прибора осуществляли по бензолу. Перед измерением интенсивностей рассеяния света при различных температурах необходимую температуру устанавливали в термостате прибора и поддерживали с точностью до $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Кюветы с растворами предварительно выдерживали в воздушном термостате при температуре измерения в течение 1 ч. θ -Температуру определяли интерполяцией к нулевому значению температурных зависимостей вторых виримальных коэффициентов для нескольких фракций.

Инкременты показателей преломления растворов dn/dc измеряли на рефрактометре с дифференциальной термостатируемой кюветой. Точность термостатирования $\pm 0.1^\circ\text{C}$; точность измерения ± 0.002 .

Удельные парциальные объемы полимеров в растворе определяли дилатометрическим методом [9]. Характеристика исследуемых образцов приведена в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде чем перейти к рассмотрению гидродинамических свойств растворов полимеров мы проанализировали влияние взаимодействий ближнего порядка на конформационные параметры макромолекул [10]. Как известно они являются следствием локальных взаимодействий между атомами и группами атомов, являющихся близкими соседями в макромолекулярной цепи и определяются геометрическими параметрами макромолекулы: длинами связей l_i , валентными углами θ_i , и потенциалом внутреннего вращения. С этой целью в настоящей работе для всех исследуемых образцов на ЭВМ проведено моделирование макромолекулярного клубка методом Монте-Карло по программе, описанной в работе [11]. Структурные единицы полиарилатов моделировали на основании данных о строении простейших молекул, близких по составу и строению к мономерным звеньям [12]. В табл. 2 приведены длина виртуальных связей l_i , углы между ними, указана возможность свободного вращения вокруг виртуальных связей, θ_i – угол дополнительный к углу между виртуальными связями. Анализ расчетных данных позволяет сделать следующие выводы относительно влияния строения звена на конформационные параметры при свободном вращении. Увеличение угла между виртуальными связями приводит к росту равновесной жесткости цепи, о чем свидетельствует увеличение значений A_{cb} (табл. 3). Напротив, замена одной виртуальной связи на две (полимер III) уменьшает жесткость цепи. Положение фталидной группировки в элементарном звене полимера мало сказывается на конформационных параметрах при

свободном вращении. Расчетные значения A_{cb} для изомерных пар полиарилатов I–IV и II–V практически совпадают.

Для описания поведения в растворе макромолекул полиарилатов был проведен выбор соответствующей модели. При этом мы руководствовались следующими рассуждениями. Как видно из табл. 4, для всех исследуемых образцов, кроме III, значение параметра a в уравнении Марка–Куна–Хаувинка превышало 0.5. Только для наиболее гибкоцепного и “толстого” ($M_L = M_0/l_0 = 28.4 \text{ \AA}$) образца полимера III $a_\theta = 0.5$ (табл. 3). Для этого полимера $A_{cb} = 19.2 \text{ \AA}$ и $A_{\text{эксп}} = 23 \text{ \AA}$. Расчет в данном случае проводили по уравнению

$$[\eta]_\theta = \Phi_0 (A/M_L)^{3/2} \sqrt{M}, \quad (1)$$

где $\Phi_0 = 2.87 \times 10^{21}$. В отношении указанного полимера можно сделать вывод о том, что в исследуемом интервале ММ макромолекула образует в θ -условиях гауссов непротекаемый клубок. Для остальных образцов эту модель использовать нельзя. Кроме того, как видно из табл. 4, для всех полимеров заметно влияние природы растворителя на значения $[\eta]$. Следовательно, для расчета конформационных параметров не подходит и модель коротких персистентных цепей, так как для такой модели характерно отсутствие зависимости гидродинамических параметров, в частности η от природы растворителя. Для описания поведения в растворе макромолекул полимеров I, II, IV и V была выбрана модель гауссовых клубков, образованных цепями конечной длины. Для расчета величин сегментов Куна и эффективных гидродинамических диаметров $d_{\text{эфф}}$ в θ -условиях использовали уравнение [13]

$$2.87 \times 10^{21} \frac{M}{[\eta]_\theta} = b_1 M^{1/2} + a_1, \quad (2)$$

где $a_1 = \frac{2.15 M_L}{A} \left(\ln \frac{A}{d_{\text{эфф}}} - 0.29 \right)$, $b_1 = \left(\frac{M_L}{A} \right)^{3/2}$, M_L – молекулярный вес на единицу контурной длины $\left(M_L = \frac{M_0}{l_0} \right)$.

Результаты расчета конформационных параметров (табл. 3) в принципе согласуются с данными машинного эксперимента. Именно введение дополнительной фенильной группы в кислотную (полимер II) или основную (полимер V) компоненту элементарного звена полимера привело к росту значений сегмента Куна в среднем на 12 \AA . Также сказалось положение фталидной группировки на жесткости макромолекулярной цепи. Полиарилаты, содержащие эту группировку в кислотной части элементарного звена, имели большие значения сегмента Куна. Однако следует отметить, что разница эта невелика.

Таблица 2. Геометрические параметры структурных единиц исследуемых полимеров

Полимер	$l_i, \text{\AA}$	$\theta_i, \text{град}$	Вращение вокруг виртуальных связей
I - III	$l_1 = 5.67$	$\theta_1 = 64$	Свободное
	$l_2 = 5.67$	$\theta_2 = 67$	»
	$l_3 = 1.34$	$\theta_3 = 66$	Запрещено
I	$l_4 = 5.74$	$\theta_4 = 66$	Свободное
	$l_5 = 1.34$	$\theta_5 = 67$	Запрещено
II	$l_4 = 10.04$	$\theta_4 = 66$	Свободное
	$l_5 = 1.34$	$\theta_5 = 67$	Запрещено
III	$l_4 = 5.81$	$\theta_4 = 64$	Свободное
	$l_5 = 5.81$	$\theta_5 = 66$	»
	$l_6 = 1.84$	$\theta_6 = 67$	Запрещено
IV - V	$l_4 = 5.81$	$\theta_4 = 64$	Свободное
	$l_2 = 5.81$	$\theta_2 = 66$	»
	$l_3 = 1.34$	$\theta_3 = 67$	Запрещено
IV	$l_4 = 5.47$	$\theta_4 = 67$	Свободное
	$l_5 = 1.34$	$\theta_5 = 66$	Запрещено
V	$l_4 = 9.76$	$\theta_4 = 67$	Свободное
	$l_5 = 1.34$	$\theta_5 = 66$	Запрещено

Таблица 3. Теоретические и экспериментальные конформационные параметры полимеров в θ -условиях

Полимер	M_0	$l_0, \text{\AA}$	$A_{cb}, \text{\AA}$	M_L	$A_{\text{эксп}}, \text{\AA}$	$d_{\text{эксп}}, \text{\AA}$
I	448	17.52	25.7	25.57	30	11
II	524	21.77	33.7	24.07	42	8
III	640	22.51	19.2	28.43	23	–
IV	448	17.52	24.5	25.57	34	12
V	524	21.77	31.7	24.07	46	9

Таблица 4. Параметры уравнения $[\eta] = K M^a$ для растворов полиарилатов в хорошем растворителе тетрахлорэтане (ТХЭ) и θ -растворителе (ДХ)

Полимер	$K \times 10^4$	a	$K \times 10^4$	a
	ТХЭ		ДХ	
I	8.57	0.65	9.48	0.61
II	2.75	0.75	7.69	0.66
III	5.23	0.75	23.70	0.50
IV	3.75	0.75	9.21	0.63
V	4.31	0.75	6.11	0.70

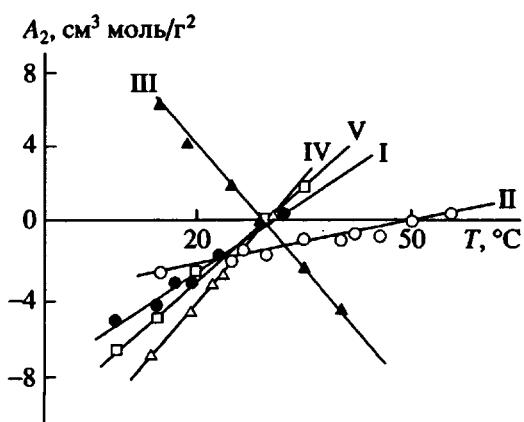


Рис. 1. Температурные зависимости A_2 растворов полимеров I - V в ДХ.

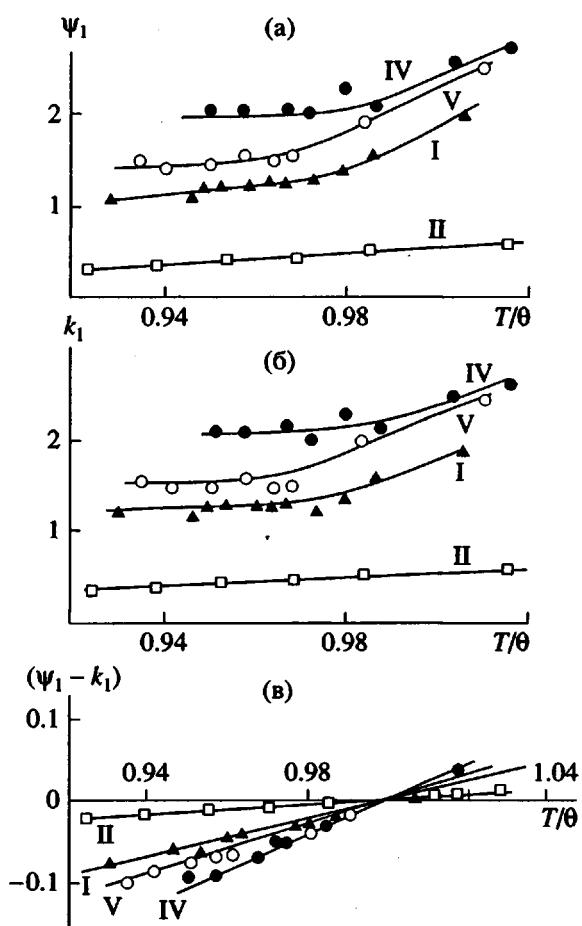


Рис. 2. Температурные зависимости термодинамических параметров ψ_1 (а), k_1 (б), $(\psi_1 - k_1)$ (в) полиакрилатов I, II, IV и V в ДХ.

Как известно, мерой термодинамического сродства полимера и растворителя является величина второго вириального коэффициента A_2 [14]. Анализ температурных зависимостей A_2 позволяет установить наличие ВКТС и НКТС. В работе

определяли температурные зависимости A_2 (рис. 1) для фракций полимеров I - V с $M \sim 2.0 \times 10^4$.

Для полимеров на основе дифенилфталид-дикарбоновой кислоты и гидрохинона(IV) или диоксидифенила(V) характерны более высокие значения A_2 , чем для их изомеров - полиарилатов на основе терефталевой и дифенилдикарбоновой кислот - I и II (рис. 1). В соответствии с этим меняется и термодинамическое качество ДХ как растворителя исследуемых полимеров. Характер зависимости $A_2 - T$ указывает на наличие ВКТС.

Как отмечено ранее [5], растворимость полиарилата с двумя дифенилфталидными группировками в элементарном звене ухудшалась с повышением температуры, что свидетельствовало о наличии НКТС в растворе. Данные рис. 1 подтверждают этот факт. Таким образом, введение дополнительной фталидной группировки в элементарное звено макромолекулы изменило сам характер процесса растворения: движущей силой процесса стали специфические взаимодействия в растворе [15].

Надежно оценить структуру раствора позволяют термодинамические параметры ψ_1 и k_1 , являющиеся соответственно энтропийной и энтальпийной составляющей избыточного химического потенциала растворителя $\Delta\mu_1^E$. Параметр k_1 связан с тепловыми эффектами растворения, ψ_1 характеризует влияние молекул полимера на упорядоченность молекул растворителя в растворе.

Знание температурных зависимостей A_2 позволило нам оценить параметры ψ_1 и k_1 исходя из соотношения

$$A_2 = \frac{\Delta\mu_1^E}{RTV_1c_2} = \frac{\bar{v}_2^2}{V_1} (\psi_1 - k_1) = \frac{\bar{v}_2^2}{V_1} \psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T}\right), \quad (3)$$

где c_2 - концентрация раствора, \bar{v}_2 - удельный парциальный объем полимера в растворе, T - температура измерения, V_1 - молярный объем растворителя.

Температурные зависимости ψ_1 и k_1 представлены на рис. 2а и 2б. Растворы полиарилатов с одной дифенилфталидной группировкой в звене имели положительные значения ψ_1 и k_1 . Величины температурных коэффициентов зависимостей $(\psi_1 - k_1) \sim T/\theta$ (рис. 2в) также были положительны. Все это характерно для растворов с ВКТС. Растворение при этом должно протекать с поглощением тепла ($k_1 > 0$) и сопровождаться разрывлением структуры растворителя молекулами полимера ($\psi_1 > 0$). Определяющую роль играет энтропийный фактор.

В системе полимер II-ДХ (рис. 2) наблюдались самые низкие значения термодинамических параметров растворов. При этом повышение температуры вело к слабому возрастанию значений ψ_1 и k_1 . Это может свидетельствовать о нарушении

упорядоченности системы и незначительном росте эндотермического эффекта растворения.

Для систем полимер I–ДХ, IV–ДХ и V–ДХ были получены не только более высокие значения термодинамических параметров, но и характер изменения их с температурой несколько отличался от системы II–ДХ. При $T/\theta < 0.96$ для систем наблюдался медленный рост значений Ψ_1 и k_1 . При $T/\theta \sim 0.96$ отмечалось резкое увеличение Ψ_1 и k_1 для системы полимер V–ДХ. При $T/\theta \sim 0.98$ такой же рост значений термодинамических параметров происходил в системах полимер I–ДХ и полимер IV–ДХ. Подобное явление может быть связано с изменением конформации макромолекулы при приближении к θ -температуре [16]. Нельзя также не учитывать ослабления ориентационных взаимодействий при повышении температуры, что может привести к разрыву донорно-акцепторных связей полимера с растворителем и отразиться на термодинамических параметрах растворов [17].

Следует также отметить, что величина термодинамических параметров растворов полиарилатов в ДХ зависит от положения фталидной группировки в элементарном звене полимера. Полиарилаты с фталидной группировкой в кислотной части элементарного звена (IV и V) имели более высокие значения Ψ_1 , что может свидетельствовать о меньшей упорядоченности растворов этих полимеров по сравнению с растворами в ДХ соответствующих изомерных пар (I и II). В такой же последовательности меняются и значения энталпийного параметра k_1 , что, очевидно, является следствием эндотермического эффекта растворения.

Как указано ранее [5] для раствора полиарилата III в ДХ были получены отрицательные значения k_1 ; температурный коэффициент зависимости ($\Psi_1 - k_1$) был также отрицателен, что обычно наблюдается при специфической сольватации молекул растворенного вещества молекулами растворителя. Одновременно с этим отрицательные значения энтропийного фактора указывали на ориентацию молекул растворителя около молекул полимера, что характерно при специфических взаимодействиях в растворе.

Изучение термодинамических свойств растворов полиарилатов разного строения показало, что знак и величина энтропийного и энталпийного членов избыточного химического потенциала растворителя определяются в нашем случае изомерией элементарного звена полимера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, экспериментальные данные по светорассеянию и вязкости послужили надежной оценкой поведения макромолекул полиарилатов различного строения в растворе. Результаты исследования свидетельствуют о том, что малейшие изменения в строении звена отражаются на конформационных параметрах и структуре образующихся растворов полиарилатов.

Авторы выражают благодарность И.А. Роновой за проведение расчетов A_{cs} .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 659.
2. Kobak N.Y., Dubrovina L.V., Pavlova S.A., Askadsky A.A., Kazantseva V.V. // Macromolecules (in press).
3. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 1. С. 135.
4. Павлова С.А., Кобак Н.Ю., Дубровина Л.В., Брагина Т.П., Салаэкин С.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 9. С. 650.
5. Павлова С.А., Кобак Н.Ю., Дубровина Л.В., Брагина Т.П., Салаэкин С.Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 32. № 8. С. 1680.
6. Коршак В.В., Виноградова С.В., Салаэкин С.Н. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 3. С. 339.
7. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д., Тунс Э. // Органические растворители. М.: Иностр. лит., 1958.
8. Штеништейн А.И., Вырский Ю.П., Правикова Н.А., Альханов Т.П., Жданова К.И., Изюмников А.Л. Практическое руководство по определению молекулярных масс и молекулярно-весового распределения полимеров. М.: Химия, 1964. С. 29, 33, 63.
9. Сердюк И.Н., Эскин В.Е. // Вестн. ЛГУ. 1970. В. 2. № 10. С. 57.
10. Твердохлебова И.И. Конформация макромолекул. М.: Химия, 1981. С. 148.
11. Pavlova S.A., Timofeeva G.I., Pancratova L. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1980. V. 18. № 1. P. 1.
12. Флори П. // Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971.
13. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978.
14. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973.
15. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир, 1981. С. 29.
16. Huang Y., Qian R. // Polym. Commun. 1985. V. 26. № 8. P. 242.
17. Тагер А.А., Адамова Л.В., Серпинский В.В., Цилиноткина М.В. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 1. С. 203.

Chain Unit Structure, Conformation Parameters, and Solution Structure of Polyarylates

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

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia*

Abstract – Hydrodynamic and thermodynamic properties of solutions of isomeric polyarylates in dichloroethane have been studied. The conformation parameters of macromolecules are virtually independent of the chain isomerism. The entropy and enthalpy terms of the excess chemical potential of the solvent are determined by the chain unit structure, in particular, by the position of diphenylphthalide group. The solutions of polyarylates with diphenylphthalide group in the acidic part of the chain unit are less ordered and exhibit a large endothermal effect upon the dissolution, as compared to the dichloroethane solutions.