

УДК 541.64.532.5

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИТЕРФЕНИЛЕНФТАЛИДА

© 1995 г. Н. Н. Сигаева, М. Г. Золотухин, В. Г. Козлов, В. П. Володина,
Э. С. Филатова, Ю. Я. Сорокина, А. Е. Егоров, Ю. Б. Монаков

Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71

Поступила в редакцию 10.01.95 г.

Исследованы молекулярные и гидродинамические свойства нового термостойкого полимера – политефениленфталида. Получены константы уравнений Марка–Куна–Хаувинка, связывающие ММ полимера с $[\eta]$, коэффициентами седиментации и диффузии. Установлено, что в исследуемом диапазоне ММ макромолекулы политефениленфталида не содержат длинноцепных разветвлений. Отмечено ухудшение сродства полимера к растворителю при переходе от полидифениленфталида к политефениленфталиду. Полученные в работе значения невозмущенных размеров макромолекул позволяют отнести исследуемый полимер к гибкоцепным.

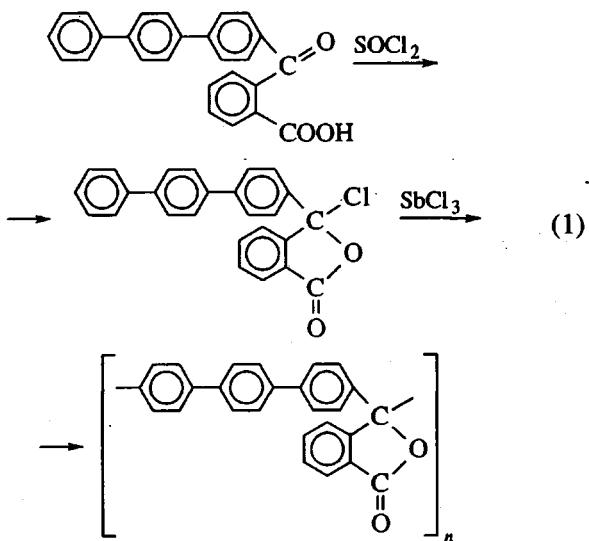
Политефениленфталид (ПТФФ) – новый полимер, относящийся к полиариленфталидам, ароматическим поликонденсационным полимерам. Этот тип полимеров отличается сочетанием высокой тепло- и термостойкости с хорошей растворимостью во многих органических растворителях, что упрощает условия переработки в изделия. Известен ряд исследований, посвященных синтезу полиариленфталидов [1 - 5]. Однако молекулярные и гидродинамические свойства этих полимеров изучены недостаточно. Только в работе [6] приведены данные о молекулярных свойствах и гидродинамических характеристиках полидифениленфталида. Вместе с тем необходимость проведения подобных исследований и для других представителей этого типа полимеров очевидна.

Полученный нами политефениленфталид отличается от описанного ранее [4] полидифениленфталида содержанием фениленовых звеньев в элементарном звене основной цепи.

Цель настоящей работы – определение молекулярных и гидродинамических характеристик политефениленфталида и нахождение констант уравнений, связывающих эти параметры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный мономер *n*-(3-хлор-3-фталидил)терфенил ($T_{пл} = 542 - 544$ К) получали обработкой 2-(4'-(терфенил)бензоил)бензойной кислоты избытком хлористого тионила. Поликонденсацию проводили в нитробензоле. В качестве катализатора использовали $SbCl_3$, предварительно осажденную возгонкой

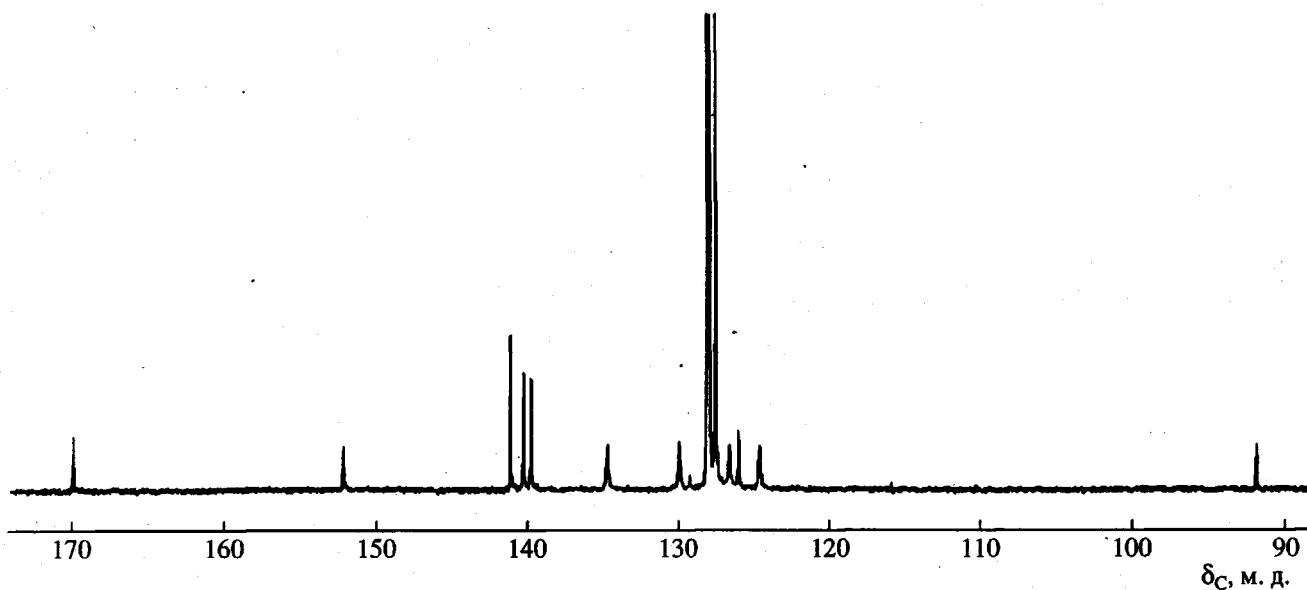


Методика проведения поликонденсации аналогична описанной в работе [4].

Строение полученных образцов ПТФФ оценивали методами элементного анализа, ИК- и ЯМР¹³С-спектроскопии. ИК-спектры снимали на приборе "Specord M-80", спектры ЯМР¹³С – на приборе "Bruker".

Фракционирование ПТФФ проводили методом дробного осаждения при 298 К [7]. В качестве растворителя использовали хлороформ, осадителя – этанол, содержащий 1% ионола.

Температуру текучести T_t определяли термомеханическим методом при постоянном нагружении (50 г/мм²); нагревание проводили со скоростью 2.5 град/мин. Температуру начала разложе-

Рис. 1. Спектры ЯМР¹³С ПТФФ.

ния $T_{n,p}$ находили, используя дериватограф $Q = 1500$.

Вязкость разбавленных растворов измеряли в вискозиметре Уббелоде при 298 К в хлороформе и тетрахлорэтане (ТХЭ).

С помощью аналитической ультрацентрифуги МОМ-3180 оценивали константы седиментации S_0 при 50000 об/мин, а методом Арчибальда при 20000 об/мин – абсолютные значения \bar{M}_w , согласно методике [8].

Коэффициент диффузии D_0 измеряли на интерференционном диффузометре Цветкова. D_0 рассчитывали по методу площадей и максимальных ординат [8].

Седиментационные измерения и определения коэффициента диффузии проводили, используя в качестве растворителя хлороформ.

Удельный парциальный объем \bar{v} определяли пикнометрически и рассчитывали по формуле [7]

$$\bar{v} = V \left[\frac{1}{m_0} - \frac{100}{P} \left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m} \right) \right], \quad (2)$$

где V – объем пикнометра, m – масса раствора в пикнометре, $P = 100(cV/m)$, c – концентрация раствора ($\text{г}/\text{см}^3$).

По формуле Сведберга сочетанием методов седиментации и диффузии рассчитывали также абсолютные значения \bar{M}_w [7]

$$\bar{M}_{SD} = \frac{S_0}{D_0} \frac{RT}{(1 - \rho \bar{v})} \quad (3)$$

Здесь ρ – плотность хлороформа ($1 - \rho \bar{v} = 0.0351$).

Методом ГПХ на хроматографе ХЖ-1302 определяли степень полидисперсности. Использовали четыре колонки, наполненные стирогелем фирмы "Waters" с размерами пор $350 - 7 \times 10^5 \text{ \AA}$. Элюент – хлороформ, скорость подачи 60 мл/ч. Систему колонок калибровали по ПС-стандартам с узким ММР ($\bar{M}_w/\bar{M}_n \leq 1.2$).

Проекцию длины элементарного звена на направление молекулярной цепи λ рассчитывали из экваториально-экваториальной конфигурации с учетом длины связей и валентных углов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно [4], полидифениленфталид (ПДФФ) представляет собой регулярный полимер со строго чередующимися звеньями с *пара*-замещением в дифениленовым фрагменте. Данные элементного анализа, ИК- и ЯМР¹³С-спектроскопии (рис. 1) показывают, что полученный нами ПТФФ является так же регулярным полимером с чередующимися звеньями с *пара*-замещением в терфениленовым фрагменте. Однако при сравнении их молекулярных характеристик видно, что \bar{M}_w -политетрафениленфталида почти в 3 раза больше, чем ПДФФ (таблица). Значительно отличаются и величины $[\eta]$, S_0 и D_0 этих полимеров. Оба полимера имеют мономодальное ММР с коэффициентом полидисперсности ≈ 2 .

Различие молекулярных и гидродинамических свойств ПДФФ и ПТФФ сопровождается различием их физических и термомеханических характеристик. Так, из таблицы видно, что $T_{n,p}$ ПТФФ несколько выше, чем ПДФФ, а T_t лежит выше

Молекулярные параметры, гидродинамические свойства растворов, тепло- и термостойкость ПТФФ и ПДФФ

Полимер	T_g , К	$T_{n.p.}$, К	[η], дл/г			$\bar{M}_w \times 10^{-3}$		S_0 , ед. Сvedberga	$D_0 \times 10^7$, см ² /с	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$
			хлороформ	ТХЭ	ЦГН	по Арчибальду	M_{SD}			
ПДФФ [6]	693	713	0.46	0.64	0.42	40	40	1.1*	1.7*	2.0
ПТФФ	>751	751	0.77	1.25	-	110	140	0.8	4.0	2.3

* Определяли в циклогексаноне (ЦГН).

$T_{n.p.}$, что не наблюдалось для ПДФФ. Политерфениленфталид отличается худшей растворимостью по сравнению с ПДФФ; так, ПТФФ только набухает в ДМФА, циклогексаноне, метилметиленхлориде и ДМСО, но не растворяется.

Для проведения дальнейших исследований образец ПТФФ был расфракционирован из раствора в хлороформе. Получено 13 фракций с узким ММР. Для большинства фракций степень полидисперсности ≤ 2 . Выход фракций составил 97.6%. Спектры ИК- и ЯМР¹³C-фракций полностью совпадали со спектрами исходного образца, что свидетельствовало об их идентичности по макроструктуре и строению.

Были определены молекулярные характеристики и гидродинамические параметры полученных фракций; оказалось, что $[\eta]$ в ТХЭ выше, чем значения $[\eta]$ в хлороформе (рис. 2). Показано удовлетворительное совпадение значений ММ, полученных методом Арчибальда и сочетанием методов диффузии и седиментации.

На основании логарифмических зависимостей $[\eta]$, S_0 и D_0 от ММ (рис. 2 и 3), линейных во всей области ММ, были рассчитаны константы в уравнениях типа Марка–Куна–Хаувинка:

$$\text{в хлороформе } [\eta] = 6.02 \times 10^{-3} M^{0.51}$$

$$S_0 = 6.0 \times 10^{-16} M^{0.51}$$

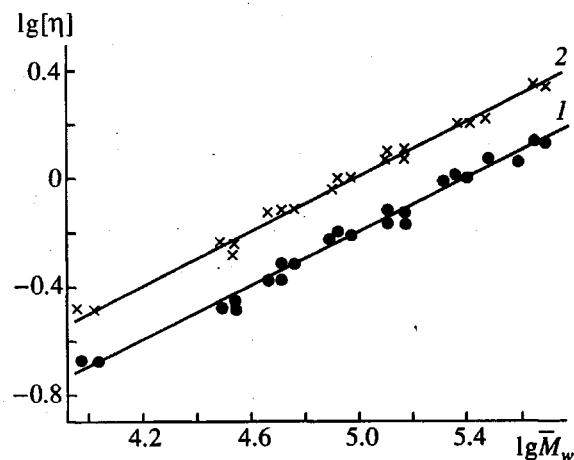


Рис. 2. Зависимость $lg[\eta]$ от $lg \bar{M}_w$ фракций ПТФФ в хлороформе (1) и тетрахлорэтане (2).

$$D_0 = 1.73 \times 10^{-4} M^{0.42},$$

$$\text{в тетрахлорэтане } [\eta] = 2.44 \times 10^{-3} M^{0.53}$$

Величины констант a и b отвечают условиям гидродинамического инварианта: $3b = a + 1$, что свидетельствует о гауссовом характере распределения плотности макромолекулярных клубков. Величина константы a в уравнении Марка–Куна–Хаувинка показывает, что ТХЭ более хороший растворитель для ПТФФ, чем хлороформ; последний является практически θ -растворителем. Для ПДФФ, по данным работы [6], ТХЭ также был лучшим растворителем, чем хлороформ и ЦГН. Для хлороформа величина $a = 0.60$, что указывало на хорошее качество растворителя; циклогексанон же, как было показано в работе [6], был близок θ -растворителю. Таким образом, изменение строения полимерной цепи при переходе от ПДФФ к ПТФФ приводит к ухудшению сродства полимера к растворителю.

На рис. 4 представлены логарифмические зависимости $[\eta]$ и коэффициентов диффузии фракций ПТФФ в хлороформе от констант седиментации. Видно, что данные зависимости линейны; это свидетельствует об отсутствии длинноцепочных разветвлений макромолекул ПТФФ в исследованном интервале ММ.

Для определения параметров жесткости и размеров макромолекул ПТФФ рассчитывали среднеквадратичные радиусы инерции $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ согласно работе [9]:

$$\langle R^2 \rangle^{1/2} = \frac{1}{6} \sqrt{\frac{[\eta] M}{\Phi}}, \quad (4)$$

где $\Phi = 2.2 \times 10^{21}$.

Параметры невозмущенных размеров макромолекул находили по формуле

$$\langle R_0^2 \rangle^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{6}} \sqrt{\frac{K_\theta^{2/3} M}{\Phi^{2/3}}} \quad (5)$$

Здесь K_θ – отрезок, отсекаемый на оси ординат прямой зависимости $[\eta]/\sqrt{M}$ от \sqrt{M} (рис. 5).

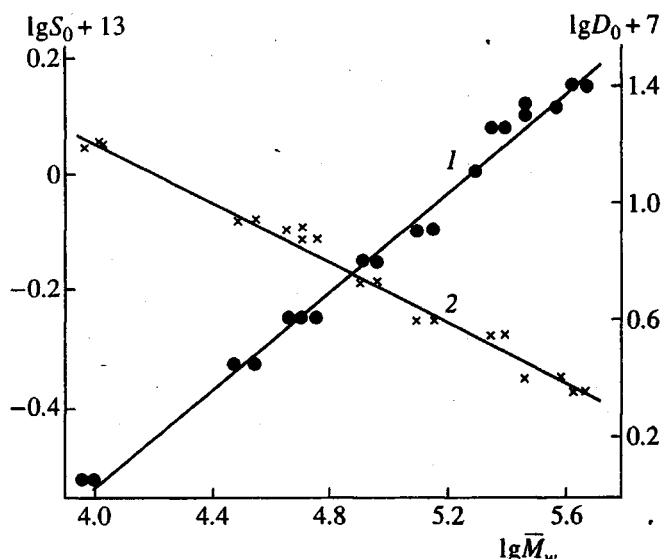


Рис. 3. Зависимость $\lg S_0$ (1) и $\lg D_0$ (2) от $\lg \bar{M}_w$ фракций ПТФФ в хлороформе.

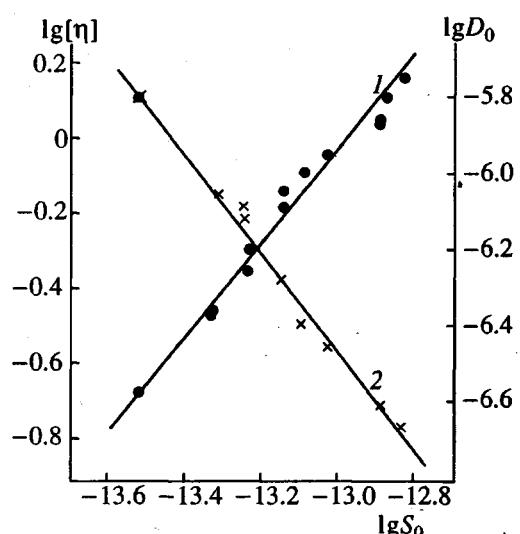


Рис. 4. Зависимость $\lg[\eta]$ и $\lg D_0$ от $\lg S_0$ для фракций ПТФФ в хлороформе.

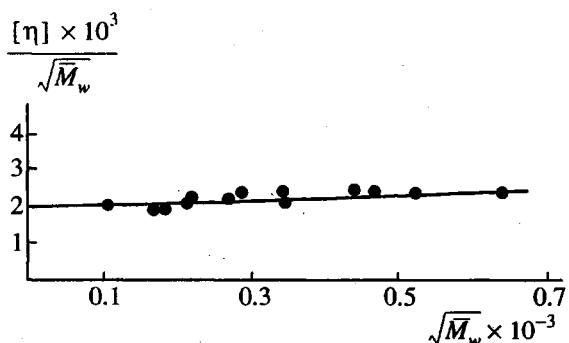


Рис. 5. Зависимость $[\eta]/\sqrt{\bar{M}_w}$ от $\sqrt{\bar{M}_w}$ для фракций ПТФФ в хлороформе.

Исходя из значений среднеквадратичных радиусов инерции ПТФФ в реальных и в θ -условиях, получены параметры набухания α :

$$\alpha = \langle R^2 \rangle^{1/2} / \langle R_\theta^2 \rangle^{1/2} \quad (6)$$

Значения параметров набухания для фракций ПТФФ практически не изменяются с ростом ММ. В хлороформе параметр набухания близок к единице ($\alpha = 1.03$). Это еще раз подтверждает, что хлороформ является практически θ -растворителем для ПТФФ. Величина $\alpha = 1.20$ в ТХЭ больше, чем в хлороформе, и характерна для хорошего растворителя.

Для расчета значений сегмента Куна A использовано уравнение [8]

$$A = \frac{M_0(K_\theta/\Phi)^{2/3}}{\lambda}, \quad (7)$$

где M_0 – ММ элементарного звена, λ – проекция длины элементарного звена на направление молекулярной цепи, равная 14.3×10^{-8} см. Длина сегмента Куна составила 24.2 \AA , что характерно для гибкоцепных полимеров. Расчет величины сегмента Куна с использованием уравнения Кирквуда–Райзмана [9] приводит к такому же значению – 23 \AA .

Таким образом, в результате проведенных исследований получены константы уравнений типа Марка–Куна–Хаувинка для ПТФФ, связывающие ММ полимера с его характеристической вязкостью, коэффициентами седиментации и диффузии. Показано, что введение третьего фениленового звена в полимерную цепь приводит к изменению не только термо- и теплостойкости, но и молекулярных и гидродинамических характеристик полимера. Установлено, что в исследованном диапазоне ММ макромолекулы ПТФФ не содержат длинноцепных разветвлений.

Оцененные значения невозмущенных размеров макромолекул ПТФФ и сегмента Куна позволяют отнести его к гибкоцепным полимерам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Салазкин С.Н., Рафиков С.Р., Толстиков Г.А., Золотухин М.Г. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 2. С. 355.
- Рафиков С.Р., Толстиков Г.А., Салазкин С.Н., Золотухин М.Г. А. с. 704114 СССР // Б. И. 1981. № 27. С. 279.
- Рафиков С.Р., Толстиков Г.А., Салазкин С.Н., Золотухин М.Г. А. с. 734989 СССР // Б. И. 1981. № 20. С. 259.
- Золотухин М.Г., Ковардаков В.А., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 27. № 6. С. 1212.

5. Салазкин С.Н., Рафиков С.Р., Толстиков Г.А., Золотухин М.Г. Деп. в ВИНИТИ. № 4310-80 // РЖХим. 1981. № 1. С. 414.
6. Козлов В.Г., Нефедьев К.В., Филатов Э.С., Корогодова Н.А., Шитиков А.В. Деп. в ВИНИТИ. № 7177-В 86 // РЖХим. 1987. № 5. С. 567.
7. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978.
8. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
9. Твердохлебова И.И. // Конформация макромолекул. М.: Химия, 1981.

Molecular and Hydrodynamic Characteristics of Poly(terphenylene phthalide)

N. N. Sigaeva, M. G. Zolotukhin, V. G. Kozlov, V. P. Volodina,
E. S. Filatova, Yu. Ya. Sorokina, A. E. Egorov, and Yu. B. Monakov

*Institute of Organic Chemistry, Ufimskii Research Center, Russian Adademy of Sciences
pr. Oktyabrya 71, Bashkotorstan, 450054 Russia*

Abstract – Molecular and hydrodynamic characteristics of poly(terphenylene phthalide), a new heat-resistant polymer, were studied. The constants of the Mark–Kuhn–Houwink equations relating the molecular mass of polymer to intrinsic viscosities and the sedimentation and diffusion coefficients were determined. It was established that the macromolecules of poly(terphenylene phthalide) exhibit no long-chain branching in the molecular mass range studied. The affinity of the polymer to solvent decreases upon going from poly(dirphenylene phthalide) to poly(terphenylene phthalide). According to the values of unperturbed dimensions of macromolecules, the new material is classified as a flexible-chain polymer.