

УДК 541.64:539.199

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОПОЛИЭФИРА НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И *n*-ОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ В ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

© 1995 г. Э. У. Уринов*, А. Н. Перфилов*, Б. А. Юльчибаев*, В. Г. Куличихин**

* Институт химии и физики полимеров Академии наук Узбекистана
700128 Ташкент, ул. А. Кодири, 7⁶

** Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 04.05.94 г.

Определены гидродинамические характеристики, молекулярно-массовые и конформационные параметры промышленного сополиэфира на основе ПЭТФ и *n*-оксисбензойной кислоты в трифторуксусной кислоте. Для расфракционированного по составу сополиэфира получены коэффициенты в уравнении Марка–Куна–Хаувинка в явлениях поступательного и вращательного трений. Показано, что конформационные параметры, определенные с учетом протекаемости макромолекул для разделенных по составу сополиэфиров, резко отличаются друг от друга. Длина сегмента Куна для сополиэфиров с содержанием звеньев *n*-октабензойной кислоты 64 и 44 мол. % составляет 40×10^{-8} и 21×10^{-8} см соответственно.

Гидродинамические и оптические свойства алкиленароматических ЖК-полиэфиров с различной длиной оксиалкиленового спейсера, а также возможность определения молекулярных характеристик данных систем изучены в работах [1 - 3]. Эти исследования описывают поведение химически однородных сополиэфиров регулярной структуры, синтезированных поликонденсацией в растворе. Однако в литературе крайне мало информации, посвященной подобным исследованиям на примере промышленных ЖК-полимеров, синтезируемых в расплаве. К сожалению, эти продукты либо нерастворимы, либо растворяются в крайне агрессивных средах. Полимеры зачастую имеют высокую степень композиционной неоднородности и загрязнены побочными продуктами, образующимися вследствие высокой температуры синтеза. Поскольку интерес к указанным полимерам велик, любые сведения об их молекулярно-массовых и конформационных параметрах будут очень полезны.

Объектом нашего исследования является промышленный алкиленароматический ЖК-сополиэфир на основе ПЭТФ и *n*-оксисбензойной кислоты (ОБК) состава 40 : 60 мол. % [4]. Как известно, этот сополиэфир отличается высокой степенью композиционной неоднородности, заключающейся в наличии наряду с основным продуктом Е побочной нежидкокристаллической фракции В, обогащенной блоками ПЭТФ [5, 6]; содержание этой фракции достигает 28%. Имеющиеся в

литературе сведения о гидродинамических характеристиках указанного сополиэфира были получены без учета вклада этой побочной фракции [7, 8].

В этой связи цель настоящей работы – исследование гидродинамических и конформационных характеристик сополиэфира ПЭТФ–ОБК с учетом его высокой композиционной неоднородности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликонденсацию проводили при 275°C в трехгорлом реакторе объемом 150 мл, помещенном в нагревательный термостат со сплавом Вуда. Температуру поддерживали с точностью $\pm 1.5^\circ\text{C}$. Реактор продували сухим азотом. Полученный продукт реакции очищали переосаждением из смеси трихлоруксусной кислоты с хлороформом в ацетон, сушили в вакууме до постоянной массы. Использовали промышленный ПЭТФ марки А (НПО “Химволокно”, Могилев) с $M_{Dn} = 4.2 \times 10^4$; остаточный катализатор – ацетат цинка (0.0065 %) и триацетат сурьмы (0.025 %). *n*-Ацетоксибензойную кислоту получали по методике [9].

Исходный сополиэфир ПЭТФ–ОБК с $[\eta] = 58 \text{ см}^3/\text{г}$ разделяли кипячением в хлороформе на растворимую и нерастворимую части. Растворимую часть В с $[\eta] = 37 \text{ см}^3/\text{г}$ фракционировали методом дробного растворения в системе хлороформ–ацетон, нерастворимую Е с $[\eta] = 67 \text{ см}^3/\text{г}$ – методом дробного осаждения из раствора трифторуксусной

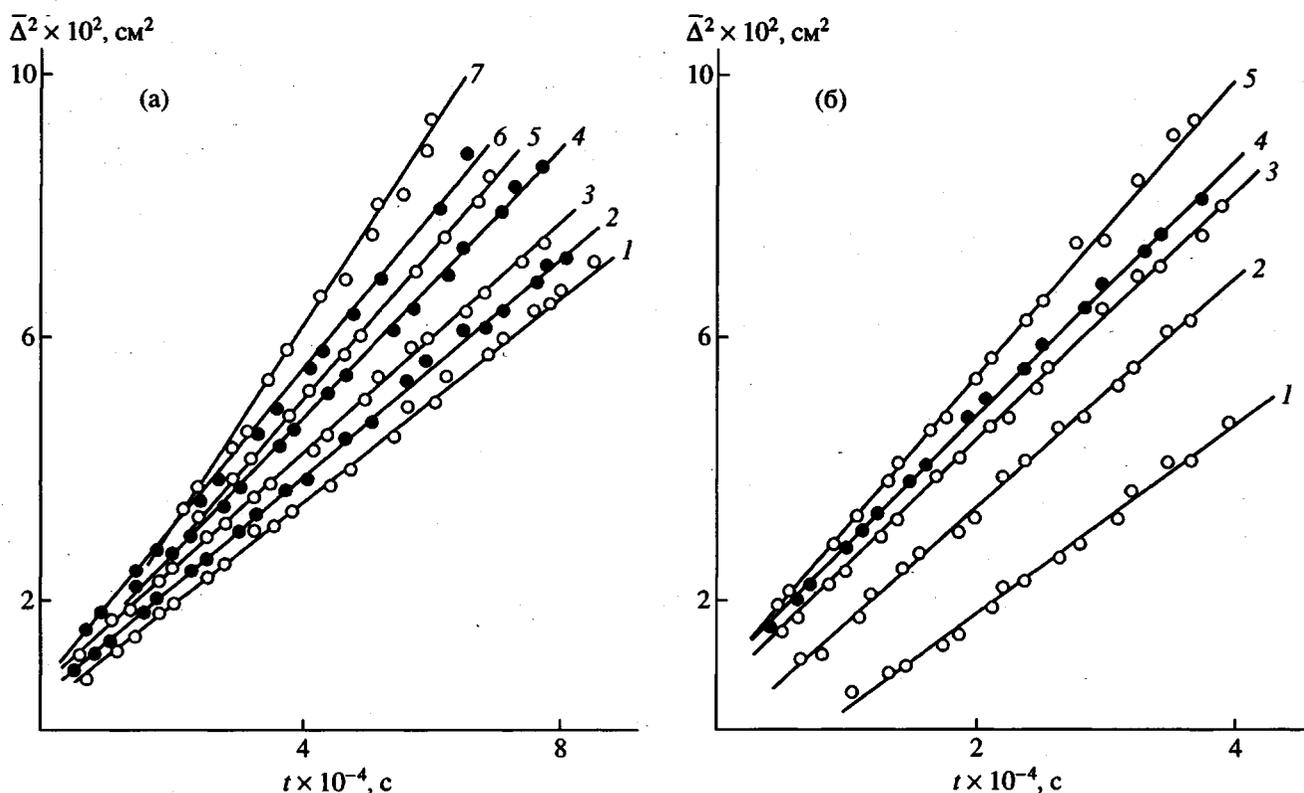


Рис. 1. Зависимость величины дисперсии диффузионной границы от времени для фракций частей Е (а) и В (б) в ТФУК. Номера прямых соответствуют номерам фракций.

кислоты (ТФУК) с хлороформом; осадителем служила смесь ацетона и спирта.

ПМР-спектры регистрировали на спектрометре XL-200 ("Varian", США) с рабочей частотой 200 МГц. Использовали импульсную методику регистрации спектров с последующим фурье-преобразованием сигнала свободной индукции (растворитель ТФУК). Данные о составах полученных фракций, определенные методом ПМР-спектроскопии, приведены в работе [10] и составляют в среднем ПЭТФ : ОБК = 55 : 45 мол. %

для части В и 36 : 64 мол. % для части Е. Молекулярные массы фракций определяли по данным поступательной диффузии и характеристической вязкости в ТФУК по уравнению $M_{D\eta} = (A_0 T / \eta_0)^3 ([\eta] D^3)^{-1}$ с использованием значения гидродинамического инварианта $A_0 = 3.6 \times 10^{-10}$ эрг/град моль^{1/3}. Коэффициенты диффузии определяли на поляризационном диффузиметре при 25°C в кювете с фторопластовым вкладышем толщиной 1 см по ходу луча при концентрации $c = 0.15 \times 10^{-2}$ г/см³. При таких значениях концентрации растворов образуются

Гидродинамические характеристики фракций ПЭТФ–ОБК в ТФУК

Фракция, №	$[\eta] \times 10^{-2}$, см ³ /г	$D \times 10^7$, см ² /с	dn/dc , см ³ /г	$M_{D\eta} \times 10^{-3}$	$[\eta] \times 10^{-2}$, см ³ /г	$D \times 10^7$, см ² /с	dn/dc , см ³ /г	$M_{D\eta} \times 10^{-3}$
часть Е					часть В			
1	0.90	4.15	0.34	45.6	0.37	7.63	0.29	17.8
2	0.71	5.07	0.28	31.7	0.33	8.90	0.25	13.0
3	0.68	5.20	0.29	30.7	0.30	9.23	0.26	12.4
4	0.65	5.41	0.34	28.5	0.29	9.62	0.28	11.3
5	0.63	5.50	0.31	28.0	0.27	10.6	0.28	9.1
6	0.51	6.40	0.36	21.9	—	—	—	—
7	0.40	8.00	0.30	14.3	—	—	—	—

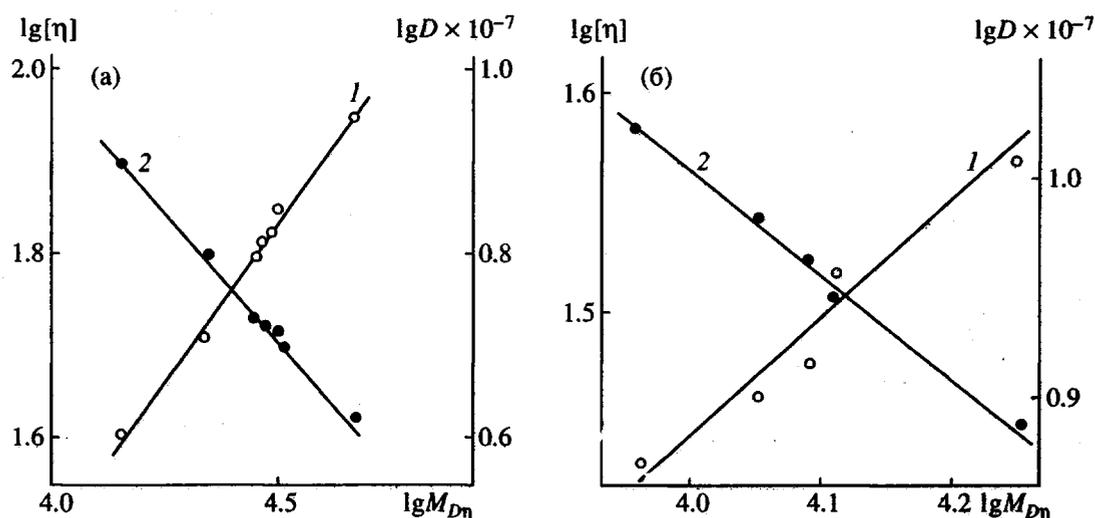


Рис. 2. Логарифмические зависимости $[\eta]$ (1) и D (2) от $M_{D\eta}$ для фракций частей Е (а) и В (6) в ТФУК.

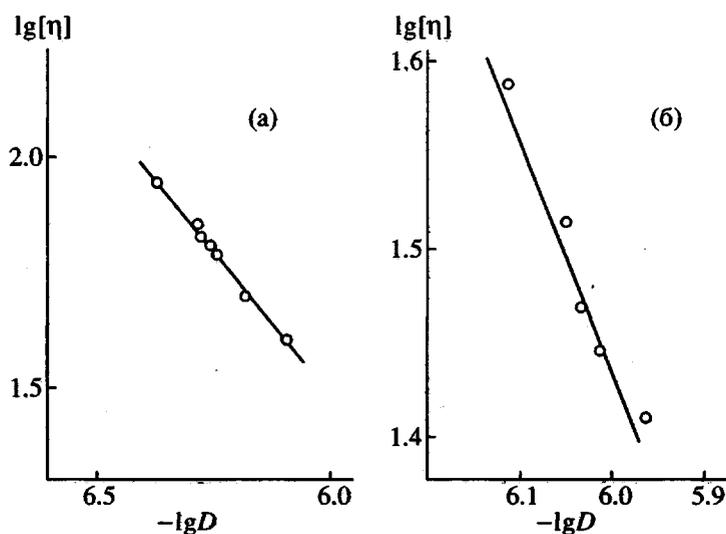


Рис. 3. Логарифмическая зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ от коэффициента диффузии D для фракций частей Е (а) и В (6) в ТФУК.

устойчивые границы между раствором и растворителем в кювете с искусственно создаваемой границей. Зависимости дисперсии Δ^2 от времени представлены на рис. 1. Инкременты показателя преломления dn/dc рассчитаны из площади под диффузионным кривыми (таблица). Вязкость растворов измеряли в вискозиметре Уббелоде в ТФУК.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице приведены гидродинамические характеристики и значения ММ фракций ПЭТФ-ОБК, на основании которых в двойном логарифмическом масштабе построены зависимости $[\eta]$, D от ММ фракций сополиэфира (рис. 2), которые

описываются следующими уравнениями Марка-Куна-Хаувинка, рассчитанными методом наименьших квадратов:

$$\text{часть Е } [\eta] = 2.71 \times 10^{-2} M^{0.76}, \text{ см}^3/\text{г}, \quad (1)$$

$$D = 2.17 \times 10^{-4} M^{-0.58}, \text{ см}^2/\text{с}; \quad (2)$$

$$\text{часть В } [\eta] = 15.9 \times 10^{-2} M^{0.56}, \text{ см}^3/\text{г}, \quad (3)$$

$$D = 4.0 \times 10^{-4} M^{-0.65}, \text{ см}^2/\text{с}. \quad (4)$$

Видно, что в зависимости от состава сополиэфира коэффициенты этих уравнений заметно различаются, свидетельствуя о разном гидродинамическом поведении их молекул.

Как было отмечено выше, в работе [7] приведены данные по изучению сополиэфира

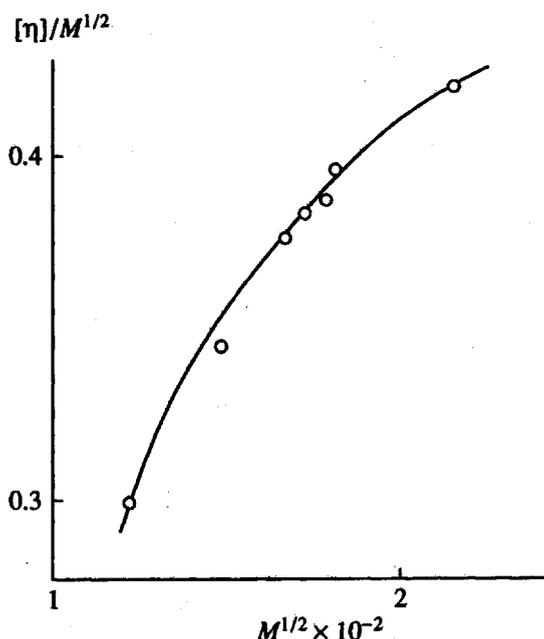


Рис. 4. Зависимость $[\eta]M^{-1/2}$ от $M^{1/2}$ для фракций части E в ТФУК.

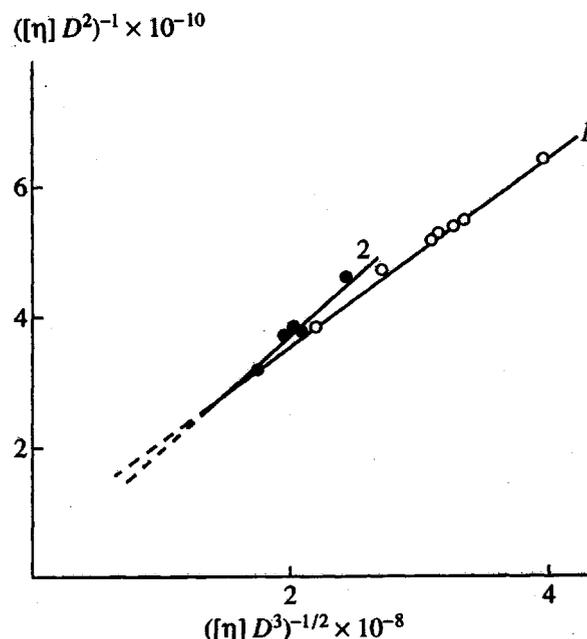


Рис. 5. Зависимость $([\eta]D^2)^{-1}$ от $([\eta]D^3)^{-1/2}$ для фракций частей E (1) и B (2) в ТФУК.

ПЭТФ-ОБК (60 мол. % ОБК) в смеси фенол-тетрахлорэтан. Молекулярные массы фракций определены парофазной осмометрией в гексафтор-изопропанол и мембранной осмометрией в смеси фенол-тетрахлорэтан при 65°C; на основании этих ММ с использованием результатов вискозиметрических измерений получены коэффициенты в уравнении Марка-Куна-Хаувинка: $[\eta] = 2.3 \times 10^{-2} M^{0.66}$. Но поскольку коэффициенты в уравнении получены для нерасфракционированного сополиэфира и с использованием различных по природе растворителей, сопоставление данных настоящей работы и работы [7] не представляется возможным.

Из приведенных выше уравнений (1) - (4) видно, что в обеих частях значения показателей степени превышают величину 0.5, что может быть связано с объемными эффектами или наличием протеканности макромолекул. Поэтому выбор гидродинамических теорий для определения конформационных параметров требует дополнительной информации. Для частей E и B температурный коэффициент вязкости $d \ln[\eta]/dT$ имеет положительные значения как в ТФУК, так и в схеме ТФУК-хлороформ и составляет $d \ln[\eta]/dT = 1/2 \times 10^{-2}$ и 1.5×10^{-2} для частей E и B соответственно, что характерно для гибкоцепных полимеров. Однако в литературе имеются данные о том, что для алкиленароматических макромолекул с подобной структурой повышенные значения показателей степени в уравнениях Марка-Куна-Хаувинка связаны главным образом с эффектом протекания [1]. На рис. 3 приведена логарифмическая

зависимость между $[\eta]$ и D для исследуемого сополиэфира. Как видно, такая зависимость для части E описывается значением наклона $C = 1.26$, а для части B эта величина близка к единице ($C = 1.06$). Значение $C > 1$ характерно для макромолекул со слабым гидродинамическим взаимодействием, т.е. наличием протеканности цепи [11, 12].

Попытка определения конформационных параметров полиэфира по процедуре Штокмайера-Фиксмана [13] не приводит к желаемым результатам, поскольку зависимость $[\eta]M^{-1/2}$ от $M^{1/2}$ описывается кривой выпуклостью вверх (рис. 4). Как было показано в работе [14], это также характерно для макромолекул с заметным влиянием эффекта протеканности на гидродинамические свойства. Определение конформационных параметров сополиэфира проводили с применением теории поступательного трения червеобразных цепей без учета эффекта исключенного объема с помощью уравнения [1]

$$(D^2 [\eta])^{-1} = (kM_L^{1/2} \eta_0^{1/2} / 10RT^{1/2}) (A_0^3 A)^{-1/2} \times (D^3 [\eta])^{-1/2} + (kM_L \eta_0^2 / 300\pi T^2) \times A_0^{-3} (\ln(A/d) - 1.056). \quad (5)$$

Масса единицы длины сополиэфира для частей E и B рассчитана с учетом их состава и составляют $M_L = 372/18 = 20.7$ Д/Å и $M_L = 312/15.3 = 20.4$ Д/Å соответственно. На рис. 5 представлены зависимости, отвечающие уравнению (5), из наклона

которых получено значение длины сегмента Куна $A = 40 \times 10^{-8}$ см для части Е и 21×10^{-8} см для части В. Полученное значение A для части Е хорошо коррелирует с литературными данными для термотропных ЖК-полимеров [1]. Как видно, это значение A всего в 2 - 3 раза превышает величину A для гибкоцепных полимеров, т.е. часть Е не обладает высокой жесткостью цепи. Вместе с тем, по-видимому, наличие высокой локальной жесткости мезогенных групп способствует самоупорядочению при высоких температурах с образованием ЖК-расплавов. Для части В длина сегмента почти в 2 раза меньше, чем для части Е, и не отличается от таковых для обычных гибкоцепных полимеров. Вот почему макромолекулы части В, обогащенные фрагментами ПЭТФ, не могут образовывать анизотропных расплавов.

Таким образом, определение молекулярно-массовых и конформационных параметров необходимо проводить с учетом композиционной неоднородности таких полимерных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреева Л.Н., Беляева Е.В., Лавренко П.Н., Окатова О.В., Цветков В.Н., Билибин А.Ю., Скороходов С.С. // *Высокомолек. соед. А*. 1985. Т. 27. № 1. С. 74.
2. Tsvetkov V.N., Andreeva L.N., Lavrenko P.N. // *Eur. Polym. J.* 1984. V. 20. № 8. P. 817.
3. Григорьев А.И., Андреева Н.А., Билибин А.Ю., Скороходов С.С., Эскин В.Е. // *Высокомолек. соед. А*. 1983. Т. 25. № 5. С. 1082.
4. Jackson W.J., Jr., Kuhfuss H.F. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1976. V. 14. № 8. P. 2043.
5. Quach L., Hornbogen E., Volksen W., Economy J. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1989. V. 27. № 3. P. 775.
6. Quach L., Volksen W., Herbold R., Economy J. // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1986. V. 27. № 1. P. 307.
7. Rafler G., Tesch F., Bottme F. // *Acta Polymerica*. 1987. V. 38. № 10. S. 585.
8. Fujiwara Ken-iche, Masuda Toshiro, Takahaschi Masaoki // *РЖХим*. 1991. 19 С. 24.
9. Demartino R.N. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1983. V. 28. № 5. P. 1805.
10. Юльчибаев Б.А., Артыкова З.Б., Уринов Э.У., Ашууров Н.Р., Стрелец Б.Х., Куличихин В.Г. // *Высокомолек. соед. Б*. 1992. Т. 34. № 5. С. 23.
11. Цветков В.Н., Новаковский В.Б., Михайлова Н.В., Волохина А.В., Раскина А.Б. // *Высокомолек. соед. А*. 1980. Т. 22. № 1. С. 133.
12. Витовская М.Г., Лавренко П.Н., Окатова О.В., Астапенко Э.П., Новаковский В.Б., Бушин С.В., Диденко С.А., Авророва Л.В., Токарев А.В., Кудрявцев Г.И., Цветков В.Н. // *Высокомолек. соед. А*. 1981. Т. 23. № 9. С. 1959.
13. Stokmayer W.N., Fixman M. // *J. Polymer Sci. C*. 1963. V. 1. P. 137.
14. Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Павлов Г.М., Бушин С.В., Астапенко Э.П., Бойков А.А., Шильдеева Н.А., Диденко С.А., Маличенко Б.Ф. // *Высокомолек. соед. А*. 1982. Т. 24. № 11. С. 2343.

Hydrodynamic and Conformational Properties of Trifluoroacetic Acid Solutions of Copolyesters Based on Poly(ethylene terephthalate) and *p*-Hydroxybenzoic Acid

E. U. Urinov*, A. N. Perfilov*, B. A. Yul'chibaev*, and V. G. Kulichikhin**

* *Institute of Polymer Chemistry and Physics, Academy of Sciences of Uzbekistan
ul. Kodiri 7b, Tashkent, 700128 Uzbekistan*

** *Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

Abstract – The hydrodynamic, molecular mass, and conformational characteristics of trifluoroacetic acid solutions of commercial copolyester based on PET and *p*-hydroxybenzoic acid were studied. The copolymer was fractionated according to composition and coefficients of the Mark-Kuhn-Houwink equations for translational and rotational viscosities were determined for the fractions of the copolymer. It was found that the conformational parameters determined with account of draining through macromolecular coils differ substantially for copolyesters that are different in composition. The Kuhn segment for copolyesters with *p*-hydroxybenzoic acid contents of 64 and 44 mol % comprises 40×10^{-8} and 21×10^{-8} cm, respectively.