

УДК 541.64:532.73

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНОВ<sup>1</sup>

© 2001 г. Л. В. Дубровина, С. Н. Салазкин, Г. И. Тимофеева,  
К. П. Донецкий, Т. П. Брагина, Л. З. Роговина

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 29.12.2001 г.

Принята в печать 05.07.2001 г.

Изучена растворимость полиариленэфиркетонов в органических растворителях. Проведено сравнение растворимости и вязкостного поведения нейтрального полиариленэфиркетона и полиариленэфиркетона с боковыми карбоксильными группами. Установлена линейная зависимость приведенной вязкости от концентрации как для нейтрального образца, так и для карбоксилсодержащего аналога при условии отсутствия влаги в полимере и в растворителях. Найдено, что образец с карбоксильными группами в ТГФ и ДМАА образует ассоциаты при наличии следов влаги в полимере и(или) в растворителе.

Среди ароматических термостойких полимеров видное место занимают полиариленэфиркетоны и полиариленэфирсульфоны [1–6]. Полиариленэфиркетоны, обладающие высокой термо-, тепло- и хемостойкостью в сочетании с высокой механической прочностью, в основном известны как полимеры, перспективные для создания конструкционных термопластичных материалов. Наиболее известны полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) и полиэфиркетон (ПЭК), производимые в промышленном масштабе и широко используемые в различных областях техники. В последние годы удалось синтезировать высокомолекулярные линейные полиариленэфиркетоны, содержащие боковые функциональные группы [7, 8]. Такие полиариленэфиркетоны представляют интерес в качестве полиэлектролитов. Введение ионных групп в нейтральный полимер может привести к существенным изменениям физических и механических свойств.

Одним из наиболее важных в практическом отношении является полиариленэфиркетон, содержащий боковые карбоксильные группы. Этот полимер, находясь в диссоциированной форме, представляет интерес как в твердом состоянии, так и растворах. Известно [9–11], что в случае ионсодержащих полимеров свойства растворов во многом зависят от полярности растворителя. Одним из параметров, характеризующих растворяющую способность растворителей, является дипольный момент. В полярных растворителях, которые имеют дипольный момент больше 3Д, (спирты, ДМФА, ДМСО, ДМАА), имеет место значительная ионная диссоциация, что определяет поведение полимера в растворе как классического полиэлектролита. Электростатическое отталкивание между одноименными зарядами приводит к развертыванию макромолекулярных клубков и увеличению их размеров. Об этом в первую очередь можно судить по изменению вязкости растворов. Наличие карбоксильных групп в боковых цепях полиариленэфиркетона, вызывая внутри- и межцепные взаимодействия, заметно влияет на конформацию цепи и растворимость указанных полимеров. Таким образом, исследование раство-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33126).

E-mail: dub@pmc.ineos.ac.ru (Дубровина Лидия Васильевна).

Молекулярно-массовые характеристики полиариленэфиркетонов в различных растворителях

Растворитель	$[\eta]$ , дл/г	$M_w \times 10^{-3}$	$A_2 \times 10^4, \text{ см}^3/\text{моль}$	$[\eta]$ , дл/г	$M_w \times 10^{-3}$	$A_2 \times 10^4, \text{ см}^3/\text{моль}$
	полимер 1			полимер 2		
Диоксан	—	—	—	0.66	69.4	11.2
Хлороформ	1.06	102	10.5	—	—	—
ТГФ	—	—	—	$\frac{0.625}{0.620}$	$\frac{170}{75}$	$\frac{2.1}{10.8}$
Тетрахлорэтан	0.79	110	19.0	—	—	—
ДМАА*	0.93	152	3.3	$\frac{0.62}{0.62}$	$\frac{110}{47.8}$	—

Примечание. Значения в числителе – до сушки, в знаменателе – после.

\* В ДМАА молекулярная масса  $M_{SD}$  полимера 2 измерена методом седиментации в ультрацентрифуге.

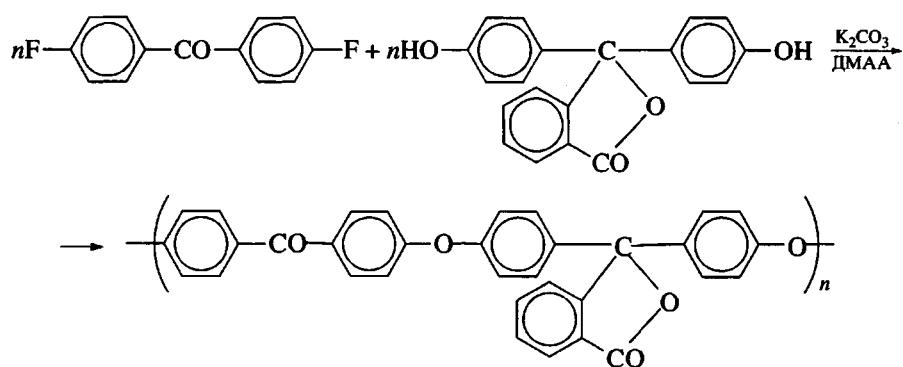
римости и вязкости полимеров в различных растворителях позволяет выявить наличие специфических взаимодействий.

Основная цель нашей работы заключалась в оценке растворимости и исследовании гидродинамического поведения полиариленэфиркетона – как нейтрального полимера, так и его карбоксилсодержащего аналога.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Синтез полиариленэфиркетона (таблица, полимер 1)

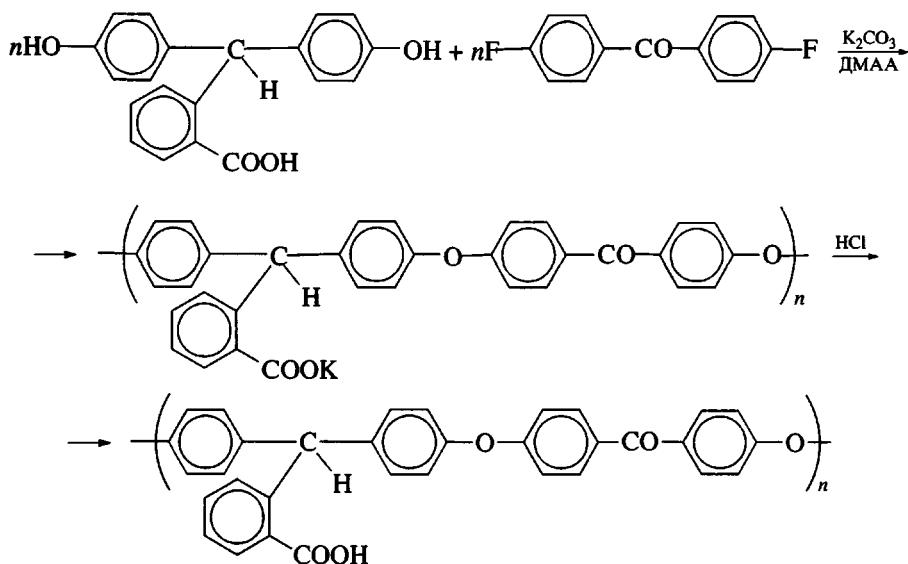
Нейтральный полиариленэфиркетон синтезировали по ранее описанной методике [7] реакцией нуклеофильного замещения галогена при взаимодействии 3,3'-бис-(4-гидроксифенил)фталида (фенолфталеина) с 4,4'-дифторбензофеноном в ДМАА в присутствии  $K_2CO_3$  по схеме



### Синтез полиариленэфиркетона с боковыми карбоксильными группами (таблица, полимер 2)

Полиариленэфиркетон синтезировали по описанной ранее методике [7] реакцией нуклеофильно-

го замещения галогена при взаимодействии 4,4'-ди-гидрокси-2'-карбокситрифенилметана (фенолфталеина) с 4,4'-дифторбензофеноном в ДМАА в присутствии  $K_2CO_3$  следующим образом:



После синтеза полимеры тщательно сушили в течение 10–12 ч при 170°C над цеолитами, предварительно прокаленными при 320°C.

Необходимо было подобрать растворители, пригодные для измерения вязкости и ММ образцов. Оценку растворимости указанных выше полимеров проводили в ряде растворителей и выбирали растворители, диэлектрическая постоянная  $\epsilon$  и дипольный момент  $\mu$  которых приведены ниже.

Раство-	диоксан	хлоро-	ТГФ	тетра-	ДМАА
ритель		форм		хлорэтан	
$\epsilon$	2.20	4.80	7.58	8.20	37.78
$\mu, \text{Д}$	0.45	1.15	1.75	1.71	3.72

Растворители перед измерениями вязкости и ММ сушили и очищали многократной перегонкой.

Характеристическую вязкость  $[\eta]$  определяли в капиллярном вискозиметре Уббелоде с подвешенным уровнем при  $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ . Концентрация полимеров составляла от 0.50 до 0.06 г/дл. Разбавление растворов проводили непосредственно в вискозиметре.

ММ измеряли методом статического рассеяния света на фотогониодиффузометре фирмы "Fica" (Франция) в вертикально-поляризованном свете при  $\lambda = 546$  нм, в интервале углов  $30^\circ$ – $150^\circ$  при  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ . Начальная концентрация растворов 0.3 г/дл. Растворы фильтровали через систему фильтров G4, G5, либо через фильтры фирмы "Миллипор" с размером пор 45 мкм. Измерительные кюветы обессыпывали парами растворителя. Для каждого образца относительную интенсивность рассеяния  $R_0$  определяли не менее, чем при пяти концентрациях. Величину ММ и второго вири-

ального коэффициента  $A_2$  рассчитывали с помощью построения по методу Зимма [12]. Инкремент показателя преломления измеряли на рефрактометре типа Пульфриха с дифференциальной кюветой при 25°C при  $\lambda = 546$  нм.

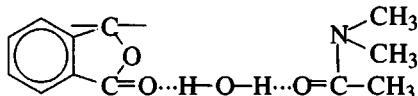
Молекулярную массу  $M_{SD}$  рассчитывали по значениям коэффициентов седиментации  $S_0$  и диффузии  $D_0$ , которые измеряли на аналитической ультрапацентрифуге МОМ-3180 (Венгрия) с использованием оптики Филпота–Свенсона при  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$  и длине волны 546 нм. Концентрация растворов 0.6–0.3 г/дл [13].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

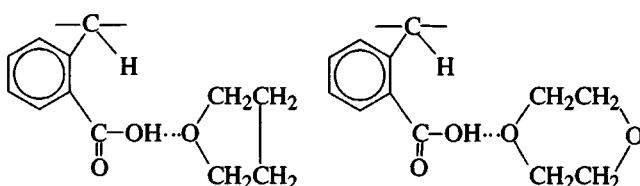
Результаты оценки растворимости показали, что полимер 1 растворяется в хлорированных растворителях – тетрахлорэтане и хлороформе, а также в ДМАА, ДМСО, но не растворяется в ТГФ и диоксане. Однако при добавлении в диоксан до 1.5% воды полимер становится растворимым. Образец 2 утрачивает растворимость в хлорированных растворителях, но растворим в ДМАА, ДМСО, пиридине, а также в таких слабо полярных растворителях, как ТГФ, диоксан, пиридин.

На рис. 1 показаны зависимости приведенной вязкости от концентрации исследованных полимеров в различных растворителях. В первую очередь обращает на себя внимание тот факт, что все зависимости носят линейный характер, хотя для образца 2 можно было ожидать в ДМАА аномальную зависимость  $\eta_{sp}$  от концентрации, поскольку ДМАА относится к числу активных растворителей, которые имеют довольно большой дипольный момент (3.72 Д), а боковые карбок-

сильные группы полимера 2 способны к диссоциации. Сравнение величин вязкости и ММ образца 1 в хлороформе и ДМАА показывает, что значения вязкости различаются мало; более заметно различие в величинах ММ ( $M_w$ , измеренная в ДМАА, больше, чем в хлороформе). Возможно, что причиной большей ММ полимера 1, не имеющего групп, способных к диссоциации, в полярном растворителе является специфическая сольватация. Образование межмолекулярных водородных связей возможно между кислородом карбонила фталидной группы и остаточной влагой растворителя



Поскольку ДМАА гигроскопичен [14], это существенно отражается не только на величине вязкости и на изменении хода кривой зависимости приведенной вязкости от концентрации полимера, но и на стабильности растворов вообще. Из рис. 1б и таблицы видно, что для образца 2 характеристические вязкости в ТГФ и ДМАА близки по величине. Причиной этого могут быть специфические взаимодействия между полимером и растворителем. В слабо полярных растворителях, таких как диоксан и ТГФ, растворение полимера происходит за счет образования водородных связей



В этих растворителях возможны как внутримолекулярные, так и межмолекулярные взаимодействия, в результате чего могут образоваться ассоциаты. Одним из указаний на появление ассоциатов в растворе является большая величина ММ. Из таблицы видно, что ММ образца 2, измеренная в ТГФ, выше, чем в диоксане и ДМАА, что указывает на наличие в растворе ассоциатов. Об этом же свидетельствует и величина второго вириального коэффициента  $A_2$ , так как с появлением в растворе ассоциатов второй вириальный коэффициент, как правило, уменьшается. Необходимо было выяснить, не является ли влага, поглощаемая растворителем и полимером, причиной образования ассоциатов в ТГФ. Для этого полимер 2 еще раз был высушен (при 170°C), а затем измерены вязкость и ММ. Как указано в таблице, после повторной сушки вязкость не изменилась, ММ стала существенно меньше, а второй вири-

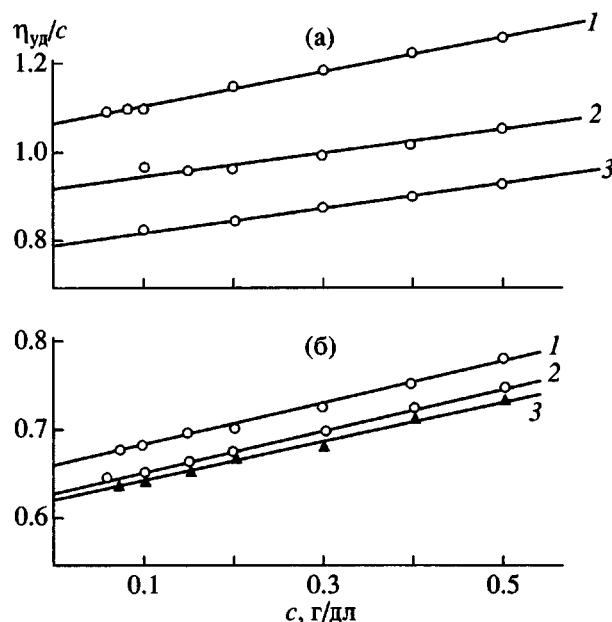


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости  $\eta_{sp}$  от концентрации  $c$  в различных растворителях для полимеров 1 (а) и 2 (б). а: 1 – хлороформ, 2 – ДМАА, 3 – тетрахлорэтан; б: 1 – диоксан, 2 – ДМАА, 3 – ТГФ.

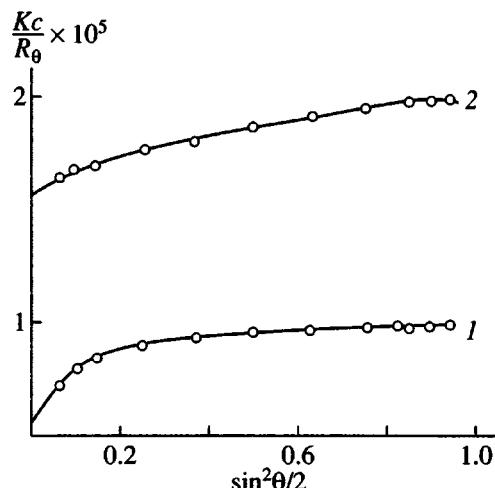


Рис. 2. Угловая зависимость  $K_c/R_\theta$  для раствора полимера 2 в ТГФ: 1 – до сушки, 2 – после вторичной сушки.

альный коэффициент увеличился. На рис. 2 приведены индикаторы рассеяния света до и после сушки полимера 2 в ТГФ. Искривление индикаторов рассеяния в области малых углов свидетельствует о большей полидисперсности в первом случае (как следствие наличия в растворе ассоциатов). Аналогичные угловые зависимости  $K_c/R_\theta$  с резким начальным наклоном в области малых уг-

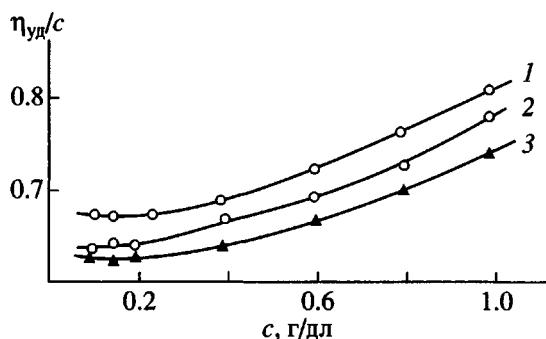


Рис. 3. Концентрационная зависимость  $\eta_{\text{пр}}$  полимера 2 в ДММА. Длительность хранения раствора перед измерениями 1 неделя (1), 2 недели (2) и 5 месяцев (3).

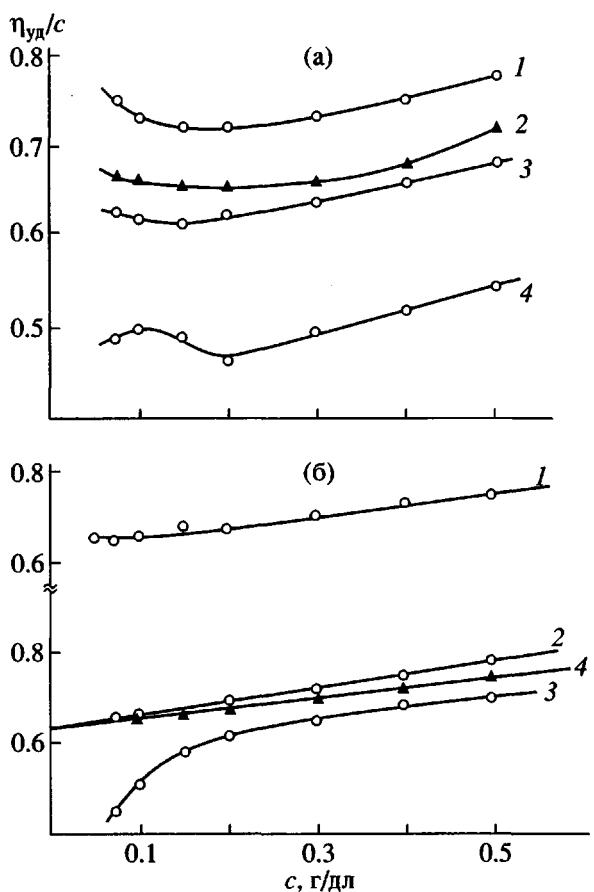


Рис. 4. Влияние количества добавленной воды (а) и LiCl (б) на  $\eta_{\text{пр}}$  образца 2 в ДММА. а: количество воды 1 (1), 2 (2), 3 (3) и 5% (4). б: концентрация LiCl в растворе полимера в ДММА: 0.010 N (1), 0.015 N (2), 0.050 N (3) и 0 (4).

лов получены в работе [15] на основании результатов подробного исследования процесса ассоциации полиакрилонитрила методом рассеяния света.

Как отмечено выше, требовалось особое внимание при исследовании растворов в DMAA, который довольно активно поглощает влагу. При этом в некоторых случаях в области разбавленных растворов (например, при длительном хранении раствора) наблюдали отклонение от линейной зависимости приведенной вязкости от концентрации полимера. Такая аномальная зависимость характерна для полиэлектролитов. Для оценки возможности использования DMAA в качестве растворителя полиариленэфиркетонов перед измерениями характеристической вязкости и молекулярной массы DMAA и полимер были тщательно высушены. Оказалось, что в сухом DMAA наблюдается линейная зависимость  $\eta_{\text{пр}}$  во всей области концентраций (рис. 1, прямая 2). Однако после выдержки подготовленного раствора в течение одной и двух недель, а затем и 5 месяцев происходило заметное изменение хода кривой  $\eta_{\text{пр}} = f(c)$  (рис. 3). Чтобы проследить эти изменения на количественном уровне, были проведены измерения вязкости при добавлении в сухой DMAA различного количества (деионизированной) воды – 1, 2, 3 и 5%. Как видно на рис. 4а, после добавления 1% воды уже заметно некоторое увеличение приведенной вязкости в области разбавленного раствора (при концентрации полимера порядка 0.2 г/дл). Эта кривая аналогична кривой 2 на рис. 3 (после хранения раствора в течение двух недель). Более существенные изменения  $\eta_{\text{пр}}$  произошли при добавлении 5% воды. Кроме того, на рис. 4а четко видно не только изменение хода кривой  $\eta_{\text{пр}} = f(c)$ , но и уменьшение приведенной вязкости по мере увеличения количества добавляемой воды. Причиной такого явления, вероятно, является постепенное ухудшение качества растворителя с увеличением количества воды, что в дальнейшем может привести к фазовому разделению. Это подтверждается появлением слабой мутности в растворе при добавлении в DMAA свыше 5% воды. Тщательные исследования влияния остаточной влаги на вязкость раствора полимера, содержащего карбоксильные боковые группы, необходимы были для того, чтобы предвидеть возможности изменения растворимости карбоксилсодержащего полиариленэфиркетона, изменения конформаций макромолекул в растворе, а следовательно, физических и механических свойств полимера. В том случае, когда в растворе наблюдается увеличение  $\eta_{\text{пр}}$  в области малых концентраций, что характерно для полиэлектролитов, для подавления электролитного эффекта обычно в раствор вводят низкомолекулярный электролит. Проведенные опыты с добавлением в раствор образца 2 в DMAA LiCl при концентрации соли от 0.005 N до 0.1 N, т.е. при изменении ионной силы раствора, показали, что

при концентрации LiCl 0.015N электролитный эффект исчезает, а характеристическая вязкость близка по величине вязкости высущенного полимера. Увеличение концентрации LiCl (до 0.05N) привело к "высаливанию" полимера из раствора.

Следует отметить, что в DMAA молекулярная масса полимера 2 измерена с помощью седиментационного анализа, так как методом светорассеяния из-за большой кривизны диаграммы Зимма надежных результатов получить не удалось.

Как показано в таблице, ММ полимера 2 после дополнительной сушки уменьшилась более чем в 2 раза как в ТГФ, так и в DMAA, т.е. в результате сушки изменилось соотношение внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий, скорее всего за счет уменьшения числа межмолекулярных контактов.

Таким образом, при изучении растворимости и гидродинамического поведения полиариленэфиркетонов было обнаружено, что полимер 1, не содержащий карбоксильных групп, в неполярных растворителях ассоциирует вследствие образования водородных связей через кислород карбонила фталидной группы и влагой растворителя. Для полимера 2, содержащего большое число карбоксильных групп, увеличивается круг растворителей за счет растворения этого полимера в среде неполярных или слабо полярных растворителей в результате образования водородных связей, а также внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Выявлено влияние влаги в растворителях и в полимере на величину характеристической вязкости и на возможность образования ассоциатов в растворе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Johnson R.N., Farnham A.G., Clendinning R.A., Hale W.F., Merriam C.N. // J. Polym. Sci. A-1. 1967. V. 5. № 9. P. 2375.
- Hay A.S. // Adv. Polym. Sci. 1967. V. 4. № 4. P. 496.
- Rose J.B. // Chem. and Ind. 1968. № 15. P. 461.
- Maiti S., Mandal B.K. // Progr. Polym. Sci. 1986. V. 12. P. 111.
- Mullins M.J., Woo E.P. // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.Phys. 1987. V. 27. № 2. P. 313.
- McGrail P.T. // Polym. Int. 1996. V. 41. № 2. P. 103.
- Донецкий К.И., Салазкин С.Н., Горшков Г.В., Шапошникова В.В. // Докл. РАН. 1996. Т. 350. № 2. С. 213.
- Салазкин С.Н., Донецкий К.И. // Докл. РАН. 1998. Т. 362. С. 789.
- Моравец Г. // Макромолекулы в растворе. М.: Мир, 1967.
- Тагер А.А. // Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
- Chu B., Wang Z. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 12. P. 1119.
- Zimm B. // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. P. 1099.
- Svedberg T., Pedersen K.O. The Ultracentrifuge. New York: Oxford Univ. Press, 1940.
- Weissberger A. // Organic Solvents. New York; London; Sydney; Toronto: Wiley-Interscience, 1970. V. II.
- Дубровина Л.В., Бронштейн Л.М., Брагина Т.П., Валецкий П.М. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 3. С. 472.

## A Study of Dilute Solutions of Poly(arylene ether ketones)

L. V. Dubrovina, S. N. Salazkin, G. I. Timofeeva, K. P. Donetskii,  
T. P. Bragina, and L. Z. Rogovina

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

**Abstract**—The solubility of poly(arylene ether ketones) in organic solvents was studied. The solubility and viscosity behavior of neutral poly(arylene ether ketone) and poly(arylene ether ketone) with side carboxyl groups were compared. It was shown that the reduced viscosity plotted as a function of concentration shows a linear pattern for both the neutral sample and the carboxyl-containing analog if the polymers and solvents are devoid of moisture. On the contrary, if the traces of moisture are contained in the polymer and (or) solvent, the sample with carboxyl groups forms associates in THF and DMAA.