

УДК 541.64;532.77

ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ В РАСТВОРАХ ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДОВ¹

© 2003 г. Г. Г. Никифорова, В. Г. Васильев, Л. З. Роговина, Л. В. Дубровина,
Л. И. Комарова, В. В. Шапошникова, А. Н. Рябев, С. Н. Салазкин, В. С. Папков

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 30.12.2002 г.

Принята в печать 28.05.2003 г.

Обнаружено гелеобразование в различных растворителях двух аморфных полиариленов: полидифениленфталида и литиевой соли полидифениленсульфофталида. Проведенные исследования позволяют считать причиной гелеобразования полидифениленфталида специфические взаимодействия групп CO фталидного цикла друг с другом или с растворителем. Увеличение числа термических циклов гелеобразование – плавление гелей вызывает существенное ускорение гелеобразования, причиной чего, очевидно, является сохранение в растворе полимера упорядоченных структур, возникающих в геле. Наличие таких структур приводит также к более высокому модулю упругости пленки, полученной из геля, по сравнению с пленкой, полученной из раствора. Гелеобразование в воде литиевой соли полидифениленсульфофталида, образующейся при раскрытии сульфофталидного цикла в процессе обработки полидифениленсульфофталида гидроокисью лития, имеет совершенно иную природу, и связано с ассоциацией ионных пар SO_3^-Li^+ , возрастающей с повышением концентрации раствора. Концентрационная зависимость модуля упругости заряженных гелей описывается степенным законом, который проявляется в различных областях концентраций в зависимости от pH раствора.

ВВЕДЕНИЕ

Термообратимое гелеобразование обнаружено в растворах многих аморфных полимеров, и природа этого процесса вызывает многочисленные дискуссии уже в течение многих лет [1–3]. Основным фактором, определяющим способность полимера к гелеобразованию, является дифильность строения макромолекулы, т.е. наличие групп, способных к сильному специфическому взаимодействию (путем образования водородных связей, дипольному, электростатическому), которое не разрушается растворителем [3–8]. Как правило, это должен быть растворитель плохого или среднего термодинамического качества. Возможно образование геля и в достаточно хороших растворителях за счет взаимодействия боковых функциональных групп не друг с другом, а с молекулами растворителя, служащими мостиками между макромолекулами. В плохом растворителе может происходить фазовое расслоение раствора

полимера, которое вследствие высокой вязкости этого раствора не доходит до конца, и образуется система с незавершенным фазовым расслоением [1, 9–12], также представляющая собой физический термообратимый гель.

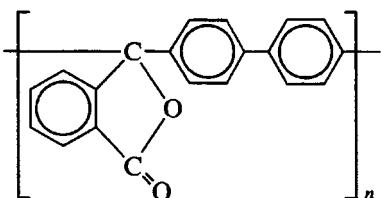
Сообщения о гелеобразовании в кардовых полигетероариленах (полиарилатах, полииимидах и т.д.) в литературе отсутствуют. Это, очевидно, связано с тем, что в силу особенностей конформационного поведения их макромолекул с полициклической структурой основной цепи и высокой общей энергией межмолекулярного взаимодействия они растворяются только в очень полярных растворителях, и специфические дискретные взаимодействия между макромолекулами отсутствуют.

Поэтому обнаруженное нами термообратимое гелеобразование в растворах двух ароматических поликонденсационных полимеров – полиариленов, предположительно обладающих достаточно большой кинетической жесткостью, содержащих в мономерном звене бифенильные группы, а также различные функциональные группы, представляет несомненный интерес. Описание этого явления составляет содержание настоящей статьи.

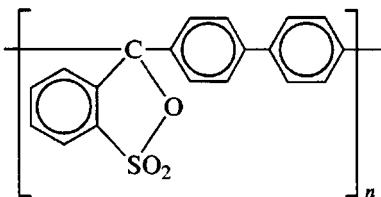
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33126).

E-mail: rogovina@ineos.ac.ru (Роговина Лидия Захаровна).

Объектами исследования служили два новых функциональных полимера: полидифениленфталид (ПДФФ)



и полидифениленсульфофталид (ПДФСФ)



Оба полимера, согласно рентгеноструктурным данным, являются аморфными [13, 14].

Между макромолекулами этих полимеров возможно проявление взаимодействий различного типа: диполь-дипольного взаимодействия фталидных групп в полидифениленфталиде и электростатического взаимодействия между сульфофталидными группами в полидифениленсульфофталиде после раскрытия сульфофталидного цикла при обработке полимера гидроокисью лития.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПДФФ и ПДФСФ синтезировали описанными ранее методами [15, 16]. Растворители очищали и перегоняли по стандартным методикам.

Температуру плавления геля оценивали методом падающего шарика, помещенного на поверхность геля, при нагревании геля со скоростью 0.1 град/мин, как температуру, соответствующую началу падения шарика. Температуру просветления гелей определяли визуально при подъеме температуры с той же скоростью. Время гелеобразования считали соответствующим моменту потери текучести раствора при переворачивании сосуда с раствором, проводя эту операцию в разные моменты выдерживания раствора при комнатной температуре. Модуль упругости гелей измеряли методом пенетрации сферическим индентором [17].

Динамические механические характеристики пленок изучали на приборе DMA-983 фирмы "Dupont" при частоте 1 Гц и скорости нагревания 1 град/мин.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре "Nicolet Magna-750" в области 4000–400 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹. Обработку спектров проводили с использованием входящих в обеспечение прибора программ на ЭВМ IBM-PC.

Молекулярные массы полимеров и вторые вириальные коэффициенты измеряли методом статического рассеяния света на фотогониодиффузометре фирмы "Fica" (Франция) в вертикально поляризованном свете при $\lambda = 546$ нм в интервале концентраций 0.5–0.06 г/дл, углов 30°–150°, при температуре 25°C. Молекулярные характеристики ПДФФ $M_w = 31.7 \times 10^3$, $A_2 = 9.1 \times 10^{-4}$ см³ моль/г², $[\eta] = 0.435$ дL/g (25°C), $R = 32$ нм в хлороформе; $M_w = 35.8 \times 10^3$, $A_2 = 3.87 \times 10^{-4}$ см³ моль/г², $R = 69$ нм в циклогексаноне.

Молекулярные характеристики исходного ПДФСФ в тщательно высушеннем ДММА были следующие: $M_w = 1.3 \times 10^5$, $A_2 = 8 \times 10^{-4}$ см³ моль/г², $[\eta] = 0.53$ дL/g (25°C), $R = 64$ нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полидифениленфталид

Исследовали растворы ПДФФ в хлороформе и циклогексаноне. В обоих растворителях полимер растворяется при комнатной температуре с образованием прозрачных растворов. Начиная с концентрации 1 об. % в растворах в хлороформе происходят медленные процессы ассоциации макромолекул. Качественно за этими процессами следили по росту интенсивности рассеяния света. Процесс гелеобразования протекает медленно, а именно: рост интенсивности рассеяния наблюдается после длительного времени выдерживания раствора (два месяца при комнатной температуре и 5 суток при температуре 6°C). Начиная с концентрации полимера в растворе 7 об. %, скорость и время гелеобразования становятся удобными для экспериментального измерения. Зависимость времени гелеобразования от концентрации полимера в растворе при 25°C приведена на рис. 1. Видно, что оно резко уменьшается в интервале концентраций 7–15 об. %, а далее изменяется незначительно. Этот процесс ускоряется с понижением температуры. При 6–8°C гелеобразование начинается при более низкой концентрации (4 об. %) и наступает через 30 дней. Гели не растворяются в избытке хлороформа при комнатной температуре, а лишь несколько изменяют степень набухания. Это указывает на то, что содержание в них растворителя близко к равновесной концентрации.

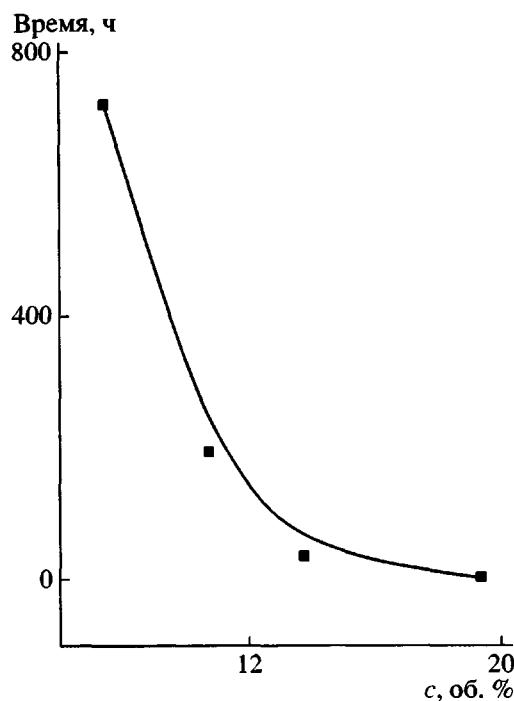


Рис. 1. Зависимость времени гелеобразования ПДФФ в хлороформе при 25°C от концентрации полимера в растворе.

В циклогексаноне гелеобразование протекает еще медленнее и только в области более высоких концентраций. В растворе концентрации 14 об. % происходит лишь значительное возрастание вязкости при температуре 25°C, но гель не образуется даже по истечении двух месяцев. При температуре -4°C в растворе той же концентрации гелеобразование происходит в течение 5 дней.

На рис. 2а приведена фазовая диаграмма для системы ПДФФ-хлороформ в форме зависимости температур просветления (1) и плавления (2) гелей от концентрации. Первая зависимость характеризует расслоение в системе. Зависимость температур плавления от концентрации геля выражается почти прямой линией. Видно, что температуры просветления гелей в хлороформе лежат ниже температур их плавления, что характерно для гелей, которые могут находиться как в двухфазном, так и в однофазном состоянии.

На рис. 2б приведена фазовая диаграмма системы ПДФФ-циклогексанон. Видно, что зависимость температуры плавления гелей от концентрации отличается от аналогичной зависимости для гелей в хлороформе. Температура просветления резко возрастает в области малых концентраций (до 7 об. %), а с дальнейшим ростом концентрации изменяется незначительно. Подобную за-

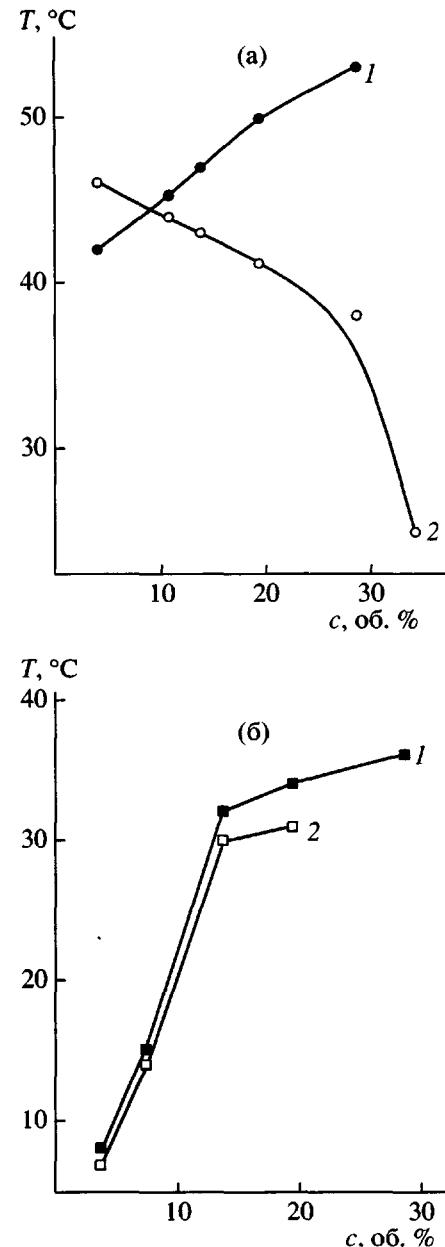


Рис. 2. Концентрационная зависимость температур плавления (1) и просветления (2) гелей, полученных при -4°C в хлороформе (а) и циклогексаноне (б).

висимость для гелей желатины наблюдали в работе [9]. По мнению автора, это свидетельствует о том, что вновь образовавшаяся фаза, ответственная за проявление гелем упругих свойств, достигла определенного упорядочения, близкого к равновесному. Гели в циклогексаноне, которые могут быть получены только при температуре ниже комнатной, характеризуются значительно большей мутностью, чем в хлороформе. Это можно отнести к тому, что основу гелеобразования в этой системе составляет процесс фазового расслоения.

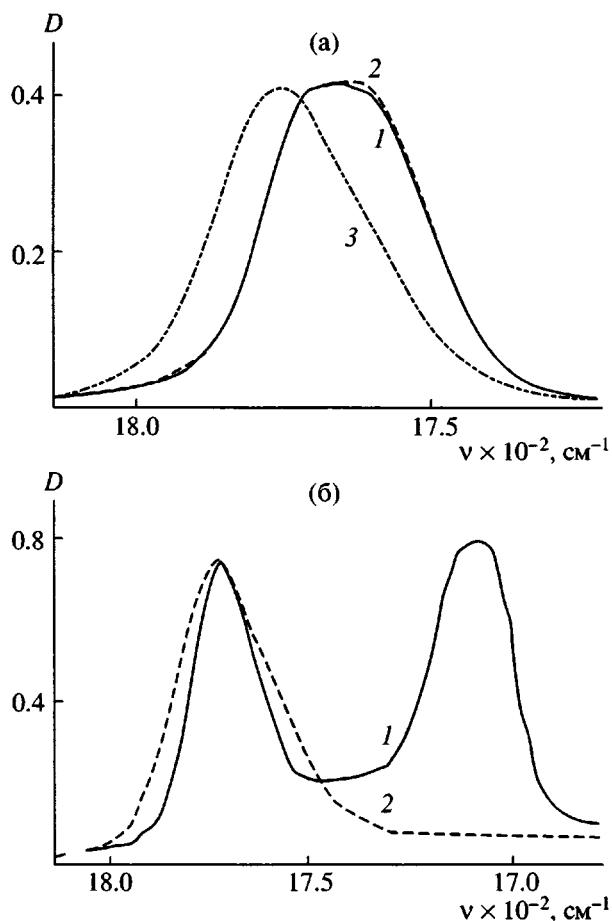


Рис. 3. ИК-спектры ПДФ в области валентных колебаний С=О. а : 1 – гель, 2 – раствор концентрации 14 об. % в хлороформе; 3 – пленка, полученная из геля в хлороформе. б: 1 – гель концентрации 14 об. % в циклогексаноне; 2 – пленка, полученная из геля в циклогексаноне.

Оба растворителя, в которых изучали гелеобразование, достаточно термодинамически хорошие по отношению к полимеру, на что указывают высокие положительные значения приведенных выше вторых вириальных коэффициентов, измеренных методом светорассеяния. Известно, что в хороших растворителях не происходит расслоение полимерного раствора. С этим, по-видимому, связано то, что 7%-ный гель в хлороформе является прозрачным, а мутнеет и слегка синеризирует лишь при длительном стоянии при комнатной температуре. Однако с понижением температуры качество растворителя очевидно ухудшается, и образовавшиеся при 6°C гели являются мутными. Можно предположить, что основная причина гелеобразования прозрачного геля состоит в наличии специфических диполь-дипольных взаимодействий между боковыми фталидными группами полимера, которые присутствуют в каждом звене макромолекулы.

Различный характер взаимодействия макромолекул ПДФ с циклогексаноном и хлороформом находит себе подтверждение и в ИК-спектрах. Спектры ПДФ в этих двух растворителях приведены на рис. 3. Из рис. 3а видно, что полоса валентных колебаний С=О фталидного цикла состоит из двух перекрывающихся полос с максимумами 1758 и 1771 см $^{-1}$. Полоса 1758 см $^{-1}$ принадлежит фталидной группе С=О, взаимодействующей с растворителем, а полоса 1771 см $^{-1}$ характеризует диполь-дипольное взаимодействие фталидных групп в самом полимере. Из соотношения интенсивностей этих полос можно заключить, что в геле несколько большая доля групп С=О взаимодействует друг с другом, а несколько меньшая – с молекулами хлороформа. Это свидетельствует о достаточно сильном взаимодействии между фталидными группами С=О и хлороформом в геле.

В ИК-спектре геля ПДФ в циклогексаноне (рис. 3б) полоса валентных колебаний фталидной группы С=О является одиночной полосой с максимумом 1774 см $^{-1}$, а полоса валентных колебаний группы С=О расположена у 1714 см $^{-1}$, как в самом растворителе. Это подтверждает, что между молекулами циклогексанона и группой С=О фталидного цикла отсутствует специфическое взаимодействие.

Повторное гелеобразование

Большой интерес представляет поведение системы полимер–растворитель при повторном гелеобразовании после плавления первичного геля. Оба типа систем повторно образуют гели значительно быстрее, чем при первичном гелеобразовании. Так, например, после плавления геля концентрации 14 об. % в хлороформе повторное гелеобразование наблюдается при комнатной температуре за 3.5 ч, тогда как из исходного раствора образование геля при этой температуре проходило лишь за 34 ч; гель концентрации 14 об. % в циклогексаноне после плавления возникает за 24 ч при комнатной температуре, в то время как в исходном растворе гелеобразования при этой температуре вообще не происходит. Ускорение гелеобразования наблюдается при каждом последующем цикле плавление – гелеобразование.

В качестве примера приведем данные следующих опытов. Гель концентрации 20 об. % в циклогексаноне разбавили растворителем, при этом он сильно набух (до концентрации 4 об. %) и помутнел, при нагревании он просветел, а при температуре кипения циклогексанона (155°C) гель полностью растворился. Повторное образование ге-

ля концентрации 4 об. % в этом растворе произошло при -4°C за 4 суток; температура плавления этого геля составляла 8°C ; после плавления новый гель образовался при температуре -4°C за 18 ч. Гель с концентрацией 7 об. % разбавили до концентрации 1 об. %, полученный раствор дает гель при температуре -4°C через 10 дней, тогда как первичное гелеобразование в этих условиях вообще не происходит.

Можно полагать, что возрастание скорости повторного гелеобразования является следствием возникновения в первичном геле и сохранения при его плавлении упорядоченных участков (агрегатов), которые служат зародышами последующего гелеобразования. На наличие таких участков указывает также затруднение повторного растворения пленок, полученных путем удаления растворителя из растворов и гелей, в отличие от исходного образца ПДФФ, который легко растворяется в хлороформе при комнатной температуре. Полное повторное растворение пленок возможно лишь при нагревании до 50°C .

Замедление и даже отсутствие растворения полимеров после удаления растворителя из их первичных растворов наблюдается, как следует из литературы, для жесткоцепных полимеров и в отсутствие гелеобразования [7]. Это явление также связывается с упорядочением структуры полимера в процессе удаления растворителя. Обнаруженное нами впервые ускорение гелеобразования с увеличением циклов плавление – образование геля свидетельствует, на наш взгляд, о возможности последовательного упорядочения в процессе указанной циклической термообработки геля.

Свойства пленок, полученных при комнатной температуре из геля и из раствора в отсутствие гелеобразования, существенно различаются. Как видно из рис. 4, пленка, образующаяся из 14%-ного геля в хлороформе, характеризуется значительно более высоким значением модуля накопления G' , измеренного динамическим механическим методом, чем пленка, отлитая из разбавленного раствора концентрации 2 об. %. Это хорошо согласуется с предположением о сохранении упорядоченных участков в пленке, полученной из геля.

Полидифениленсульфофталид

В случае полидифениленсульфофталида гелеобразование имеет совсем другой характер.

При обработке порошка ПДФСФ гидроокисью Li происходит раскрытие сульфофталидного

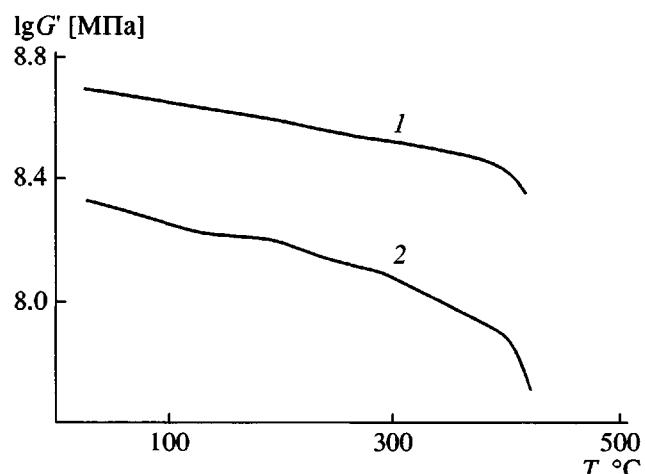


Рис. 4. Зависимость модуля накопления G' от температуры для пленок ПДФФ, полученных из геля (1) и из раствора (2) в хлороформе.

цикла и образуется литиевая соль, что подробно рассмотрено в нашей предыдущей статье [14].

Полимерная соль становится полиэлектролитом, и соответственно она способна растворяться в воде [14]. Растворимость в воде соли полимера с ароматической природой и повышенной жесткостью основной цепи свидетельствует о том, что наличие заряженной группы SO_3^- и противоионов Li^+ является более сильным фактором, чем гидрофобная природа основной цепи. Начиная с концентрации полимера в воде 7 об. % образуются полностью прозрачные гели, что предполагает отсутствие в них фазового расслоения.

Как показано в работе [18], гели полиэлектролитов могут образоваться в водных растворах вследствие взаимодействия гидрофобных групп макромолекулы, поскольку одноименно заряженные группы, окруженные облаком противоионов, не способны к взаимодействию. Согласно данным, полученным методом светорассеяния [14], ассоциация макромолекул литиевой соли ПДФСФ наблюдается даже в разбавленном растворе (ММ соли составляет 9×10^5 вместо 5×10^5 в исходном ПДФСФ). По-видимому, эта ассоциация обусловлена гидрофобным взаимодействием фрагментов основной цепи. С повышением концентрации полимера в воде уменьшается степень его ионизации, и вместо заряженных групп образуются ионные пары, способные к ассоциации. Поэтому с увеличением концентрации соли в растворе гелеобразование происходит не только путем ассо-

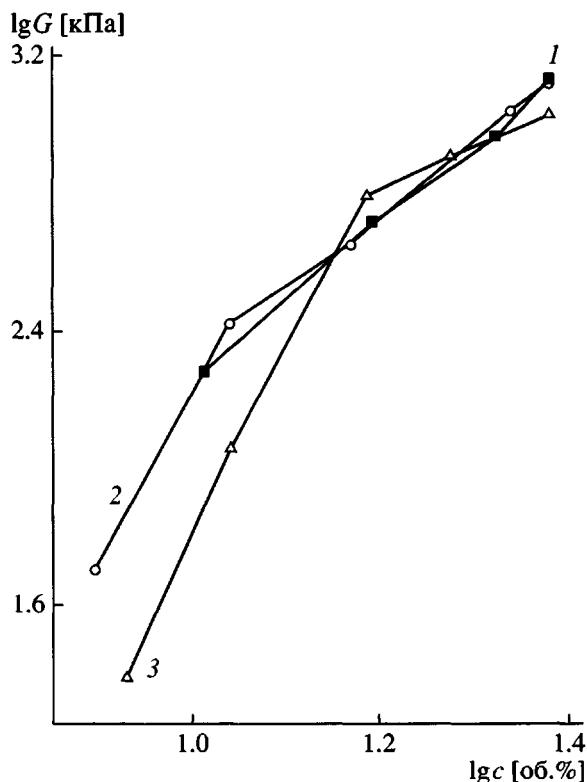


Рис. 5. Концентрационная зависимость модуля упругости водных гелей литиевой соли ПДФСФ при pH 4 (1), 7 (2) и 9 (3).

циации фрагментов основной цепи, но и во все большей степени – ассоциации ионных пар SO_3^-Li^+ .

На рис. 5 приведена концентрационная зависимость модуля упругости рассматриваемых гелей при различных pH. Видно, что, начиная с определенной критической концентрации, модуль упругости гелей при всех pH подчиняется степенному закону с показателем, близким 2.25, как это следует из теории де Женна [5]. Однако эта критическая концентрация зависит от pH раствора, в котором происходит гелеобразование. В кислой среде (pH 4) ионизация подавляется, и наклон концентрационной зависимости модуля упругости, близкий к 2.25, начинается с более низкой концентрации, чем в нейтральной среде (pH 7). В щелочной среде (pH 9), способствующей ионизации, ионные пары образуются при более высокой концентрации, и степенный закон с показателем, близким к 2.25, соблюдается также в области более высоких концентраций.

Гели являются термообратимыми (температура плавления геля концентрации 7 об. % равна 60°C), они растворяются в воде. Эти гели значи-

тельно более жесткие, чем гели ПДФФ, рассмотренные выше. При длительном выдерживании геля при комнатной температуре растворимость его в воде ухудшается, и растворение становится возможным лишь при повышении температуры. Скорость образования гелей концентрации 7–20 об. % в воде увеличивается с повторением циклов плавление – образование гелей, как это происходит с гелями ПДФФ в органических растворителях, а растворение в воде пленки, полученной из геля, затруднено. Данный факт свидетельствует о том, что упорядочение структуры геля во времени характерно для обоих типов изученных гелей.

Суммируя полученные результаты, можно отметить следующее. Несмотря на совершенно различную природу гелеобразования ПДФФ в органических растворителях и соли ПДФСФ в воде, общим для них является то, что увеличение числа циклов образования–разрушение структуры приводит к ускорению гелеобразования и повышению прочности получаемых из гелеобразного состояния изделий. Следует полагать, что это является результатом упорядочения расположения фталидных циклов по отношению друг к другу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гелеобразование в растворах ПДФФ и ПДФСФ – еще один и достаточно интересный пример этого явления для аморфных полимеров. В нем отчетливо проявляется влияние различного характера специфических межмолекулярных взаимодействий на склонность к гелеобразованию и его природу. Оба полимера имеют одинаковую структуру основной цепи и отличаются тем, что боковая циклическая группа в ПДФСФ содержит более полярную группу (SO_2^-), чем карбонильная (C=O) в ПДФФ. Это различие приводит к тому, что ПДФСФ растворяется только в сильно полярных (например, в DMAA) растворителях и в противоположность ПДФФ не образует гелей в несолевой форме из таких растворителей.

Образование ПДФФ мутных (двухфазных) гелей в растворах в циклогексаноне и прозрачных (предположительно однофазных) гелей в растворах в хлороформе является, по-видимому, проявлением более тонкой конкуренции между взаимодействием макромолекул друг с другом и значительным вкладом взаимодействия карбонильных групп и молекулами растворителя, которая приводит в первом случае к фазовому расслоению и обра-

зованию физических узлов в виде микродоменов фазы, обогащенной полимером, и к дискретным межмолекулярным контактам во втором случае.

Образование гелей ПДФСФ оказывается возможным только при переводе его в солевую форму, в которой реализуются электростатические взаимодействия между макромолекулами.

Очевидно, что приведенные выше общие соображения о природе гелеобразования ПДФФ и ПДФСФ требуют дальнейшей разработки с учетом, в частности, их стереоспецифичности, которая может оказывать существенное влияние на возникновение специфических взаимодействий и различную структуру гелей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Папков С.П. Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974.
2. Роговина Л.З., Слонимский Г.Л. // Успехи химии. 1974. Т. 43. № 6. С. 1102.
3. Тагер А.А. Физикохимия растворов полимеров. М.: Химия, 1978.
4. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М.: Химия, 1967.
5. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
6. Роговина Л.З. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНЭОС, 1983.
7. Haas H.C., Chklis Ch.K., Morean R.J. // J. Polym. Sci. A-1. 1970. V. 8. № 5. P. 1131.
8. Almadal K., Dyre J., Hvidt S., Kramer O. // Polymer Gels and Networks. 1993. V. 1. № 1. P. 5.
9. Папков С.П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия, 1971.
10. Stoks W., Bergmans H., Moldenaers P., Mewis J. // Brit. Polym. J. 1988. V. 20. № 4. P. 361.
11. Tan Hin-Min, Moet A., Hiltner F., Baer E. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 1. P. 28.
12. Keller A. 22 Europhys. Conf. on Macromolecular Physics. Leuven, Belgium, 1989. V. 13F. P. 3.
13. Салазкин С.Н. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНЭОС, 1979.
14. Роговина Л.З., Васильев В.Г., Никифорова Г.Г., Дубровина Л.В., Брагина Т.П., Комарова Л.И., Тимофеева Г.И., Бузин М.И., Салазкин С.Н., Шапошникова В.В., Рябев А.Н., Папков В.С. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 8. С. 1302.
15. Салазкин С.Н., Рафиков С.Р., Толстиков Г.А., Золотухин М.Г. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 2. С. 355.
16. Золотухин М.Г., Ахметзянов Ш.С., Лачинов А.Н., Шишлов Н.М., Салазкин С.Н., Сангалов Ю.А., Кашина А.П. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312. № 5. С. 1134.
17. Hrouz I., Ilavsky M., Havlicek J., Dusek K. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1978. V. 43. № 8. P. 1999.
18. Vasilevskaya V.V., Potemkin I.I., Khokhlov A.R. // Langmuir. 1999. V. 15. № 23. P. 7918.

Different Modes of Gelation in Solutions of Poly(arylene phthalides)

G. G. Nikiforova, V. G. Vasil'ev, L. Z. Rogovina, L. V. Dubrovina,
L. I. Komarova, V. V. Shaposhnikova, A. N. Ryabev, S. N. Salazkin, and V. S. Papkov

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

Abstract—The gelation of the two amorphous poly(arylenes) poly(biphenylene phthalide) and lithium salt of poly(biphenylene sulfophthalide) in different solvents was revealed. The study performed suggests that as the reason for the gelation of poly(biphenylene phthalide) is the specific interactions of phthalide CO groups with each other or with the solvent. An increase in the number of gelling–gel melting cycles, led to a substantial acceleration of gelation, which is probably due to the retention in the polymer solution of ordered structures that have been formed in the gel. The presence of such structures leads to a higher storage modulus of the film prepared from the gel as compared with that of the film cast from the polymer solution. The gelation of the lithium salt of poly(biphenylene sulfophthalide), which is formed by opening sulfophthalide cycle upon the treatment of poly(biphenylene sulfophthalide) with lithium hydroxide, in water was shown to be quite different in nature and to result from the association of SO_3^-Li^+ ion pairs, which increases with increasing the concentration of the solution. The concentration dependence of the storage modulus of the charged gels is described by a power law, which manifests itself in the different concentration regions depending on the pH of solution.