

УДК 541(64+24+18.043.5)

ОЦЕНКА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И АССОЦИАЦИИ ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНА С БОКОВЫМИ КАРБОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ И ЕГО СОЛЕЙ МЕТОДОМ СЕДИМЕНТАЦИИ¹

© 2005 г. Г. И. Тимофеева, Л. В. Дубровина, Т. П. Брагина, Г. Г. Никифорова, В. Г. Васильев, Л. И. Комарова, М. И. Бузин, А. Н. Рябев, В. В. Шапошникова, С. Н. Салазкин, В. С. Папков, Л. З. Роговина

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

Поступила в редакцию 29.11.2004 г.

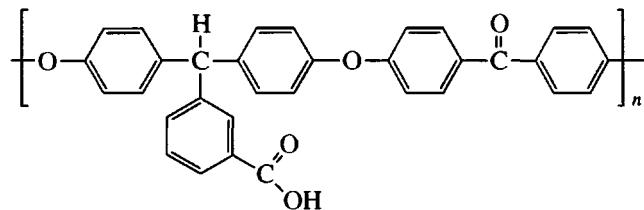
Принята в печать 26.04.2005 г.

Методами седиментации в ультрацентрифуге, статического рассеяния света, вискозиметрии и дилатометрии изучены свойства разбавленных растворов в бензиловом спирте и ДМАА полиариленэфиркетона с боковыми карбоксильными группами и его полимерных солей, содержащих щелочные металлы. Для исходного полимера установлена линейная концентрационная зависимость гидродинамических характеристик (вязкость, коэффициенты седиментации и диффузии) в обоих растворителях, а для его полимерных солей – только в бензиловом спирте. В ДМАА полимерные соли полиариленэфиркетона проявляют полизелектролитные свойства и склонность к ассоциации: наряду с индивидуальными макромолекулами формируются ассоциаты с высокой ММ. Количественно охарактеризованы оба типа частиц. Установлена зависимость степени ассоциации от природы и содержания щелочных металлов в полимерных солях.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что свойства растворов ионсодержащих полимеров во многих случаях зависят от полярности и дипольного момента растворителя [1–3]. Ранее нами была изучена растворимость полиариленэфиркетонов в органических растворителях и проведено сравнение растворимости и вязкостного поведения нейтрального полиариленэфиркетона и его аналога с боковыми карбоксильными группами. Установлено отсутствие полизелектролитного эффекта для нейтрального полимера и для карбоксилсодержащего аналога в таких растворителях, как диоксан, ТГФ, ТХЭ, ДМАА при условии отсутствия влаги в полимере и (или) в растворителе [4].

Полиариленэфиркетон с боковыми карбоксильными группами (П-1) строения



образует полимерные соли при взаимодействии с водными растворами гидроокисей одновалентных металлов. Показано, что ионизация происходит в тем большей степени, чем больше радиус металла и чем больше его содержание в полимере. При этом растворимость полимерных солей несколько ухудшается с увеличением степени нейтрализации карбоксильных групп по сравнению с исходным полимером [5]. Кроме того, введение ионов металла может привести к существенным изменениям физических и механических свойств полимеров [5, 6].

Цель настоящей работы – изучение методом седиментации молекулярных характеристик и возможности ассоциации макромолекул полиариленэфиркетона с боковыми карбоксильными группами и его полимерных солей, содержащих разное количество щелочных металлов, в разбав-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-32636).

E-mail: tim@ineos.ac.ru

ленных растворах в растворителях различной полярности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение солей полиариленэфиркетона, содержащего боковые карбоксильные группы, с калием, натрием и литием осуществляли по методике [5]. О количестве щелочного металла в полимере судили по данным ИК-спектроскопии. Степень нейтрализации карбоксильных групп в случае калия варьировали от 20 до 100 мол. %. Содержание натрия и лития в солях составляло 34 и 25 мол. % соответственно.

Разбавленные растворы П-1 и его полимерных солей исследовали в бензиловом спирте (диэлектрическая постоянная $\epsilon = 13$, дипольный момент $\mu = 1.66$) и в DMAA ($\epsilon = 38$, $\mu = 3.72$). Бензиловый спирт перегоняли дважды при 204–206°C, DMAA тщательно сушили цеолитами в течение недели и дважды перегоняли при 166–167°C. Цеолиты предварительно прокаливали при 220°C. Растворы готовили по единой методике при нагревании до 35–40°C в течение недели.

Вязкость разбавленных растворов полимеров в указанных выше растворителях определяли с помощью капиллярного вискозиметра Уббелоде с “висящим” уровнем в диапазоне концентраций 0.06–0.50 дл/г при $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$.

ММ исходного П-1 в тетрагидрофуране ($\epsilon = 7.6$, $\mu = 1.75$) измеряли методом рассеяния света на фотогониодиффузометре “Fica” (Франция) в вертикально поляризованном свете при $\lambda = 546$ нм в диапазоне углов 30° – 150° и температуре $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Инкремент показателя преломления определяли на рефрактометре с дифференциальной кюветой.

Коэффициенты седиментации S_c и диффузии D_c рассчитывали из седиментационных данных, полученных на аналитической ультрацентрифуге МОМ 3180 (Венгрия) при длине волны 546 нм и температуре $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$, используя оптику Филпота-Свенссона. Угол наклона фазовой пластиинки (угол Филпота-Свенссона) в обоих случаях составлял 30° . Скорость вращения ротора варьировали в зависимости от задачи.

Коэффициенты диффузии D_c для четырех-пяти концентраций в диапазоне 0.15–0.40 г/дл находи-

дили по скорости размывания границы растворитель-раствор во времени. Опыты проводили в двухсекторной границеобразующей ячейке при скорости вращения ротора 6000 об/мин. Градиентную кривую для оценки D_c обрабатывали по отношению площади Q под градиентной кривой к максимальной ординате H в момент времени t (с) [7]

$$D_c = (Q/H)^2/4\pi t$$

Коэффициент седиментации S_c в том же диапазоне концентраций определяли по скорости передвижения границы растворитель-раствор во времени. Опыты проводили в двухсекторной ячейке при скорости вращения ротора 50000 об/мин. Величину S_c рассчитывали по формуле [7]

$$S_c = (dx/dt)/\omega^2 t,$$

где x – координата максимума кривой градиента концентрации в области седиментирующей границы (см), t – время (с), $\omega = 2\pi n/60$ – угловая скорость вращения ротора, n – число оборотов ротора в минуту.

Величину M_{SD} определяли по найденным значениям S_c и D_c с использованием первой формулы Сведберга [7]

$$M_{SD} = (S_c/D_c)[(RT/(1 - v\rho_0))]$$

Здесь R – газовая постоянная; T – абсолютная температура, К; v – парциальный удельный объем полимера в растворе, см³/г; ρ_0 – плотность растворителя, г/см³.

Опыты по седиментационному равновесию в DMAA проводили в двухсекторной ячейке, высота столбика раствора в ячейке 3–4 мм [8]. Концентрация полимера в растворе во всех опытах составляла $c = 0.25$ г/дл, скорость вращения ротора $n = 10000$ – 12000 об/мин, время опытов 6 ч., в течение которых в ячейке устанавливался постоянный градиент концентрации. Угол Филпота-Свенссона в этом случае был выбран равным 15° . ММ рассчитывали из данных седиментационного равновесия по формуле [8]

$$M_z = \frac{\{2RT\ln[(z_2x_1/(z_1x_2)]\}}{[(1 - v\rho_0)\omega^2(x_2^2 - x_1^2)]},$$

Таблица 1. Молекулярные параметры полимера П-1 и его калиевых солей в бензиловом спирте

Степень нейтрализации, мол. % (ИК)	$[\eta]$, дл/г	$S_0 \times 10^{13}$, с	$D_0 \times 10^7$, см ² /с	$M_{SD} \times 10^3$	V , см ³ /г
0	0.71/0.58*	0.23	0.48	73/56**	0.805
20	—	0.33	0.53	74	0.759
70	—	0.35	0.55	75	0.758
100	0.82	0.36	0.58	78	0.767

* Измерена в ТГФ.

** M_w измерена в ТГФ методом рассеяния света.

где z_1 и $z_2 = dc/dx$ – ордината градиентной кривой в произвольно выбранных точках 1 и 2, достаточно близких ко дну ячейки и мениску, см; x_1 и x_2 – координаты этих точек, см.

Парциальный удельный объем полимеров V и плотность растворителей ρ_0 определяли пикнометрически. Калибровку пикнометра перед измерениями осуществляли по ртути.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В отличие от других методов изучения разбавленных растворов полимеров метод седиментации в ультрацентрифуге обеспечивает прямую информацию о размерах и распределении частиц при условии достаточно большого различия в плотности и показателях преломления полимера и растворителя. При этом в зависимости от задачи используют различные методы седиментационного анализа.

В табл. 1 приведены молекулярные характеристики П-1 и его калиевых солей с различным содержанием калия в бензиловом спирте, а на рис. 1 – концентрационные зависимости приведенной вязкости, коэффициентов седиментации и диффузии в этом же растворителе. Как видно из рисунка, все концентрационные зависимости линейны, что однозначно свидетельствует об отсутствии диссоциации исходного П-1, и его калиевых солей. Линейность концентрационной зависимости приведенной вязкости, коэффициентов седиментации и диффузии позволила провести экспоненциальную зависимость η_{sp}, S_c и D_c на $c \rightarrow 0$, найти истинные значения этих характеристик ($[\eta], S_0, D_0$) и соответственно рассчитать истинное значение M_{SD} . Из табл. 1 следует, что ММ исходного П-1 и его калиевых солей практически одинаковы, что указывает на отсутствие ассоциатов или

образования каких-либо других структур. Этот вывод подтверждается наличием только одного пика на седиментограммах П-1 и его полимерной соли, содержащей 70 мол. % калия (рис. 2).

В ДМАА исходный П-1 ведет себя как обычный нейтральный полимер: наблюдается линейная зависимость всех гидродинамических характеристик (рис. 3), что позволяет (как и в случае бензилового спирта) определить истинные значения этих характеристик и ММ, а на седиментограмме в условиях скоростной седиментации при 50000 об/мин виден один пик, и у дна ячейки не наблюдается заметного градиента концентрации (рис. 4).

Совсем иначе ведут себя в ДМАА калиевые полимерные соли П-1. На седиментограммах, полученных в тех же условиях скоростной седиментации (рис. 4б, 4в) видны один малый пик, соответствующий низкомолекулярной части (фракция I), и большой градиент концентрации у дна ячейки, который увеличивается во времени и соответствует высокомолекулярной части полимерной соли (фракция II). Количественное содержание обеих фракций W_1 и W_2 оценивали по соотношению площадей под малым пиком и под градиентной кривой у дна ячейки.

Более того, как видно из рис. 3, в случае приведенной вязкости, коэффициентов седиментации и диффузии четко проявляется нелинейная концентрационная зависимость, устранить которую экспоненциальной на $c \rightarrow 0$ не представляется возможным. В данном случае мы можем говорить только об относительных значениях этих параметров, найденных для определенных конечных концентраций. То же касается и ММ, рассчитанных из данных седиментации и диффузии. Поэтому в табл. 2 мы привели значения S_c, D_c и M_{SD} для

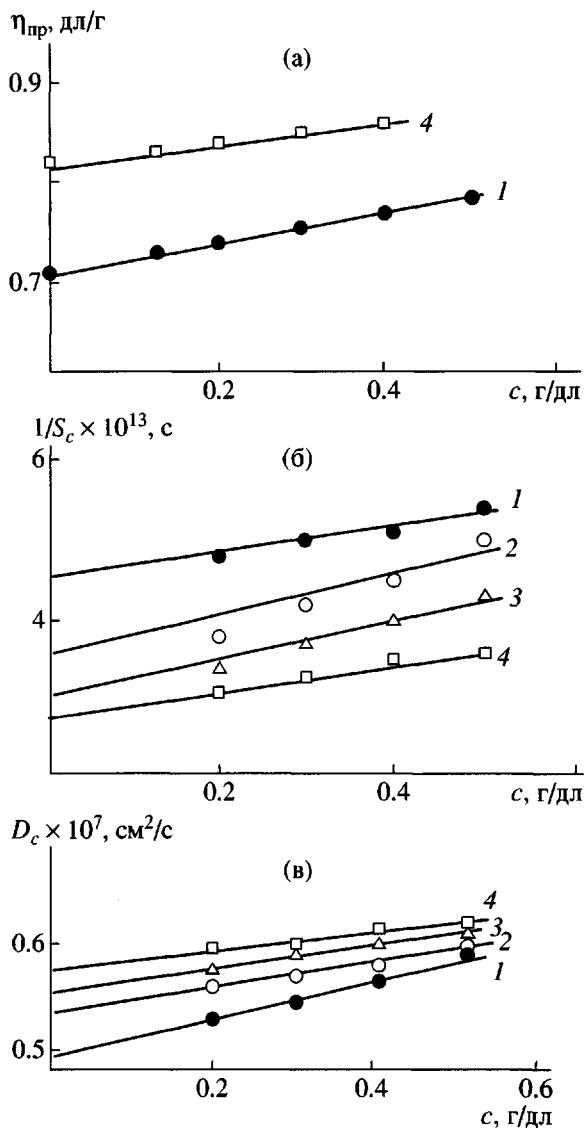


Рис. 1. Концентрационная зависимость приведенной вязкости (а), коэффициентов седиментации (б) и диффузии (в) исходного П-1 (1) и его калиевых солей, содержащих 20 (2), 70 (3) и 100 мол. % калия (4). Растворитель бензиловый спирт.

трех конечных, произвольно выбранных концентраций солей полимера П-1 в растворе (0.35, 0.25 и 0.15 г/дл), чтобы выявить тенденцию изменения гидродинамических характеристик полимерных солей при увеличении мольного содержания калия в П-1. Как видно из табл. 2, увеличение содержания калия до 100 мол. % ведет к уменьшению ММ фракции I. В этом же направлении действует и уменьшение концентрации соли в растворе (от 0.35 до 0.15 г/дл). В дальнейшем для сопоставления результатов исследования мы выбрали "сред-

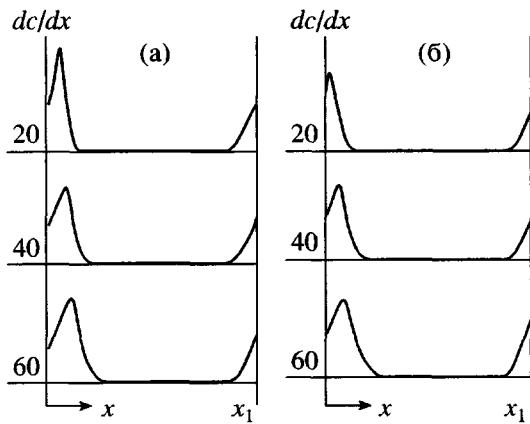


Рис. 2. Седиментограммы, полученные в условиях скоростной седиментации ($n = 50000$ об/мин) исходного П-1 (а) и его полимерной соли, содержащей 70 мол. % калия (б). Растворитель бензиловый спирт. x_1 – расстояние дна ячейки от оси вращения, см. Здесь и на рис. 4 и 6 цифры – время, мин.

нюю" концентрацию калиевой соли полимера в растворе, равную 0.25 г/дл.

Одновременно с уменьшением ММ и доли фракции I, находящейся в растворе полимерной соли калия, при повышении содержания калия до 100 мол. % увеличиваются ММ и доля фракции II, собирающейся у дна ячейки (табл. 3).

Уменьшение ММ первой фракции полимерных солей по сравнению с исходным П-1 и уменьшение ее доли по мере повышения содержания калия может быть результатом того, что в процесс ассоциации калиевой соли вовлекаются в первую очередь более длинные макромолекулы.

Следует отметить, что аналогичная картина наблюдается при изменении природы щелочных металлов, вводимых в полимерную цепь П-1. Из сравнения гидродинамических характеристик полимерных солей, содержащих примерно одинаковое количество щелочного металла (30 мол.% K, 34 мол. % Na и 25 мол. % Li), видно, что концентрационные зависимости приведенной вязкости, коэффициентов седиментации и диффузии в DMAA нелинейны (рис. 5). При переходе от калия к натрию и литию нелинейность ослабевает, при этом уменьшается склонность макромолекул к ассоциации ММ и доля ассоциатов у полимерных солей Na и Li заметно меньше, чем у полимерной соли, содержащей такое же количество калия (табл. 3).

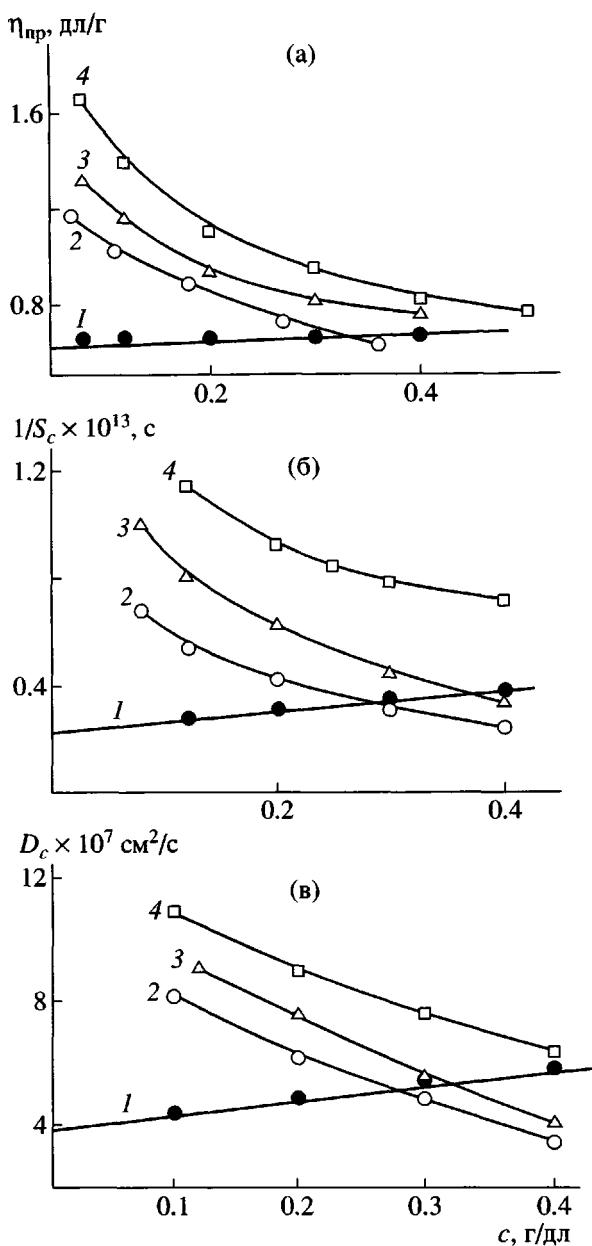


Рис. 3. Концентрационная зависимость приведенной вязкости (а), коэффициентов седиментации (б) и диффузии (в) исходного П-1 (1) и его калиевых солей, содержащих 30 (2), 50 (3) и 100 мол. % калия (4). Растворитель DMAA.

На рис. 6 в качестве примера приведены седиментограммы, полученные при седиментационном равновесии для нескольких полимерных солей щелочных металлов полимера П-1, из которых были рассчитаны ММ высокомолекулярной части (фракция II). Следует подчеркнуть, что эта ММ характеризует только высокомолекулярную часть полимерной соли, так как при выбранной нами скорости вращения ротора (10000–12000 об/мин)

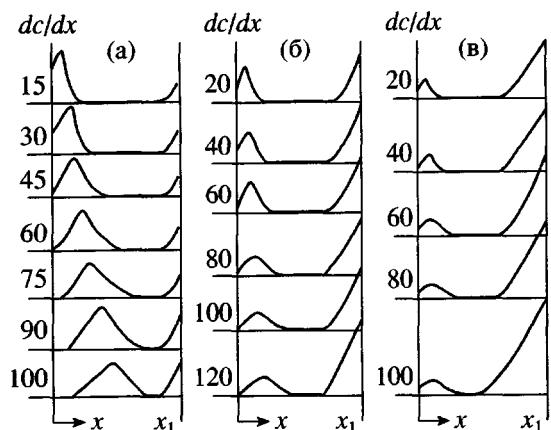


Рис. 4. Седиментограммы, полученные в условиях скоростной седиментации ($n = 50000$ об/мин) исходного П-1 (а) и его калиевых солей, содержащих 30 (б) и 100 мол. % калия (в). Растворитель DMAA.

низкомолекулярная часть не участвует в установлении седиментационного равновесия. Как видно из табл. 3, величины ММ фракции II, измеренных при указанной скорости вращения ротора и для выбранной концентрации, составляют $(400\text{--}600) \times 10^3$, что на порядок выше ММ фракции I. Этот экспериментальный факт позволяет считать, что в растворах исследованных солей в DMAA происходит ассоциация макромолекул. Следует отметить, что образовавшиеся ассоциаты стабильны во времени: при выдержке растворов полимерной соли, содержащей 30 мол. % калия, в течение двух месяцев при комнатной температуре и в темноте ММ и соотношение фракций не меняются (табл. 3).

Таким образом, макромолекулы солей щелочных металлов полимера П-1 в DMAA, являющихся полиэлектролитами, способны к ассоциации. Причиной взаимного притяжения отрицательно заряженных полимерных цепей, обусловливающего образование их ассоциатов, могут быть электростатические взаимодействия между сольватированными катионами щелочных металлов и отрицательно заряженными анионами COO^- . Взаимному притяжению полимерных цепей и образованию ассоциатов способствует также ухудшение термодинамического качества растворителя, связанное с увеличением ММ ассоциатов и количества щелочного металла в полимере. Аналогичное явление наблюдалось также авторами [9, 10] для других полимерных систем. Влияние термодинамического качества растворителя на

Таблица 2. Молекулярные параметры фракции I калиевых солей полиариленэфиркетона для нескольких концентраций в DMAA по данным скоростной седиментации в ультрацентрифуге

Степень нейтрализации, мол. % (ИК)	$S_c \times 10^{13}$, с	$D_c \times 10^7$, см ² /с	$M_{SD} \times 10^3$	$S_c \times 10^{13}$, с	$D_c \times 10^7$, см ² /с	$M_{SD} \times 10^3$	$S_c \times 10^{13}$, с	$D_c \times 10^7$, см ² /с	$M_{SD} \times 10^3$
	$c = 0.35$ г/дл			$c = 0.25$ г/дл			$c = 0.15$ г/дл		
30	3.74	4.20	75.0	2.65	5.53	41.0	2.04	7.06	24.3
50	2.56	4.85	45.2	1.90	6.75	24.2	1.42	8.54	17.0
100	1.26	7.10	15.0	1.17	8.40	11.8	0.95	9.50	8.5
34*	3.82	4.0	81.2	2.96	4.82	52.4	2.38	5.92	46.1
25**	4.0	3.81	89.5	3.38	4.10	70.0	3.13	4.29	62.0

* Нейтрализация NaOH и ** LiOH.

Таблица 3. Молекулярные параметры полиариленэфиркетона П-1 и его калиевых солей

Степень нейтрализации, мол. % (ИК)	W_1 , %	η_{ud}/c , г/дл	$S_c \times 10^{13}$, с	$D_c \times 10^7$, см ² /с	$M_{SD} \times 10^3$	W_2 , %	$M_z \times 10^3$	V , см ³ /г
	Фракция I					Фракция II		
0	100	0.62	4.17	3.82	83.8	0	0	0.822
30	23	0.86	2.65	5.53	41.0	77	395	0.757
30*	22	—	2.60	5.60	39.7	78	400	0.757
50	17	1.02	1.90	6.75	24.0	83	460	0.767
50**	17	0.88	2.67	6.50	35.5	83	455	0.767
100	10	0.75	1.08	8.40	11.2	90	600	0.754
34***	30	0.77	2.96	4.82	52.4	70	335	0.765
25****	38	0.65	3.38	4.10	69.7	62	273	0.754

* Через два месяца хранения в темноте при комнатной температуре.

** Растворитель DMAA + 3 об. % воды.

*** Na- соль, **** Li- соль.

процесс ассоциации подтверждается также изменениями вязкости и ММ полимерной соли, содержащей 50 мол. % калия, в сухом DMAA и в DMAA с 3 об. % воды (рис. 7). Вода ухудшает термодинамическое качество DMAA, поскольку является осадителем как для полимера П-1, так и для его соли. В результате макромолекулярный клубок становится менее проницаемым и более плотным, вязкость уменьшается, но увеличивается число контактов между ионами щелочного металла и группами COO^- , и ММ возрастает за счет ассоциации (табл. 3).

Следует отметить еще один интересный экспериментальный факт. Как видно из табл. 2 и 3, парциальный удельный объем V в бензиловом спирте и в DMAA при введении щелочного металла в полимерную цепь вначале заметно уменьшается по сравнению с парциальным объемом исходного П-1, а затем практически не зависит ни от природы и качества растворителя, ни от количества и природы щелочного металла. Это означает, что плотность макромолекулярных клубков (плотность – величина, обратная парциальному удельному объему) не меняется с изменением указанных выше условий.

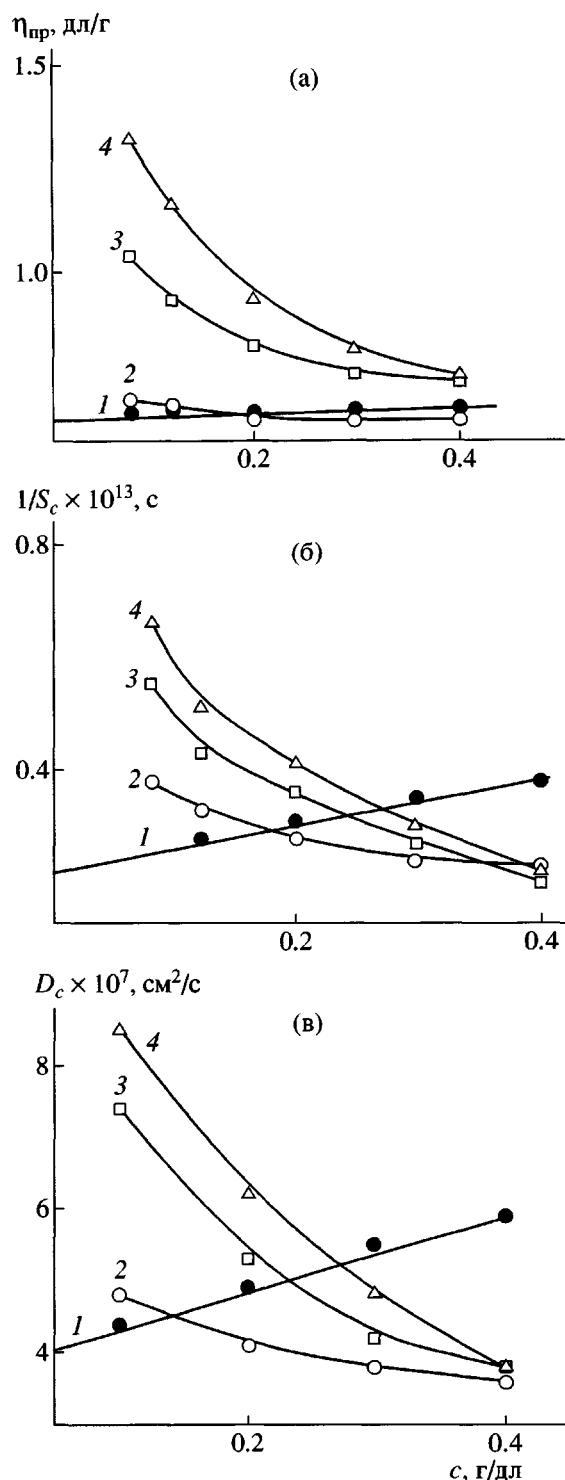


Рис. 5. Концентрационная зависимость приведенной вязкости (а), коэффициентов седиментации (б) и диффузии (в) исходного П-1 (1) и его солей, содержащих 25 мол. % Li (2), 34 мол. % Na (3) и 30 мол. % калия (4). Растворитель DMAA.

В заключение отметим, что введение ионов металла в полиариленэфиркетон с боковой кар-

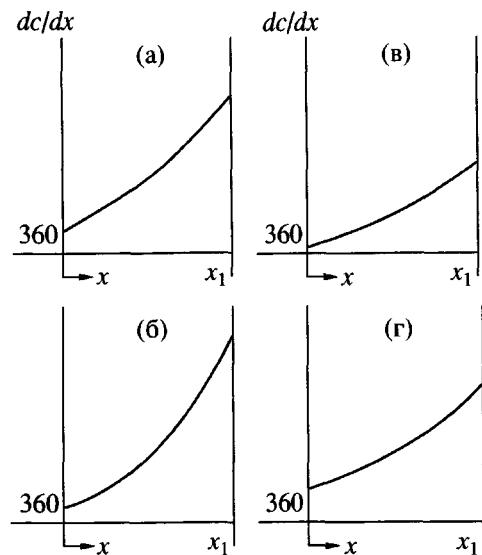


Рис. 6. Седиментограммы, полученные в условиях седиментационного равновесия для полимерных солей, содержащих 30 (а) и 100 мол. % калия (б), а также 34 мол. % Na (в) и 25 мол. % Li (г). $n = 10000$ (а, б) и 12000 об/мин (в, г). Растворитель DMAA.

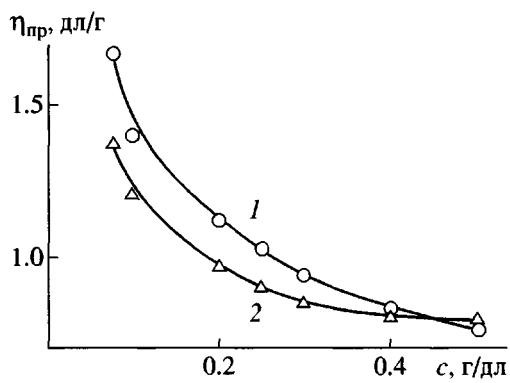


Рис. 7. Концентрационная зависимость приведенной вязкости полимерной соли, содержащей 50 мол. % калия в "сухом" DMAA (1) и в DMAA + 3 об. % воды (2).

боксильной группой приводит к ассоциации полимерных солей в растворе, причем этот процесс зависит от природы растворителя. В бензиловом спирте ассоциация отсутствует, а в DMAA макромолекулы проявляют склонность к ассоциации, ММ возрастает на порядок и тем больше, чем больше металла содержится в соли.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Моравец Г. // Макромолекулы в растворе / Под ред. Каргина В.А., Туторского И.А. М: Мир, 1967.

2. Тагер А.А. // Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
3. Chu B., Wang Z. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 12. P. 1119.
4. Дубровина Л.В., Салазкин С.Н., Тимофеева Г.И., Донецкий К.П., Брагина Т.П., Роговина Л.З. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 12. С. 2170.
5. Роговина Л.З., Никифорова Г.Г., Бузин М.И., Васильев В.Г., Тимофеева Г.И., Дубровина Л.В., Брагина Т.П., Комарова Л.И., Рябев А.Н., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Папков В.С. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 12. С. 2072.
6. Васильев В.Г., Никифорова Г.Г., Роговина Л.З., Дубровина Л.В., Брагина Т.П., Комарова Л.И., Тимофеева Г.И., Бузин М.И., Салазкин С.Н., Папков В.С., Рябев А.Н. // Докл. РАН. 2002. Т. 382. № 5. С. 649.
7. Svedberg T., Pedersen K.O. // The Ultracentrifuge. New York: Oxford Univ. Press, 1940.
8. Van Holde K.E., Baldwin R.L. // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. № 6. P. 734.
9. Aseyev V.O., Klenin S.I., Tenhu H., Grillo I., Geissler E. // Macromolecules. 2001. V. 41. № 11. P. 3706.
10. Мельников А.Б., Лысенко Е.А., Рюмцев Е.И., Лезов А.В. // Тез. докл. Третьей Всероссийской Карагинской конференции "Полимеры-2004". М.: МГУ, 2004. Т. 1. С. 191.

Poly(arylene ether ketone) Bearing Side Carboxyl Groups and Related Salts: Sedimentation Study of Molecular Characteristics and Association

**G. I. Timofeeva, L. V. Dubrovina, T. P. Bragina, G. G. Nikiforova,
V. G. Vasil'ev, L. I. Komarova, M. I. Buzin, A. N. Ryabev, V. V. Shaposhnikova,
S. N. Salazkin, V. S. Papkov, and L. Z. Rogovina**

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

Abstract—Dilute-solution properties of poly(arylene ether ketone) containing side carboxyl groups and its alkali-metal polymeric salts in benzyl alcohol and DMAA were studied by sedimentation analysis in an ultracentrifuge, static light scattering, viscometry, and dilatometry. For the polymer, linear concentration dependences of hydrodynamic characteristics (viscosity and coefficients of sedimentation and diffusion) were established in both the solvents. For polymeric salts, analogous dependences were observed only in benzyl alcohol. In DMAA, the polymeric salts of poly(arylene ether ketone) demonstrated polyelectrolyte behavior and the tendency toward association: in addition to individual macromolecules, high-molecular-mass associates were formed. Particles of both kinds were quantitatively characterized. It was demonstrated that the degree of association depends on the nature and content of alkali metals in the polymeric salts.