

объяснением изменения прочности клеевого соединения в зависимости от толщины клеевого шва.

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности  
Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
26 V 1967

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. J. Bikerman, *The Science of Adhesive Joints*, Akademie Press, New York — London, 1961, p. 30.
2. H. Dunken, *Plaste und Kautschuk*, 9, 314, 1962.
3. А. М. Медведева, Т. П. Сыроватко, А. И. Житловская, Л. А. Аматуна и, М. Г. Никогосян, *Каучук и резина*, 1966, № 4, 22.
4. Б. М. Горелик, И. Г. Жихаревич, М. Ф. Бухина, Заводск. лаб., 2, 202, 1966.
5. J. A. Koutsky, A. G. Walton, E. Bauer, *J. Polymer Sci.*, 4, A-2, 611, 1966.
6. H. Schonhorn, *J. Polymer Sci.*, B2, 465, 1964.
7. В. А. Каргин, Т. И. Соколова, Т. К. Шапошникова, Высокомолек. соед., 7, 385, 1965.
8. Г. Л. Слонимский, Ю. К. Годовский, Высокомолек. соед., 8, 718, 1966.
9. A. N. Gent, *Trans. Faraday Soc.*, 50, 521, 1954.
10. I. W. McBain, *J. Phys. Chem.* 31, 1674, 1927.
11. J. Th. G. Overbeek, M. I. Spragga, *Dis. Faraday Soc.*, 1954, № 18, 12; Б. В. Дерягин, *Dis. Faraday Soc.*, 1954, № 18, 85.
12. J. J. Bikerman, *J. Soc. Chem. Industr. transact.*, 60, 23, 1941.
13. П. П. Кобеко, *Аморфные вещества*, 1953, стр. 248.
14. W. C. Wake, *Trans. and Proc. Inst. Rubber Ind.*, 35, 145, 1959; *Химия и технол. полимеров*, 1960, № 12, 136.
15. Ю. М. Малинский, И. В. Эпельбаум, Л. И. Иванова, Г. В. Виноградов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 8, 1886, 1966.

---

УДК 661.733.01:53:541.64

## ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ ДИХЛОРАНГИДРИДОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ И ПОБОЧНЫЕ РЕАКЦИИ ПРИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

*Д. Ф. Соколова, Л. Б. Соколов*

Синтез полимеров поликонденсацией в растворе с применением дихлорангидридов дикарбоновых кислот находит в настоящее время широкое применение [1, 2]. Однако некоторые растворители могут химически взаимодействовать с дихлорангидридами, при этом подобные реакции ограничивают молекулярный вес полимера, а иногда делают получение достаточно высокомолекулярного полимера невозможным [3]. Поэтому оценка отношения растворителей к дихлорангидридам с точки зрения возможности протекания химических реакций между ними представляет большой интерес. Поскольку молекулярный вес полимера при синтезе в растворе может также ограничиваться рядом иных факторов (чистота мономеров, выпадение полимера из раствора и т. д.), возникает необходимость оценки побочных реакций иными методами, чем пробная поликонденсация.

Нами были определены теплоты растворения дихлорангидридов изофталевой (ХАИК) и себациновой (ХАСК) кислот в ряде органических растворителей и полученные данные использованы для оценки возможности протекания реакций дихлорангидридов с растворителями, т. е. побочных реакций.

## Результаты опытов и их обсуждение

Данные об интегральных теплотах растворения ХАИК в различных растворителях приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что по теплотам растворения органические растворители делятся на две большие группы: 1) растворители, в которых теплота растворения ХАИК отрицательная (поглощение тепла) и 2) растворители, в которых теплота растворения положительная (выделение тепла).

Таблица 1

Теплота растворения ХАИК в органических растворителях при 25°

№ п/п	Растворитель	Интеграль- ная теплота растворения, ккал/моль	Продол- житель- ность раствора- ния, мин.	Возможность синтеза вы- сокомолеку- лярных по- лиамидов
1	Четыреххлористый углерод	-6,6		—
2	Нитробензол	-5,37		—
3	Метиленхлорид	-5,06		
4	Толуол	-4,96	0,2--0,3	Да [5]
5	Тетрахлорэтан	-4,44		Да [2]
6	Хлороформ	-4,16		
7	Тетрагидрофuran	-4,00		
8	N,N,N',N'-Тетраметилмочевина	4,3	3	Да [4]
9	N-Метилцирролидон	10,5	8	Да [5]
10	Диметилацетамид	13,7	6	Да [2]
11	Пирролидон	37,7	0,5	—
12	Диметилформамид	48,9	0,5	Нет [3]

Следовательно, даже при грубой оценке органические растворители оказываются не одинаковыми по отношению к ХАИК.

Для выяснения того, какие растворители являются инертными по отношению к ХАИК, нами была проанализирована система ХАИК с одним из растворителей первой группы — тетрагидрофурном. Были измерены вязкость и плотность смеси тетрагидрофурна — ХАИК в зависимости от состава при 50°, т. е. выше температуры плавления ХАИК. Результаты измерений приведены на рис. 1 (а и б).

Из рис. 1 видно, что как вязкость системы, так и плотность линейно меняются с изменением состава, что показывает отсутствие взаимодействия в системе ХАИК — тетрагидрофурн [6].

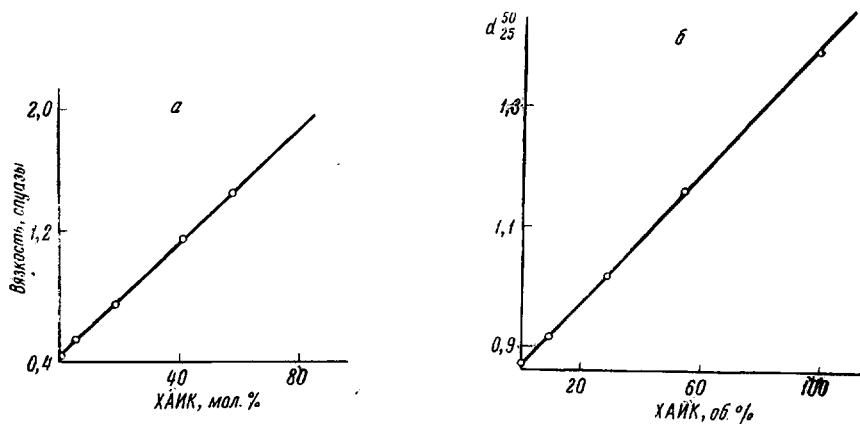
Если принять во внимание, что в этой группе растворителей теплота растворения ХАИК в зависимости от природы растворителя меняется сравнительно мало, то можно считать все растворители первой группы (с 1 по 7, табл. 1) химически инертными по отношению к ХАИК.

Вторая группа растворителей (с 8 по 12, табл. 1) имеет положительный знак и большую величину тепловыделения. Сравнение теплот растворения ХАИК в этих растворителях с определенной нами теплотой взаимодействия его с *m*-фенилендиамином (61,4 ккал/моль) показывает, что в ряде случаев эти теплоты соизмеримы. Таким образом, следует считать, что растворители второй группы (растворители амидного типа) вступают в химическую реакцию с ХАИК.

Действительно, при растворении ХАИК в тетраметилмочевине и диметилацетамиде при достаточно быстрой автоматической записи изменения температуры во время калориметрического опыта вначале записывается пик быстрого эндотермического процесса растворения ХАИК, а затем регистрируется более медленный экзотермический процесс, характеризующий взаимодействие ХАИК с растворителем. При ориентировочном подсчете эндотермической части процесса получили величину  $Q_p = -4$  ккал/моль, близкую к теплотам растворения в инертных раствори-

телях. В других растворителях амидного типа подобного эндотермического пика обнаружить не удалось из-за быстрого и большого положительного тепловыделения.

Таким образом, величина теплоты растворения хлорангидридов в том или ином растворителе может дать качественный ответ о возможности побочных реакций при поликонденсации. Данные табл. 1, где приведены также сведения о возможности синтеза высокомолекулярных ароматических полиамидов в ряде растворителей, подтверждают это. Так, теплота растворения ХАИК в диметилацетамиде 13,7 ккал/моль и время взаимо-



Зависимость вязкости (а) и плотности (б) системы тетрагидрофуран — ХАИК от состава при 50°

действия с растворителем около 6 мин.; в этом растворителе могут быть получены ароматические полиамиды с характеристической вязкостью более 1,5 дл/г [2]. Теплота растворения ХАИК в диметилформамиде 48,9 ккал/моль и время взаимодействия с растворителем 20—30 сек.; в этом случае те же полимеры получаются с характеристической вязкостью 0,07 дл/г [3].

Наши выводы хорошо согласуются с оценкой интенсивности реакции ХАИК + растворитель амидного типа, проведенной в работе [3] изучением модельной реакции ХАИК + анилин в среде диметилформамида и диметилацетамида. В приведенной работе побочные реакции оценивали по количествуmonoанилида в продуктах реакции, так как при отсутствии побочного взаимодействия ХАИК с растворителем образуется только дianилид. Так, было найдено, что при проведении реакции в диметилформамиде monoанилида образуется 70%, а в диметилацетамиде — 2—5%. Таким образом, прямое определение доли побочных процессов при ацилировании аминов в растворителях амидного типа подтверждает вывод, сделанный нами на основании калориметрических измерений.

Достаточно большая теплота растворения ХАИК в диметилацетамиде говорит о том, что хотя побочные процессы в этом растворителе идут менее интенсивно, чем в диметилформамиде, но все же они значительны. Это объясняется невозможностью синтеза полимеров на основе ХАИК путем жидкой дозировки (предварительное растворение ХАИК в диметилацетамиде) и, вероятно, затрудняет достижение очень высоких молекулярных весов в этом растворителе.

Исходя из табл. 1, следует считать наиболее инертным растворителем амидного типа тетраметилмочевину и N-метилпирролидон.

Очевидно, что интенсивность взаимодействия хлорангидридов с растворителями амидного типа будет зависеть не только от природы растворителя, но и от реакционной способности хлорангидрида. Нами были

определенены и сравнены теплоты растворения ХАИК и ХАСК в диметилформамиде и в диметилацетамиде (см. табл. 2).

Из табл. 2 видно, что теплота растворения ХАСК в этих растворителях меньше, чем ХАИК. Поправка на теплоту плавления ХАИК ( $-4,94 \pm 0,13$  ккал/моль) не изменит общей картины. Следовательно, взаимодействие ХАСК с ДМФА и ДМАА протекает в меньшей степени, чем в случае ХАИК. Следует отметить пропорциональность теплот растворения константам диссоциации соответствующих кислот. Нами была сделана попытка определить теплоту взаимодействия оксалилхлорида

Таблица 2

**Интегральные теплоты растворения ХАИК и ХАСК в диметилформамиде (ДМФА) и в диметилацетамиде (ДМАА) при 25°**

Хлор-ак-гидрид	Константа диссоциации кислоты [7]	ДМФА		ДМАА	
		теплота рас-творения, ккал/моль	время рас-творения, мин.	теплота рас-творения, ккал/моль	время рас-творения, мин.
ХАСК	$K_1 = 2,34 \cdot 10^{-5}$ $K_2 = 2,55 \cdot 10^{-6}$	26,4	0,5	1,6	6
ХАИК	$K_1 = 3,5 \cdot 10^{-4}$ $K_2 = 3,5 \cdot 10^{-5}$	48,9	0,5	13,7	6

( $K_1 = 5,9 \cdot 10^{-2}$  и  $K_2 = 6,4 \cdot 10^{-5}$ ) с ДМФА и ДМАА, но из-за чрезвычайно бурного характера течения реакции нам это не удалось. Следовательно, растворители амидного типа не могут быть использованы при синтезе полимеров на основе дихлорангидридов очень сильных кислот. Так, не были получены высокомолекулярные полимеры в диметилацетамиде с применением дихлорангидрида перфторглутаровой кислоты [8].

Таким образом, по термохимическим данным о теплоте и о времени взаимодействия хлорангидрида кислоты с растворителем амидного типа можно судить о наличии побочных реакций и их роли при синтезе полимеров.

### Экспериментальная часть

ХАИК\* был синтезирован из изофтальевой кислоты и хлористого тионила. После синтеза образцы подвергали двукратной перекристаллизации из петролейного эфира и перегоняли в вакууме. Температура замерзания не ниже 43,6°. ХАСК\* также был синтезирован из кислоты и хлористого тионила и подвергался вакуумной перегонке; т. кип. 190°/40 мм.

Растворители подвергали тщательной осушке: первые шесть растворителей, приведенные в табл. 1, осушали в соответствии с рекомендациями [9]: тетрагидрофуран в течение двух суток сушили твердым едким кали, диметилформамид и диметилацетамид сушили безводной окисью бария. Осушенные и перегнанные растворители содержали влаги не более 0,05% (контроль влаги по Фишеру).

Следует отметить необходимость применения для калориметрических исследований свежеочищенных растворителей, так как растворители амидного типа при стоянии могут разлагаться с выделением аминов, что может сильно исказить результаты измерений.

Теплоты растворения определяли при помощи калориметра с изотермической оболочкой, описанного ранее в работе [10]. В тонкостенный стаканчик из нержавеющей стали заливали от 20 до 10 м.л. растворителя. Стаканчик закрывали тефлоновой пробкой, в центре которой проходила мешалка с прикрепленной на конце стеклянной ампулой с ХАИК или ХАСК. Навеску ХАИК брали от 0,05 до 0,2 г. Стаканчик закрепляли в медном гнезде калориметра, погруженном в термостат. Между стенками гнезда калориметра и стаканчика были зажаты три соединенных последовательно батареи термопар, общим числом 120 шт. Термо-ЭДС термопар непосредственно записывалась

\* Авторы выражают благодарность Т. В. Кудим и В. С. Наумову за предоставление образцов ХАИК и ХАСК.

на ленту электронного потенциометра ЭПП-09. После каждого опыта проводили градуировку калориметра по электрическому току. Термическая постоянная сухого калориметра составляла 4,6 кал/град. Определение каждой теплоты растворения проводилось 4—5 раз. Точность измерений составляла  $\pm 1\%$ .

Подобным же методом была определена теплота реакции между твердым ХАИН и раствором *m*-фенилепдиамина в диметилацетамиде.

## Выходы

1. Определены теплоты растворения дихлорангидрида изофтальевой кислоты в четыреххлористом углероде, нитробензоле, метиленхлориде, толуоле, тетрахлорэтане, хлороформе, тетрагидрофуране, N,N,N',N'-тетраметилмочевине, диметилацетамиде, N-метилпирролидоне, диметилформамиде и пирролидоне и дихлорангидрида себациновой кислоты в диметилформамиде и диметилацетамиде.

2. Предложен термохимический метод оценки побочных реакций хлорангидридов дикарбоновых кислот с растворителями амидного типа, ограничивающих образование высокомолекулярных продуктов.

Научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
21 VI 1967

## ЛИТЕРАТУРА

1. P. W. Morgan, Condensation Polymer By Interfacial and Low Temperature Methods, New York, Interscience, 1965.
2. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Хим. волокна, 1965, № 4, 22.
3. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 7, 772, 1965.
4. Л. Б. Соколов, Т. А. Кудим, Докл. АН СССР, 158, 1139, 1964.
5. Англ. пат. 871578; Chem. Abstrs, 56, 24113, 1962.
6. В. Я. Аносов, С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, Изд-во АН СССР, 1947.
7. Химическая энциклопедия, т. 1, 1961, стр. 413, т. IV, 1965, стр. 772.
8. А. Я. Якубович, Р. Н. Гитина, Высокомолек. соед., 8, 1137, 1966.
9. А. Вайсбергер, Э. Прокшаузер, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
10. В. П. Васильев, Г. А. Лобанов, Ж. неорган. химии, 11, 699, 1966.

УДК 678.01:53:678.674

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ

*С. А. Павлова, В. В. Коршак, Ю. А. Чернокордик*

Ранее нами сообщалось о кинетических исследованиях поликонденсации разветвленных полиэфиров гликолов и трихлорангидрида тримезиновой кислоты (ТХТК) [1]. Эти исследования показали возможность остановки процесса поликонденсации на любой стадии завершенности реакции. Было установлено, что реакционная способность полиэтиленгликолов не зависит от их молекулярного веса.

В данной работе нас интересовало влияние разветвленности на молекулярновесовое распределение (МВР) полиэфира.

Используя данные кинетических измерений, мы синтезировали полиэфиры с различными соотношениями исходных компонентов, но с практически одинаковой степенью завершенности реакции, а также полиэфиры с различной степенью завершенности реакции, но с одинаковым эквивалентным соотношением исходных компонентов. Полиэфиры получали поликонденсацией полиэтиленгликоля, молекулярный вес которого был равен 1000, с трихлорангидридом тримезиновой кислоты в дитолилметане при 120°. Степень завершенности реакции контролировали по выделению хлористого водорода.