

УДК 541.64:542.952/954:620.183

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ

Г. Л. Берестнева, М. С. Гергая, В. В. Коршак

Многие жесткоцепные термостойкие полимеры являются аморфными и не обладают отчетливо выраженной надмолекулярной структурой. Это не позволяет применить к изучению их строения классических методов структурного анализа и методов непосредственного наблюдения. Тем не менее ряд их физических и физико-механических свойств колеблется в достаточно широких пределах, что зачастую связано с предысторией объектов [1]. Причиной этого могут быть различия в расположении и упаковке молекул или их агрегатов, в характере их взаимодействий. Поэтому весьма перспективными для изучения особенностей структуры и ее изменений как в процессе синтеза, так и в процессе переработки жесткоцепных полимеров могут оказаться термодинамические методы. Один из таких методов — сорбционный [2] — применялся нами для изучения строения ряда полимеров, обладающих разными свойствами.

В этом случае характеризовать плотности упаковки могут величины удельной поверхности, суммарного объема пор, эффективных радиусов пор.

Ниже излагаются результаты исследования структуры некоторых поли-1,3,4-оксадиазолов, полученные с помощью метода сорбции.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны аморфные поли-(2,5(*p,p'*-дифениленоксид))-1,3,4-оксадиазол (полимер IX) [3], поли-(2,5-(*p,p'*-дифениленфталид))-1,3,4-оксадиазол (полимер I) [4] и ряд смешанных поли-1,3,4-оксадиазолов, в которых в определенном соотношении содержались остатки дифенилоксид- и дифенилфталид-дикарбоновых кислот (полимеры II—VIII) [5].

Ряд свойств этих полимеров был описан нами ранее [5]. При этом было высказано предположение, что различия в комплексе физических и физико-механических свойств связаны не с особенностями их надмолекулярных структур, а с различным характером упаковки их цепных молекул, обусловленным введением боковой фталидной группировки.

Все исследуемые полимеры, как показано в таблице, обладали приблизительно одинаковой величиной приведенной вязкости в смеси тетрахлорэтана с фенолом (3 : 1).

Изотермы сорбции были получены с помощью весов Мак-Бена * при $25 \pm 0,05^\circ$; чувствительность используемых кварцевых спиралей составляла 1,43—1,52 мг/мм [6].

В качестве инертных сорбатов были выбраны *n*-ксилол с $p_s = 20$ мм рт. ст. и *n*-гептан с $p_s = 53$ мм рт. ст. (p_s — давление насыщенных паров при данной температуре). О взаимодействии в системе сорбент — сорбат судили по данным калориметрических измерений теплот смешения ** и по набуханию (все исследованные полимеры не набухали в *n*-ксилоле и в гептане).

* Установка смонтирована по схеме, заимствованной в физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова. Авторы выражают благодарность Т. В. Гатовской за предоставленную возможность ознакомления с работой установки.

** Тепловые эффекты смешения были определены Э. З. Файнбергом, за что авторы выражают ему глубокую благодарность.

Экспериментальные данные определения суммарного объема пор и удельной поверхности по БЭТ для поли-1,3,4-оксадиазолов

Условное обозначение полимера	Соотношение остатков дифенилоксид- и дифенилфталидкарбоновых кислот в поли-1,3,4-оксадиазоле общего строения		$\eta_{уд}/c$	Сорбция <i>n</i> -кисиола				Сорбция <i>n</i> -гептана			
	<i>m</i>	<i>n</i>		<i>b</i>	a_m , ммоль/г	$\delta_{уд}$, м ² /г	ω_0 , см ³ /г	<i>b</i>	a_m , ммоль/г	$\delta_{уд}$, м ² /г	ω_0 , см ³ /г
I	1,0	0	1,65	0,425	1,65	376	0,1862	0,05	0,470	121	0,0923
II	0,875	0,125	1,78	0,405	1,50	342	0,1778				
III	0,750	0,250	1,73	0,385	1,38	315	0,1698				
IV	0,625	0,375	1,74	0,380	1,34	306	0,1679				
V	0,500	0,500	1,95	0,355	1,14	262	0,1585	0,11	0,346	89	0,0872
VI	0,375	0,643	1,94	0,340	1,05	241	0,1531				
VII	0,250	0,750	1,91	0,320	0,999	228	0,1462				
VIII	0,125	0,875	1,98	0,308	0,931	214	0,1422				
IX	0	1,0	1,68	0,240	0,820	185	0,1216	1,5	0,057	14,7	0,0155

Поскольку изотермы сорбции исследуемых полимеров имеют вид, характерный для адсорбентов со смешанной пористостью [7], полученные изотермы сорбции обсчитываются по методу БЭТ [8] и по уравнению Дубинина — Радушкевича [9]. Величина удельной поверхности $s_{уд}$ по БЭТ рассчитывается по уравнению [8]

$$s_{уд} = a_m \cdot \omega N_A \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{г},$$

где a_m — количество милямолов сорбированного вещества, соответствующего мономолекулярному адсорбционному слою, ω — площадь см^2 , приходящаяся на одну молекулу адсорбированного вещества в мономолекулярном слое. Величина ω определяется из уравнения

$$\omega = 4 \cdot 0,866 [M / (4\sqrt{2} \cdot N_A d)]^{2/3} \text{ см}^2,$$

где M — молекулярный вес сорбируемого вещества, d — плотность сорбата, ω для n -гептана $= 42,85 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ и для n -ксилола $= 38,02 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$.

Изотермы сорбции, пересчитанные в координатах уравнения Дубинина — Радушкевича, в случае правильного выбора расчетного уравнения должны представлять прямые, отсекающие от оси ординат отрезки b , равные $\lg \omega_0 / V$ (рис. 3, 4).

Величина объема V 1 миляя сорбента для n -гептана составляла $0,148 \text{ см}^3/\text{ммоль}$, для n -ксилола — $0,07 \text{ см}^3/\text{ммоль}$.

Все полученные значения $s_{уд}$ и ω_0 для изученных полимеров приведены в таблице.

Обсуждение результатов

Твердые полимеры при сорбции инертных паров не изменяют своей структуры. Поэтому, как вид сорбционных кривых, так и ряд характеристик (удельная поверхность полимера, суммарный объем пор и т. д.), рассчитанных из сорбционных данных и представленных в таблице, позволяют получать значительную информацию о первоначальной структуре полимера.

Необходимо отметить существенное различие в полученных значениях величин удельной поверхности и суммарного объема пор по n -ксилолу и n -гептану (таблица). Как показали калориметрические измерения, это вызвано не разным характером взаимодействия сорбента с сорбатом, а различиями в размерах молекул, в их пространственном строении и характере ориентации молекул сорбата к поверхности сорбента. Естественно ожидать, что чем меньше молекулы сорбата, тем вероятней их проникновение в более тонкие поры и тем, естественно, выше все сорбционные характеристики.

Такой подбор инертных сорбатов позволил выявить более детальную картину структуры полимеров за счет возможности более подробного и раздельного исследования сорбции в зоне малых (n -ксилол) и больших (капиллярная конденсация n -гептана) p/p_∞ . S-образная форма изотерм сорбции аморфных поли-1,3,4-оксадиазолов I, V и IX (рис. 1) и десорбционный гистерезис свидетельствуют о существовании в полимере достаточно крупных пор, в которых происходит капиллярная конденсация паров сорбата. Вместе с тем на изотерме сорбции при значениях $p/p_\infty = 0,15 - 0,3$ для полимеров I и V, содержащих в цепи фталидные группировки, наблюдается плато. Наличие его в этой же зоне p/p_∞ еще четче наблюдается на изотермах сорбции n -ксилола (рис. 2), подобных изотермам насыщения Лэнгмюра. Такая площадка на изотерме сорбции n -ксилола, размер молекул которого мал, может быть связана с поглощением в другого вида порах — микропорах, заполняемых при этих значениях p/p_∞ полностью, хотя поверхность сорбента еще не вся занята. К сожалению, из-за экспериментальных трудностей не удалось провести сорбцию n -ксилола при относительно высоких давлениях пара.

Изотермы сорбции n -ксилола для полиги-1,3,4-оксадиазолов I—IX (рис. 3) и n -гептана для полимеров I, V и IX (рис. 4) в координатах

уравнения Дубинина — Радушкевича ($\lg a = \lg(p_s/p)^2$) в области малых p/p_s , сорбции линейны, что свидетельствует о тонкопористой структуре сорбентов. Интересно отметить, что сорбционная способность полимеров I—VIII в зоне малых p/p_s , высокая, т. е. поверхность, по которой происходит сорбция, достаточно развита. Это означает, что в полимере преобладают поры очень малых размеров. Возникновение этих пор может быть связано со стерическими трудностями при

Рис. 1. Изотермы сорбции *n*-гептана поли-1,3,4-оксациазолами I, V, IX; x/m — равновесное количество сорбции

Рис. 2. Изотермы сорбции *n*-ксилола поли-1,3,4-оксациазолами I—IX; a — равновесное количество сорбции

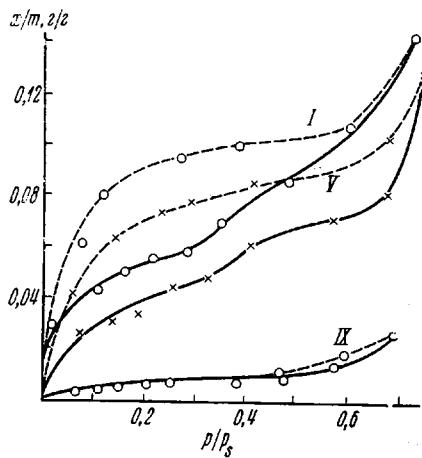


Рис. 1

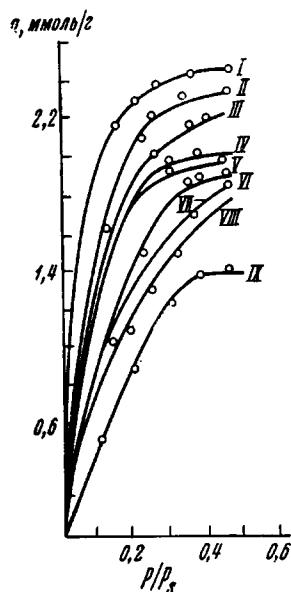


Рис. 2

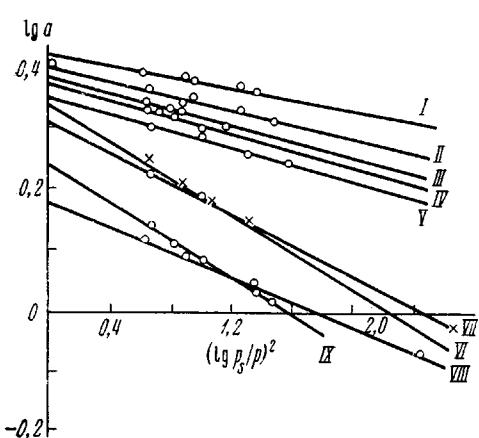


Рис. 3

Рис. 3. Изотермы сорбции *n*-ксилола поли-1,3,4-оксациазолами I—IX в координатах уравнения Дубинина — Радушкевича

Рис. 4. Изотермы сорбции *n*-гептана поли-1,3,4-оксациазолами I, V, IX в координатах уравнения Дубинина — Радушкевича

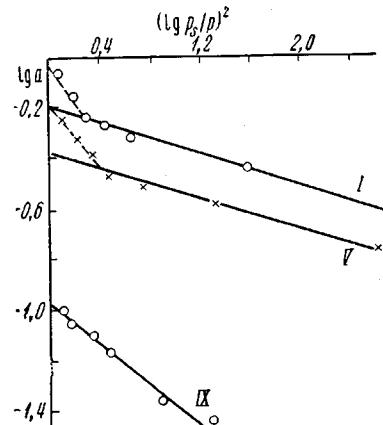


Рис. 4

упаковке цепных молекул, обусловленных введением боковой фталидной группировки. Это подтверждается наблюдаемой четкой корреляцией между количеством боковых фталидных группировок, вводимых в полимерную

цепь, и величинами удельной поверхности, определяемой по методу БЭТ (рис. 5 и 6) и суммарного объема пор (рис. 7). Наблюдаемая аддитивность позволяет предположить высокую регулярность в расположении фрагментов по цепи и отсутствие блочности в рассматриваемых полимерах. Таким образом, у аморфных-1,3,4-оксадиазолов, содержащих боковую фталидную группировку, по-видимому, существует два вида пустот: микро и макро. Низкая

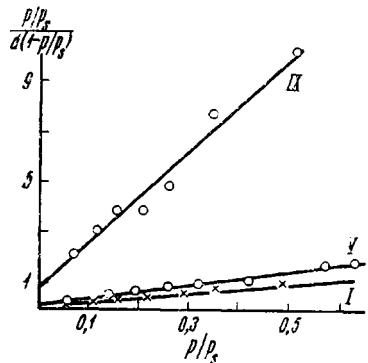


Рис. 5. Изотермы сорбции *n*-гептана поли-1,3,4-оксадиазолами I, V, IX в координатах БЭТ

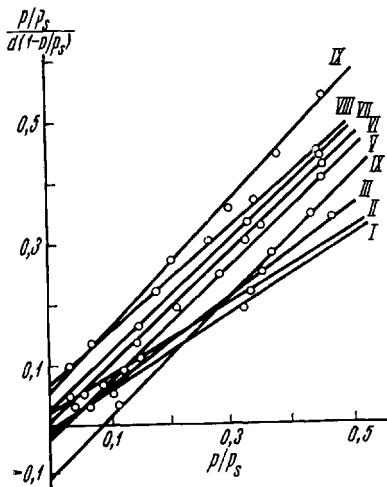


Рис. 6. Изотермы сорбции *n*-ксилола поли-1,3,4-оксадиазолами I–IX в координатах БЭТ

сорбционная способность аморфного поли-[2,5(*p, p'*-дифениленоксид)]-1,3,4-оксадиазола при малых p/p_s , небольшой по сравнению с другими объектами гистерезис свидетельствуют о наличии у этого полимера преимущественно макропор. Приведенные в таблице результаты определений суммарного объема пор и удельной поверхности по *n*-гептану и *n*-ксилолу позволяют классифицировать эти структуры как структуры с «переходными порами» [10], что, по-видимому, обусловлено различным характером генезиса пустот.

Если рассматривать сорбционную способность исследованных полимеров в сравнении с другими жесткоцепными полимерами, то можно отметить, что полученные значения удельной поверхности у поли-1,3,4-оксадиазолов, содержащих фталидные группировки, очень высоки и превосходят по пористости даже целлюлозу и ее эфиры [11].

Такая рыхлая упаковка может быть связана с рядом причин. Во-первых, с высокой полярностью фталидной группы, увеличивающей внутри- и межмолекулярное взаимодействие, а следовательно, и потенциальный барьер вращения, затрудняющий перемещение участков молекулы и тем самым препятствующий образованию плотной упаковки. Об этом свидетельствует наблюдавшийся нами ранее [5] в рассматриваемом ряду поли-1,3,4-оксадиазолов (I–IX) рост температуры размягчения с увеличением содержания фталидных группировок. Во-вторых, высокая рыхłość структуры может быть следствием нестереорегулярного строения

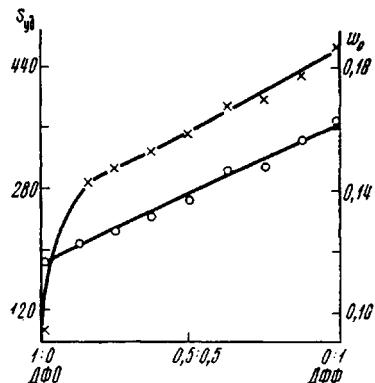


Рис. 7. Изменение удельной поверхности и суммарного объема пор по *n*-ксилолу в зависимости от соотношения фрагментов дифенилоксида (ДФО) и дифенилфталида (ДФФ) в поли-1,3,4-оксадиазолах I–IX

ния цепи, т. е. неупорядоченного размещения в пространстве боковых фталидных группировок. Наконец, рыхлая упаковка жесткоцепных полимеров может носить релаксационный характер, вызванный тем, что реальный объем полимера, обусловленный его предысторией (условиями получения, переработки и т. д.), значительно больше равновесного. В этом случае размеры пор могут колебаться в широких пределах, как было показано ранее на объектах полистирола, целлюлозы, ее эфироз и др. [12]. Поэтому при исследовании характера взаимосвязи структура — свойства в ряду аморфных жесткоцепных полимеров изучение плотности упаковки приобретает особый смысл.

Ранее использованный нами [5, 13] и рядом авторов [11] способ оценки плотности упаковки полимера по данным измерения плотности имеет весьма ограниченное применение. Это связано с тем, что оценить степень упаковки полимеров непосредственно по данным плотности даже для полимеров аналогичного химического строения не всегда возможно, так как величина плотности зависит не только от средних расстояний между молекулами полимера, но и от природы атомов, составляющих его звено, и характера их расположения в нем. Поэтому часто при одинаковой плотности упаковки разные полимеры характеризуются разными величинами плотностей, и наоборот. В связи с этим величина плотности может служить критерием плотности упаковки лишь для одного и того же полимера, образцы которого различаются своей предысторией.

Оценка плотности упаковки по величинам контракций экспериментального и расчетного объемов звена [14] для поликонденсационных высокомолекулярных соединений невозможна из-за отсутствия аналога звена полимера — гидрированного мономера, величина собственного объема которого лежит в основе предложенного метода расчета. Наконец, сравнительная оценка изменения плотности упаковки полимерных звеньев при введении бокового заместителя по экспериментальной величине плотности, предложенная нами ранее [5, 13], не отражает особенностей упаковки полимерных цепей в целом, а характеризует только эффект, сопутствующий введению данного бокового заместителя в полимерную цепь.

В заключение необходимо отметить, что вследствие невозможности дифференцирования вклада различных дефектов, начиная с микропустот, обусловленных молекулярной упаковкой, кончая макротрещинами, сама экспериментальная величина плотности носит интегральный характер. И поэтому использование ее для подобных структурных исследований не всегда может быть достаточно корректным.

С этой точки зрения представляет особый интерес использование сорбционного метода, поскольку он позволяет получать богатую дополнительную информацию не только о характере упаковки полимерных молекул, но и о природе, размерах, форме и характере распределения пор в материале.

Авторы выражают глубокую благодарность С. В. Виноградовой и Д. Р. Тур за любезно предоставленные образцы.

Выводы

1. Изучена сорбция паров инертных сорбатов *n*-ксилола и *n*-гептана аморфными поли-1,3,4-оксадиазолами. Полученные значения суммарного объема пор и удельной поверхности позволяют классифицировать структуру поли-1,3,4-оксадиазолов, как структуру с переходными порами.

2. Показано, что поли-1,3,4-оксадиазолы являются рыхлоупаковаными полимерами и характеризуются наличием микро- и макропор.

3. Высказано предположение, что наличие однородной тонкокористой структуры поли-1,3,4-оксадиазолов, содержащих боковую фталидную

группировку, связано с их химическим строением и обусловлено стерическими трудностями размещения этих жесткоцепных молекул в пространстве.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2 II 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Тагер, М. В. Цилипокина, В. Б. Нечаева, Л. Б. Соколов, В. Д. Герасимов, Высокомолек. соед., **B11**, 368, 1969.
2. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1958.
3. С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 2827.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 439.
5. Г. Л. Берестнева, В. В. Коршак, С. Е. Виноградова, М. С. Гергая, Д. Р. Тур, Изв. АН СССР, серия химич. в печати.
6. А. А. Тагер, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., **10**, 455, 1948.
7. Р. Н. Emmett, S. Brunaier, E. Teller, J. Am. Chem. Soc., **60**, 309, 1938.
8. Р. Н. Emmett, S. Brunaier, J. Amer. Chem. Soc., **59**, 533, 1937.
9. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, Л. В. Радушкевич, Ж. физ. химии, **21**, 1351, 1947.
10. М. М. Дубинин, Исследования в области сорбции газов и паров углеродистыми сорбентами, Изд-во АН СССР, 1956.
11. К. П. Мищенко, С. Л. Талмуд, В. И. Якимова, Коллоидн. ж., **21**, 330, 1959.
12. А. А. Тагер, М. В. Цилипокина, А. И. Суворова, Докл. АН СССР, **120**, 570, 1958.
13. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, С. Е. Виноградова, А. Н. Баскаков, П. М. Валецкий, Высокомолек. соед., **A10**, 1984, 1968.
14. В. С. Клименков, А. И. Китайгородский, В. А. Каргин, Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений. Доклады к VII конференции по высокомолекулярным соединениям. Изд-во АН СССР, 1952, стр. 231.

A STUDY OF THE STRUCTURE OF POLY-1,3,4-OXADIAZOLES

G. L. Berestneva, M. S. Gergaya, V. V. Korshak

Summary

A sorbtion investigation of the structure of rigid chain amorphous poly-1,3,4-oxadiazoles was carried out. It was shown that poly-1,3,4-oxadiazoles are loosely packed polymers containing macropores as well as micropores which are due to the chemical nature of these polymers.