

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ
1972

№ 4

УДК 541.64:542.952/.954:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ ПОЛИ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ

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

Растворимые поли-1,3,4-оксадиазолы являются аморфными рыхлоупакованными полимерами [1], что обусловлено жесткоцепным характером их строения и, в ряде случаев, наличием объемистых боковых групп, в частности фталидной циклической боковой группировки [2].

Особенности строения таких рыхлоупакованных твердых тел в значительной степени определяются размерами, формой, характером распределения по размерам и расположением пустот (пор) в материале. Поэтому представлялось интересным изучить характер распределения объема пор по эффективным радиусам пор и сопоставить с ранее изученными деформационно-прочностными показателями и особенностями структуры.

Экспериментальная часть

Ранее нами были описаны синтез, свойства, надмолекулярная структура и физико-механические характеристики ряда однородных и смешанных поли-1,3,4-оксадиазолов [1, 2].

В данной работе рассмотрены особенности структуры некоторых из них: аморфного (полимер I) и кристаллического (полимер II) поли-[2,5(*n,n'*-дифениленоксид)]-1,3,4-оксадиазола, аморфных поли-[2,5(*n,n'*-дифениленфталид)]-1,3,4-оксадиазола (полимер III) и смешанных поли-1,3,4-оксадиазолов, в которых остатки дифенилоксид- и дифенилфталиддикарбоновых кислот в цепи содержатся в мольном отношении 0,5 : 0,5 (полимер IV) и 0,375 : 0,625 (полимер V). Все исследуемые полимеры обладали приблизительно одинаковой величиной приведенной вязкости в смеси тетрахлорэтана с фенолом (3 : 1) — 1,65—1,95. Особенности структуры исследовали сорбционным методом с помощью весов Мак-Бена при $25 \pm 0,05^\circ$, чувствительность используемых кварцевых спиралей составляла $1,43 + 1,52 \text{ мг/мм}$ [1].

На основании изотерм сорбции *n*-гептана поли-1,3,4-оксадиазолами, обсуждаемых в работе [1], нами было выдвинуто предположение о бидисперсной структуре поли-[2,5(*n,n'*-дифениленфталид)]-1,3,4-оксадиазола и смешанных полимеров, содержащих остаток дифенилфталиддикарбоновой кислоты. Исходными изотермами для вычисления и построения структурных кривых и кривых распределения объемов пор по значениям эффективных радиусов пор служили адсорбционно-десорбционные ветви изотерм, приведенные на рис. 1, а теоретической основой расчета являлось рассмотрение сорбционного процесса, как сочетания адсорбции и капиллярной конденсации. При этом для вычислений распределения объема пор использовали метод расчета, разработанный Дубининым с сотр. [3—5] с учетом допущений, учитывающих специфику строения данного полимерного вещества. Эти допущения сводились к следующему.

1. Предположение о форме пор, которая выбрана в виде цилиндров, открытых с обоих концов. Основанием для этого является характер гистерезисной кривой в зоне капиллярной конденсации [6], а также фибрillлярное строение поли-1,3,4-оксадиазолов, наблюдаемое нами при электронно-микроскопическом исследовании тонких полимерных пленок [2].

2. Учет величины адсорбционного слоя *l* при физической адсорбции. Поскольку введение поправок на изменение толщины адсорбционных слоев встречает затруднения вследствие отсутствия экспериментальных изотерм сорбции на непористом адсорбенте [5] идентичного химического строения и с идентичной природой поверхности, мы использовали приближенный метод расчета [3]. Метод хорошо оправдан для

крупнопористых адсорбентов и адсорбентов с переходными порами и сводится к постулированию постоянной величины толщины адсорбционного слоя, за которую принимали толщину адсорбционной пленки, отвечающую точке начала гистерезиса. Тогда величина l выразится уравнением

$$l = a \cdot v / S,$$

где a — величина адсорбции (ммоль/г) для p / p_s (относительного давления паров сорбата) в точке начала гистерезиса; v — объем 1 миллимоля сжиженного пара при температуре опыта ($\text{см}^3/\text{моль}$); S — удельная поверхность, определенная по методу БЭТ ($\text{см}^2/\text{г}$).

Радиус кривизны мениска в порах r_k определяли по десорбционной ветви изотермы согласно уравнению Томсона [7]. Эффективный радиус пор, в которых имела место капиллярная конденсация r , равен $r_k + l$. По адсорбционной ветви изотермы определяли объем жидкости — w , сконденсированный в порах, соответственно при тех же значениях p / p_s , что и r_k .

Радиус кривизны мениска в порах r_k определяли по десорбционной ветви изотермы согласно уравнению Томсона [7]. Эффективный радиус пор, в которых имела место капиллярная конденсация r , равен $r_k + l$. По адсорбционной ветви изотермы определяли объем жидкости — w , сконденсированный в порах, соответственно при тех же значениях p / p_s , что и r_k .

На основании полученных результатов строили зависимость $w = f(r)$, т. е. так называемую «структурную» кривую адсорбента (рис. 2, а). Далее находили производную dw / dr и строили зависимость $dw / dr = f'(r)$, т. е. кривую распределения пор адсорбента по значениям эффективных радиусов пор (рис. 2, б). Полученная кривая позволяет оценить степень дисперсности пор, величину наиболее эффективных радиусов пор, т. е. оценить особенности структурообразования.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2, а представлены кривые распределения объема пор по значениям эффективных радиусов пор для полимеров I—V.

Данные, приведенные на рис. 2, б, позволяют выявить следующие особенности в структуре этих полимеров. Полимеры I и II характеризуются одним сравнительно узким распределением по эффективным радиусам пор (для аморфного полимера

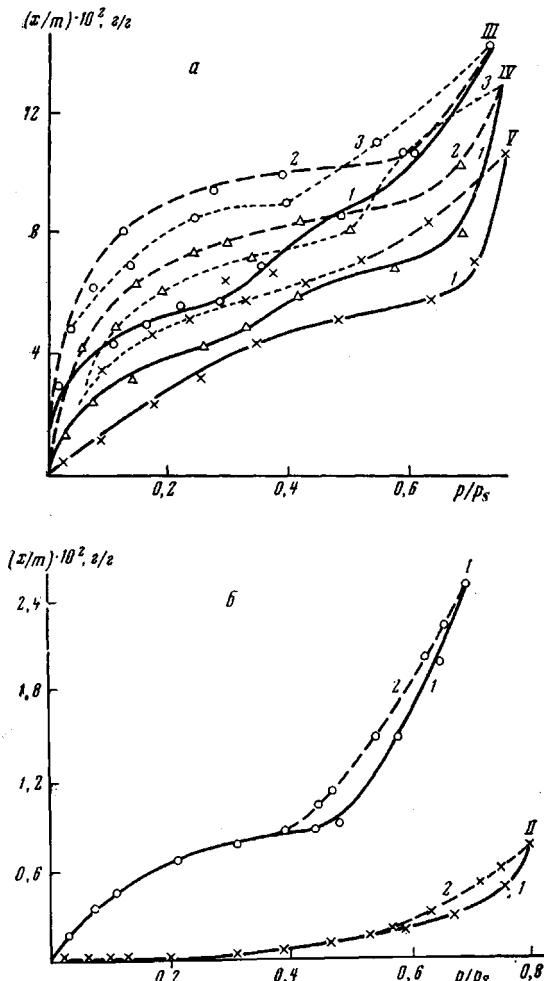


Рис. 1. Экспериментальные изотермы адсорбции (1), десорбции (2) и расчетные десорбционные кривые (3) *n*-гептана для полимеров III—V (а) и I, II (б); x / m — равновесное количество сорбции

$\sim 45 \text{ \AA}$) и более широким, размытым (70 — 85 \AA) для кристаллического полимера II, что, по-видимому, связано с особенностями его надмолекулярной структуры сферолитного типа [2]. Все поли-1,3,4-оксадиазолы, содержащие фталидиновые циклические группировки (рис. 2, б), являются рыхлоупакованными твердыми телами и обладают бидисперской структурой с четко выраженным максимумом распределения. Интересно отметить, что величины значений эффективных радиусов для полимеров III—V на-

ходятся в хорошем соответствии. Первый максимум выражен четко и лежит при $15-17 \text{ \AA}$, второй — размытый — в интервале $55-70 \text{ \AA}$.

Наличие двух максимумов указывает на существование преимущественно двух видов пор. Природа пор меньшего радиуса может быть связана с химической структурой цепи — с наличием бокового фталидного заместителя, поскольку такой вид пор отсутствует, на кривой распределения полимеров I и II, у которых бокового заместителя нет. В таком случае поры большего размера могут быть обусловлены наличием цилиндрических каналов — пор между отдельными фибрillлярными элементами, которые разрешаются при электронно-микроскопических наблюдениях [2].

Рассмотрение кривых распределения по эффективным радиусам пор показывает, что второй максимум у полимера III и смешанного полимера IV, полученного на основе $4', 4''$ -дифенилфталидикарбоновой кислоты, взятых в эквимолярных отношениях, более узкий, чем у полимера V. Это позволяет предположить высокую упорядоченность в расположении отдельных структурных элементов у полимеров III и IV. Напротив, размытый и широкий максимум полимера V свидетельствуют о том, что диаметры цилиндрических пор колеблются в широких пределах. Это, по-видимому, является следствием отсутствия регулярности в строении цепи, приводящей к трудностям формирования однотипных элементов надмолекулярной структуры.

Ранее нами было показано, что пленки, полученные на основе поли-1,3,4-оксациазолов, содержащих боковую фталидную группировку, характеризуются сравнительно невысокой разрывной прочностью $12-14 \text{ кГ/мм}^2$, которая в 2 раза меньше, чем у образцов пленок аморфного полимера I с такой же приведенной вязкостью. При этом было высказано предположение, что это различие связано с особенностями микроструктуры данных объектов, в частности, с плотностью их упаковки.

Кривые распределения объема пор по эффективным радиусам, полученные в данной работе, позволяют связать такие низкие прочностные характеристики не только с суммарным эффектом — рыхлостью, но и с характером распределения размеров пор.

Известно [8], что если дефекты, пустоты в твердом теле одинаковы по

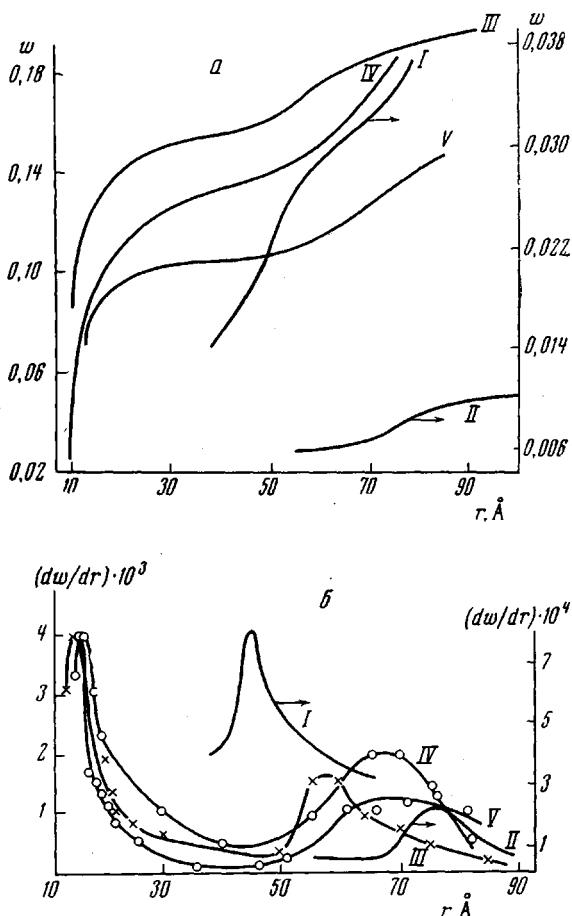


Рис. 2. Структурные кривые $w = f(r)$ (а) и дифференциальные кривые распределения суммарного объема пор по эффективным радиусам пор $(dw/dr) = f(r)$ (б) для полимеров I—V (цифры у кривых)

размерам, то падение прочности, вызванное нарушением сплошности материала, меньше, чем при полидисперсном характере распределения пор по размерам. Это обусловлено тем, что наличие пустот различных радиусов приводит к неравномерному распределению напряжений в структуре материала, что и вызывает преждевременное разрушение приложении разрывных нагрузок.

Рассматривая в целом проведенную выше обработку сорбционных данных, следует отметить, что выбранный подход, хотя и является приближенным, дает возможность качественного сопоставления. Однако при оценке особенностей микроструктуры, как следует из вышеизложенного, он позволяет получать значительную информацию.

Для проверки выбранной модели структуры пор и системы расчета структурных кривых и кривых распределения объема пор по радиусам капилляров может служить сопоставление экспериментальных и теоретических десорбционных ветвей изотерм. Теоретические или расчетные ветви десорбции были построены также на основании теории открытых цилиндрических пор. При этом для данного случая соблюдается следующее равенство [9]

$$(p/p_s)_{\text{дес}} = (p/p_s)_{\text{адс}}^2$$

Приведенные на рис. 1 теоретические ветви десорбции находятся в хорошем соответствии с полученными экспериментальными данными как по абсолютным величинам сорбции, так и по форме десорбционной кривой. Это позволяет считать выбранную модель сорбента удовлетворительной, а ранее приведенную систему допущений, сделанных при расчете эффективных радиусов пор, приемлемой.

Выводы

1. С помощью сорбционных измерений были оценены особенности структурообразования жесткоценных поли-1,3,4-оксадиазолов различного химического строения.

2. Показано, что поли-[2,5(*n,n'*-дифениленоксид)]-1,3,4-оксадиазолы, аморфный и кристаллический, обладают низкой пористостью, отличающейся однородным характером распределения по величинам эффективного радиуса пор.

3. Наличие объемистой фталидной группировки в цепи поли-1,3,4-оксадиазола приводит к возникновению рыхлоупакованной бидисперской структуры с эффективными радиусами пор 16—17 и 55—70 Å. Высказывается предположение, что возникновение первого максимума на кривых распределения связано с введением фталидной группировки в полимерную цепь.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
11 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

- Г. Л. Берестнева, М. С. Гергая, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А13, 1557, 1971.
- В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева и др. Химия гетероциклич. соед., 1971, 1457.
- R. Zsigmondi, Z. anorgan. Chem., 71, 356, 1911.
- P. Kubelka, Kolloid-Z., 55, 129, 1931; 58, 189, 1932.
- М. М. Дубинин, Методы исследования структуры высокодисперсных тел, Изд-во АН СССР, 1958.
- Второе совещание по методам исследования структуры высокодисперсных и пористых тел, Изд-во АН СССР, 1958, стр. 114.
- W. Thomson, Philos. Mag., 1871, 448.
- П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952.
- Г. В. Цицишили, Сорбционные процессы, Тбилиси, 1959.

STRUCTURAL STUDY OF HARD POLY-1,3,4-OXADIAZOLES
G. L. Berestneva, M. S. Gergaya, V. V. Korshak

Summary

It is shown that by sorption studies it is possible to assess the structure peculiarities of rigid chain polymers of various chemical structure. It is suggested that the presence of side bulky groups leads to loosely packed structure with polydisperse pore size distribution, which decreases strength properties.