

ТЕПЛОТА РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИ-*m*-ФЕНИЛЕНИЗОФТАЛАМИДА РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ В АМИДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Д. Ф. Соколова, Л. Б. Соколов, В. Д. Герасимов

Растворы ароматических полиамидов в бинарных растворителях и, в частности, в амидно-солевых системах, представляют большой интерес. В работе [1] одна из амидно-солевых систем — диметилформамид (ДМФА) + 5% хлористого лития была применена для оценки структуры поли-*m*-фениленизофталамида (П-*m*-ФИА), полученного в различных условиях. Было показано, что теплота растворения П-*m*-ФИА зависит от условий осаждения полимера и может характеризовать структуру полимера в той области, когда рентгеноструктурный анализ еще не чувствует изменений структуры.

В данной работе определяли теплоты растворения П-*m*-ФИА в различных амидно-солевых системах, т. е. в растворителях: ДМФА, диметилацетамид — (DMAA), N-метилпирролидон (МП), содержащих различные количества хлористого лития.

Исследования проводили на образцах П-*m*-ФИА различной степени упорядоченности.

Экспериментальная часть

Для исследования были взяты два образца П-*m*-ФИА, полученные эмульсионной поликонденсацией [2] с η_{sp} 0,5%-ного раствора в ДМФА с 5% LiCl, равной 0,95, один из которых был полностью аморфным, другой — слабокристаллическим. П-*m*-ФИА со значительной степенью кристалличности растворяется очень медленно в течение нескольких суток и для исследования неудобен. Для получения слабокристаллического П-*m*-ФИА аморфный образец обрабатывали смесью тетрагидрофурана (75%) и воды (25%). На рис. 1 приведены дифрактограммы полученных образцов.

Растворители сушили над BaO и перегоняли в вакууме. Хлористый литий применяли марки х.ч., который перед опытами прокаливали при 400—500°.

Теплоту растворения полимеров определяли с помощью калориметра с изотермической оболочкой, состоящего из тонкостенного стаканчика из нержавеющей стали, куда заливали 15 см³ растворителя. Стаканчики закрывали тефлоновой пробкой, в центре которой проходила мешалка с прикрепленной на конце стеклянной ампулой с полимером. Навеска полимера составляла 0,10—0,11 г. Стаканчик закреплен в медном гнезде калориметра, погруженном в термостат. В качестве термостата применяли четырехлитровый сосуд Дьюара. Между стенками гнезда калориметра и стаканчика были зажаты три соединенных последовательно батареи термопар общим числом 120 шт. Термо-ЭДС термопар непосредственно записывали на ленту электронного потенциометра ЭПП-09. После каждого опыта проводили градуировку калориметра по электрическому току. Для этой цели в калориметр вмонтирован запаянный в стекле нагреватель. Поправку на теплообмен определяли графически. Термическая постоянная пустого калориметра составляла 4,6 кал/град.

В работе приведены значения теплот растворения, усредненные из трех — четырех опытов. Точность измерений составляла $\pm 0,7\%$. Время растворения навески полимера определяли от момента начала тепловыделения, которое начиналось тотчас после разбивания ампулы, до конца тепловыделения, которое на диаграммной ленте самописца соответствует точке максимума на кривой изменения температуры в калориметре. Так как во всех опытах условиях растворения полимера (объем растворителя, навески полимера, скорость перемешивания и др.) были одинаковы, то время растворения навески полимера хорошо воспроизводилось ($\pm 0,1$ мин.) и характеризовало скорость растворения полимера в данном растворителе. Опыты проводили при 25°.

Результаты и их обсуждение

В таблице приведены данные по теплотам и времени растворения двух образцов П-*m*-ФИА различной структуры (см. также рис. 1) в ДМФА, DMAA и в МП.

Из таблицы видно, что во всех трех растворителях теплота растворения П-*m*-ФИА имеет большие положительные значения. По характеру

растворения П-*m*-ФИА отличается от многих полимеров, у которых растворение начинается с длительного процесса набухания. Для П-*m*-ФИА, можно сказать, процесс набухания отсутствует, о чем свидетельствуют малые времена растворения. Большие экзотермические эффекты растворения и большие скорости растворения свидетельствуют о «химическом» характере растворения П-*m*-ФИА, т. е. о большом взаимодействии между молекулами П-*m*-ФИА и растворителя.

Из таблицы видно также, что по увеличению теплоты растворения полимера амидные растворители располагаются в ряд: ДМФА, ДМАА, МП. Параллельно изменению теплоты растворения в этом ряду увеличивается и время растворения образцов. В МП слабокристаллический образец П-*m*-ФИА за время опыта (~ 1 час) полностью не растворился.

Значения теплот и времени растворения аморфного и слабокристаллического П-*m*-ФИА в зависимости от содержания LiCl в ДМФА и ДМАА приведены на рис. 2, 3. Как видно из рис. 2, *a* добавление LiCl в ДМФА до 2–3% увеличивает теплоту растворения П-*m*-ФИА, дальнейшее увеличение содержания LiCl в ДМФА не оказывает влияния на теплоту растворения. Добавление небольших количеств LiCl в ДМАА (до 0,2%) также увеличивает теплоту растворения П-*m*-ФИА, дальнейшее увеличение содержания LiCl в ДМАА приводит к резкому уменьшению теплоты растворения, возможно, из-за вытесняющего действия больших количеств LiCl.

Наблюдается большая разница между теплотами растворения аморфного и слабокристаллического полимеров: для растворителя ДМФА + LiCl $\Delta Q_p = 5,5$ кал/г; для растворителя ДМАА + LiCl $\Delta Q_p = 10,5$ кал/г.

Время растворения полимера также зависит от его структуры и состава растворителя. Во всех исследованных растворителях слабокристаллический полимер растворялся медленнее, чем аморфный. Добавление LiCl

Теплота и время растворения двух образцов П-*m*-ФИА
в различных растворителях при 25°

Раство- ритель	П- <i>m</i> -ФИА			
	аморфный		слабокристаллический	
	теплота растворения, кал/г	время растворения, мин.	теплота растворения, кал/г	время растворения, мин.
ДМФА	35,5	0,4	29,8	0,7
ДМАА	40,8	0,7	30,5	3,4
МП	42,2	2,0	28,1 *	—

* Полностью не растворился.

в растворитель увеличивало время растворения полимера, причем для ДМФА это сказывалось в меньшей степени, чем для ДМАА, и особенно для МП. Так, при содержании LiCl в МП, равном 0,1%, время растворе-

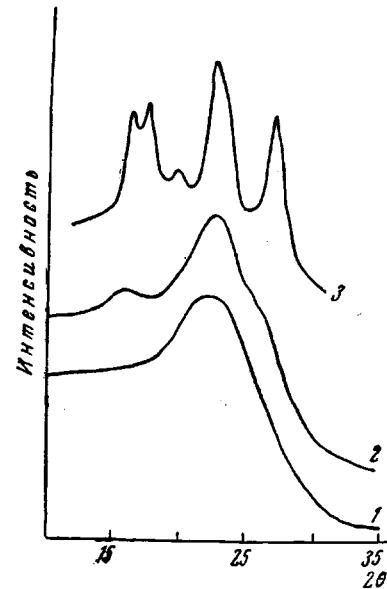


Рис. 1. Рентгенограмма аморфного (1) и слабокристаллического (2) образцов П-*m*-ФИА. Для сравнения приведена рентгенограмма кристаллического П-*m*-ФИА (3)

ния аморфного П-м-ФИА увеличивалось в 10 раз, а слабокристаллический образец полностью не растворялся.

Из приведенных данных видно, что теплоты и времена растворения аморфного образца П-м-ФИА существенно отличаются от теплот и времен растворения слабокристаллического образца, хотя, судя по рентгенограммам, различие в структуре почти незаметно. Следовательно, тепло-

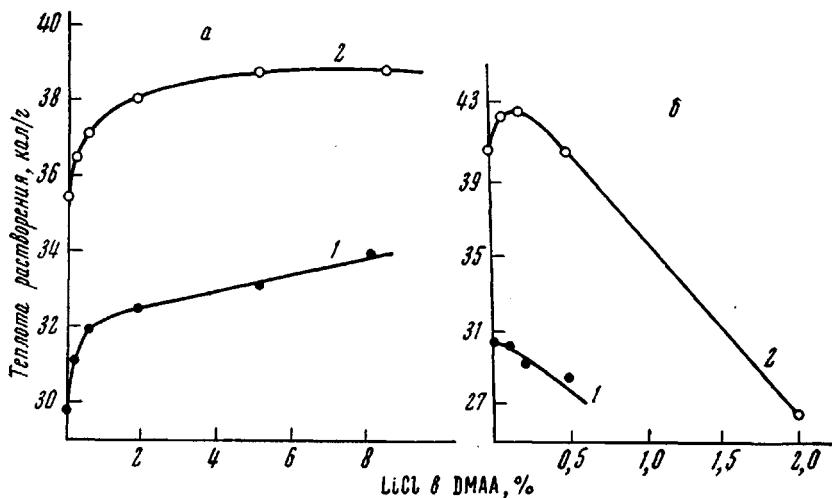


Рис. 2

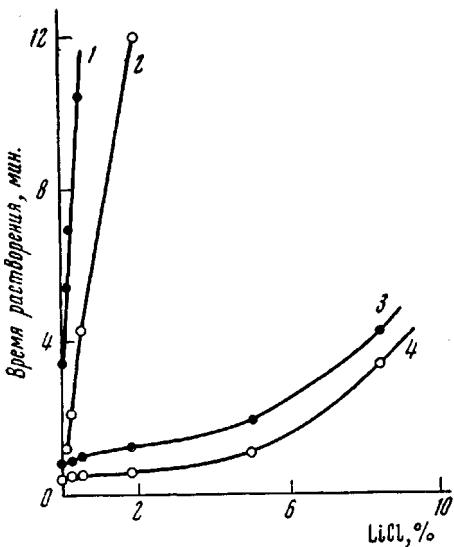


Рис. 3

Рис. 2. Теплота растворения П-м-ФИА в зависимости от содержания хлористого лития в ДМФА (а) и DMAA (б) слабокристаллического (1) и аморфного образцов (2)

Рис. 3. Время растворения навески П-м-ФИА (0,1 г) в 15 см³ растворителя:

1, 2 — растворитель DMAA; 3, 4 — DMFA; 1, 3 — слабокристаллический; 2, 4 — аморфный П-м-ФИА;

растворения — более чувствительная, чем рентгеновский метод, характеристика структуры таких жесткоцепных полимеров как П-м-ФИА.

В качестве растворителя П-м-ФИА для оценки упорядоченности, нам кажется, целесообразнее применять ДМФА с 2—3% LiCl, так как он способен растворять полимеры с более разнообразной структурой, и процесс растворения протекает быстрее.

Выводы

Измерены теплоты растворения образцов поли-*m*-фениленизофталамида (П-*m*-ФИА) различной степени упорядоченности в амидных растворителях: диметилформамид (ДМФА), диметилацетамид, N-метилпирролидон, содержащих различные количества хлористого лития. Показано, что теплоты растворения ароматических полiamидов в амидно-солевых системах могут характеризовать структуру подобных полимеров в области, где рентгеновский метод не является чувствительным.

Показано, что для оценки степени упорядоченности П-*m*-ФИА по теплотам растворения в качестве растворителя наиболее целесообразно применять ДМФА, содержащий 2—3% хлористого лития.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
4 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Герасимов, Л. Б. Соколов, В. М. Савинов, Т. В. Кудим, Д. Ф. Соколова, А. Г. Ушакова, Г. А. Кузнецов, С. С. Медведь, Высокомолек. соед., A10, 1978, 1968.
2. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Докл. АН СССР, 158, 1139, 1964.

УДК 541.64 : 532.73 : 678.058

ЗАВИСИМОСТЬ ВЕЛИЧИНЫ ПАРАМЕТРА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕР — РАСТВОРИТЕЛЬ ВУЛКАНИЗАТОВ НА ОСНОВЕ ЦИС-1,4-ПОЛИБУТАДИЕНА ОТ ТИПА И КОЛИЧЕСТВА ВУЛКАНИЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

В. М. Гаврилов, А. Г. Шварц

При расчете структурных параметров вулканизационной сетки широко используется модифицированное уравнение Флори — Ренера [1, 2], которое связывает эффективную концентрацию цепей сетки с объемной долей набухшего полимера. Это уравнение включает характеристический параметр взаимодействия χ , который зависит от межмолекулярных сил, действующих между молекулами в растворе. χ изменяется в зависимости от температуры, природы растворителя, типа и состава полимера. В соответствии с теорией [1, 2] параметр χ не должен зависеть от степени поперечного сшивания. Экспериментальная проверка показала, что параметр взаимодействия перекисных вулканизаторов натурального каучука (НК), при применении в качестве растворителя бензола, действительно не зависит от молекулярного веса между сшивками [3]; параметр взаимодействия серных вулканизаторов системы НК — бензол зависит от степени вулканизации [4]. Зависимость χ от концентрации поперечных связей была также показана на вулканизатах других каучуков: этиленпропиленового [5], бутадиенстирольного [6], полибутиданового [7], силиконового [8].

Одним из перспективных направлений является вулканизация каучуков общего назначения алкилфенолформальдегидными олигомерами (АФФО). Как было показано, в зависимости от типа применяемого олигомера и наличия или отсутствия ускорителя образуются поперечные связи, различающиеся по химическому составу [9]. По своей природе образующиеся связи в основном представляют полярные группировки, поэтому можно было полагать, что параметр взаимодействия вулканизаторов, полученных с помощью АФФО, может отличаться от параметра взаимодействия резин, структурированных серой, особенно при большом содержании смолы.

В настоящей работе изучено влияние типа и количества поперечных связей на величину параметра взаимодействия полимер — растворитель вулканизаторов, полученных структурированием АФФО сравнительно с вулканизаторами, полученными при использовании серы и перекисей.