

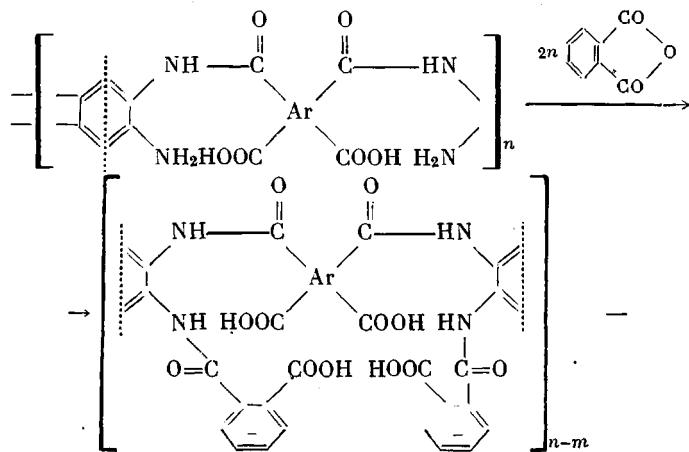
УДК 541.64:542.954

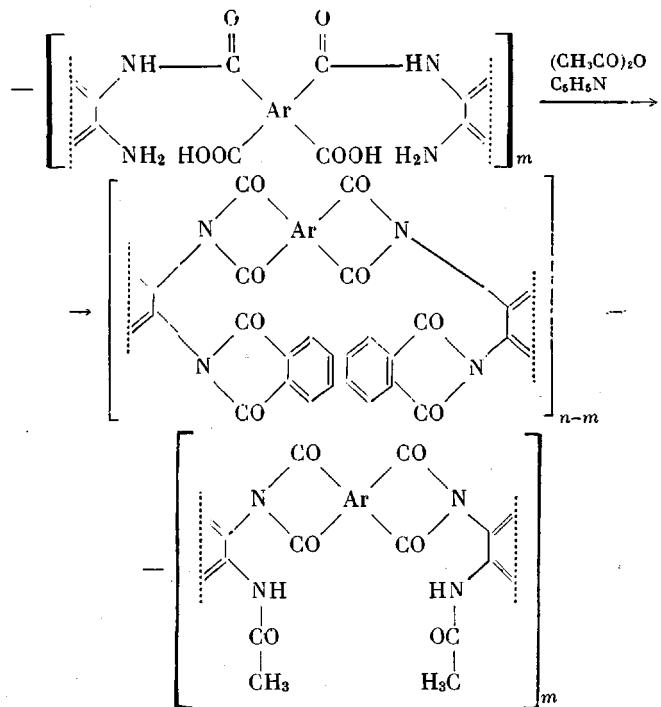
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА РАЗНОЗВЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

**Л. И. Павлинов, А. Л. Русанов, Л. В. Папурова,
Ф. Ф. Ниязи, В. В. Коршак**

Для определения состава разнозвенных полигетероариленов предложено использовать термохимический метод, основанный на принципе моделирования полимерных цепей низкомолекулярными аналогами. Двумя вариантами этого метода – графическим и расчетным – найден состав растворимого полимида, содержащего фталимидные (94 ± 4 мол.%) и ацетамидные (8 ± 4 мол.%) боковые группы.

Большое число известных в настоящее время конденсационных полимеров относится к так называемым разнозвенным полимерам [1]. Наличие в полимерах «чужих» («дефектных») звеньев в значительной степени определяет их физические и химические свойства; поэтому весьма актуальной является проблема количественного определения состава разнозвенных полимеров. Ранее [2, 3] был разработан термохимический метод определения состава разнозвенных полимеров, получаемых многостадийной полициклогидратацией. Этот метод основан на сопоставлении теплот сгорания гомополигетероариленов и реальных исследуемых образцов; теплоты сгорания гомополигетероариленов определяются с помощью энталпий реакций циклогидратации, найденных по методу определения давления дегидратации. Однако в ряде случаев разнозвенные полигетероарилены получают в одну стадию без выделения форполимеров, что делает невозможным определение давления дегидратации. Типичными примерами подобных реакций являются процессы химической циклизации продуктов взаимодействия поли-(*o*-амино-*o*-карбокси)амидов с фталевым ангидридом (ФА) [4, 5]. Химическая циклизация этих полимеров осуществляется смесью пиридина: уксусный ангидрид и приводит к получению разнозвенных полимеров по схеме

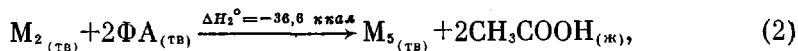
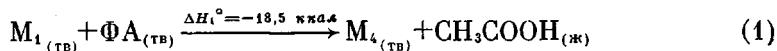




Поскольку разработанный ранее метод [2, 3] неприменим для определения состава полученного таким путем разнозвездного полиимида, для этой цели нами был использован метод моделирования [6], позволяющий определять термохимические характеристики различных полимеров, исходя из аналогичных свойств модельных соединений. Определение состава подобных полиимидов может быть проведено путем сопоставления теплот сгорания этих полимеров и соответствующих полиимидов, имеющих ацетамидные боковые группы, с теплотами сгорания моно- и бисмодельных соединений. В качестве объектов исследования были выбраны полимеры и модельные соединения, приведенные в таблице.

Для определения состава полиимида Π_3 (таблица) были использованы расчетный и графический пути. При использовании первого пути возникает необходимость рассмотрения ряда мыслимых взаимных превращений нескольких модельных соединений с целью определения их энталпий.

В таблице представлены результаты измерений энталпий сгорания и найденные по ним энталпии образования рассмотренных выше полигетероариленов и модельных соединений. Для расчета термохимических характеристик Π_2 и M_3 мы применяли метод моделирования. Мыслимые процессы превращения ацетамидных групп во фталимидные могут быть представлены следующим образом:



где ΔH_1^0 и ΔH_2^0 — энталпии реакций (здесь и далее индексы у величин энталпий — номера соответствующих реакций).

Стандартные энталпии этих двух процессов определены с помощью теплот образования модельных соединений M_1 , M_2 , M_4 и M_5 (таблица) и известных теплот образования ΦA ($-110,03 \text{ ккал/моль}$ [7]) и уксусной кислоты ($-115,7 \text{ ккал/моль}$ [7]). В пересчете на одну ацетамидную группу

Результаты термохимического исследования полигетероариленов и их моделей при 298° К

Обозначение	Полимер	$-\Delta U_{\text{II}}^{\text{ср}} *$, ккал/г	$-\Delta H_{\text{II}}^{\text{ср}}$, ккал/звено	$\Delta H_{\text{II}}^{\text{обр}}$, ккал/ звено	Обозначение	Модельное соединение	$-\Delta U_{\text{M}}^{\text{ср}} *$, ккал/г	$-\Delta H_{\text{M}}^{\text{ср}}$, ккал/моль	$\Delta H_{\text{M}}^{\text{обр}}$, ккал/моль
II ₁	 $\left[-O \text{---} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{N} \text{---} \text{C}(\text{H}_3)\text{---} \text{CO} \\ \\ \text{O} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CO} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CO} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{N} \text{---} \text{C}(\text{H}_3)\text{---} \text{CO} \\ \\ \text{O} \end{array} \text{---} \right]_n$	$\pm 5,670 \pm 1,0 \cdot 10^{-3}$	$2814,1 \pm 0,5$	-177,8	M ₁		$6,565 \pm 2 \cdot 10^{-3}$	$1840,4 \pm 0,6$	-74,3
					M ₂				
II ₂	 $\left[-O \text{---} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{N} \text{---} \text{CO} \\ \\ \text{O} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CO} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CO} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{N} \text{---} \text{CO} \\ \\ \text{O} \text{---} \text{C}(\text{H}_3)\text{---} \text{CO} \end{array} \text{---} \right]_n$	5,825 **	3918,2 **	-203,2 **	M ₃		—	—	-174,1 **
					M ₄				

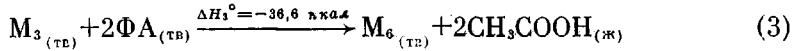
Продолжение

Обозначение	Полимер	$-\Delta U_{\text{п}}^{\text{ср}} *$	$-\Delta H_{\text{п}}^{\text{ср}}$	$\Delta H_{\text{п}}^{\text{обр}}$	Обозначение	Модельное соединение	$-\Delta U_{\text{м}}^{\text{ср}} *$	$-\Delta H_{\text{м}}^{\text{ср}}$	$\Delta H_{\text{м}}^{\text{обр}}$
		ккал/г	ккал/звено	ккал/звено			ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль
Π_3		$5,817 \pm$	—	—	M_3		$6,278 \pm 0,7 \cdot 10^{-3}$	$4712,2 \pm 0,5$	$-177,5$
		$2,6 \cdot 10^{-3}$	—	—			$6,058 \pm 1,2 \cdot 10^{-3}$	$3989,3 \pm 0,8$	$-199,5$

* Энталпии сгорания определяли по методике [3]; приведено среднее значение из пяти определений.

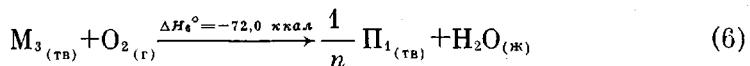
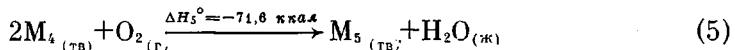
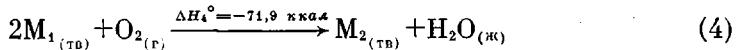
** Определены по экспериментальным данным для модельных соединений.

пу величины энталпий процессов (1) и (2) практически совпадают. Мало вероятно, что участие соединений M_3 и M_6 в процессе, подобном (1) и (2), может заметно изменить энталпию реакции в расчете на одну реагирующую ацетамидную группу. Приняв это предположение, мы можем найти стандартную энталпию образования модельного соединения M_3 , используя с этой целью превращение

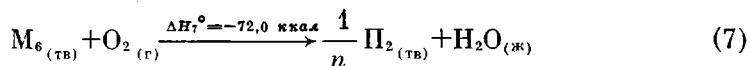


Отсюда получаем, что $\Delta H_{M_3}^{\text{обр}} = -174,1 \text{ ккал/моль}$.

С целью определения энталпии образования Π_2 , не содержащего фрагменты Π_1 , составим несколько мыслимых схем окисления исходных гетероариленов M_1 , M_3 и M_4 с образованием соответствующих дифенилоксидных производных и рассчитаем энталпии этих процессов



Как видно, энталпия превращения неокисленных форм гетероариленов в окисленные слабо зависит от изменения характера и расположения нуклеофильных заместителей относительно эфирного кислорода (*мета-* и *пара*-), а также от степени поликонденсации исходного продукта. Это обстоятельство позволяет нам использовать для расчета теплоты образования Π_2 схему, аналогичную реакции (6)



С учетом принятой нами энталпии процесса (7) находим теплоту образования повторяющейся единицы Π_2 , равной $-203,2 \text{ ккал/звено}$.

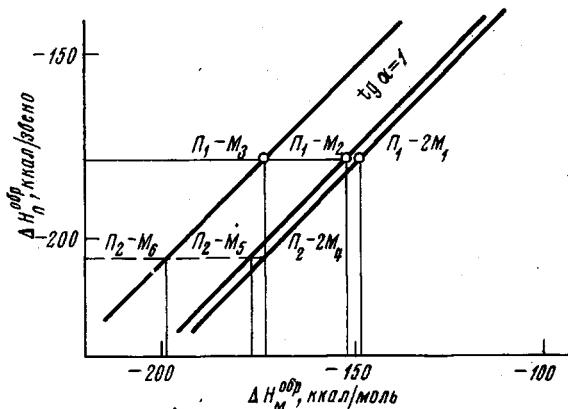
Располагая термохимическими характеристиками двух полигетероариленов Π_1 и Π_2 , можно количественно оценить фрагментарный состав форполимера. Исходя из результатов термохимических расчетов, проведенных по схемам (1)–(6), следует считать термохимические характеристики форполимера аддитивными относительно аналогичных свойств фрагментов, составленных из звеньев Π_1 и Π_2 . Поэтому, если обозначить через g весовую долю Π_2 в форполимере, можно записать следующее аддитивное соотношение:

$$5,826 \cdot g + 5,670(1-g) = 5,817, \quad (8)$$

где 5,817; 5,826 и 5,670 – энталпия сгорания форполимера, Π_2 и Π_1 соответственно, ккал/г . Отсюда мольная доля повторяющихся структурных единиц Π_2 в форполимере, найденная согласно формуле (8), составляет $0,92 \pm 0,04$.

Графический путь определения состава разнозвенных полимеров основан по линейности корреляционной зависимости термодинамических параметров сходных рядов модельных соединений и полимеров [6]. Так как ранее экспериментально было показано, что тангенс угла наклона указанных прямых корреляционных зависимостей для $\Delta H_{\text{тв}}^{\text{обр}}$ и $\Delta H_{\text{тв}}^{\text{ср}}$ равен единице [6], через точку, отвечающую свойствам одной пары полимер – модельное соединение, можно провести лишь одну прямую, на которой должны располагаться точки, отвечающие свойствам производных указанных пар полимеров и модельных соединений. Определяя на данной пря-

мой по величине термохимического параметра какую-либо точку, можно определить величину того же параметра для соответствующего гомополимера. Экспериментально определяя ΔH^{cr} ($\Delta H^{\text{обр}}$) пары полимер — модельное соединение исходной структуры и ΔH^{cr} ($\Delta H^{\text{обр}}$) модели, отвечающей структуре зациклизованного на 100% полимера (Π_2 , таблица), можно определить ΔH^{cr} ($\Delta H^{\text{обр}}$) этого «чистого» полиимида, содержащего



Графический способ определения энталпии образования поли-(*o*-имида)имида (Π_2)

фталимидные боковые группы (рисунок). Определяя ΔH^{cr} ($\Delta H^{\text{обр}}$) исследуемого разнозвенного полимера и подставляя полученные значения в вышеприведенную формулу, можно определить состав разнозвенного полимера. Сравнение состава полимера Π_3 , определенного расчетным и графическим путями, показало, что эти величины не отличаются друг от друга.

Таким образом, рассмотренные подходы можно использовать для определения состава разнозвенных полимеров.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических волокон
Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
26 II 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Тезисы докладов на III Международном симпозиуме по поликонденсации, Киев, 1971, стр. 18.
2. И. Б. Рабинович, Н. В. Калягин, А. Н. Мочалов, В. П. Сапожников, Л. И. Павлинов, М. С. Шейман, Г. П. Крылова, Е. Г. Кипарисова, А. Л. Русанов, Расширенные тезисы докладов V Всесоюзной конференции по калориметрии, Москва, 1970, стр. 130.
3. И. Б. Рабинович, А. Н. Мочалов, Л. И. Павлинов, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, Докл. АН СССР, 198, 597, 1971.
4. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, Ф. Ф. Ниязи, И. Батиров, Тезисы докладов научно-технического совещания «Термостойкие волокна», Мытищи, 1972, стр. 45.
5. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, Ф. Ф. Ниязи, И. Батиров, Высокомолек. соед., А16, 722, 1974.
6. Л. И. Павлинов, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Докл. АН СССР, 211, 385, 1973.
7. J. Green, Quart. Rev., 15, 125, 1961.