

из рис. 3, после окончания индукционного периода скорость полимеризации резко падает, затем падение замедляется, и далее скорость полимеризации уменьшается пропорционально концентрации оставшегося в системе мономера. Такой ход процесса, по-видимому, объясняется тем, что вначале образуются два типа активных центров, причем более активные центры полимеризации быстро гибнут, а далее процесс протекает на менее активных, но стабильных центрах. Если полимеризацию начать при 6° , когда процесс протекает стационарно, т. е. высокоактивные центры полимеризации не образуются, а затем поднять температуру до 30° (рис. 3, точка *a*), то скорость процесса оказывается равной скорости полимеризации на менее активных центрах, образующихся при проведении процесса при 30° с самого начала.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
21 II 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Пакуро, Е. В. Заболотская, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 185, 1323, 1969.
2. Н. И. Пакуро, Е. В. Заболотская, Высокомолек. соед., Б15, 796, 1973.
3. Н. И. Пакуро, Е. В. Заболотская, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 209, 631, 1973.
4. Э. В. Кристальный, Н. В. Орехова, Е. В. Заболотская, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., А12, 836, 1970.
5. Э. В. Кристальный, Е. В. Заболотская, А. Р. Гантмахер, Докл. АН СССР, 204, 1388, 1972.
6. Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, О. К. Шараев, Полимеризация диенов под влиянием π -аллильных комплексов, «Наука», 1968.

УДК 541.64:536.7:547.298.1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ПОЛИ-*m*-ФЕНИЛЕНИЗОФТАЛАМИД — ДИМЕТИЛФОРМАМИД

Р. Ф. Циперман, Л. И. Павлинов, Е. П. Краснов

В ряде работ [1–3] показано большое своеобразие растворов ароматических полиамидов в растворителях амидного типа. Однако полученных данных явно недостаточно для понимания механизма взаимодействия полимер — растворитель и прогнозирования наиболее важных свойств этих растворов.

В настоящей работе представлены результаты, полученные при исследовании термодинамических свойств системы поли-*m*-фениленизофталамид (П-*m*-ФИА) — диметилформамид (ДМФА). Выбор П-*m*-ФИА в качестве объекта диктовался не только научным интересом, но и практическими соображениями, ибо этот полимер служит основой для получения термостойкого волокна [4, 5] и блочных композиций [6].

Экспериментальная часть

Опыты проводили на аморфном П-*m*-ФИА, полученным низкотемпературной поликонденсацией *m*-фенилендиамина и дихлорангидрида изофтальевой кислоты в системе ТГФ — вода — Na_2CO_3 [7, 8]. Средневязкостный молекулярный вес полимера, оцененный по методу [9], составлял 100 000.

ДМФА (х.ч.) дополнительно сушили над гидридом кальция и перегоняли под вакуумом.

В качестве экспериментальных методов для определения термодинамических параметров использовали калориметрию растворения полимера и регистрацию давления паров ДМФА над системами П-*m*-ФИА — ДМФА в широкой области концентраций при 20 — 50° . Измерения упругости пара ДМФА над полимерными системами про-

водили статическим методом с помощью дифференциального ртутного манометра [10] и катетометра КМ-6 с относительной точностью $\pm 0,5\%$.

Термохимические исследования проводили на дифференциальном изотермическом калориметре [11] при 25° , относительная точность определения теплот растворения составляла $\pm 2\%$.

Результаты и их обсуждение

На основании данных рис. 1 рассчитывали зависимость активности растворителя ($a_1 = p_1/p_1^0$) от его мольной доли при различных температурах; в качестве примера на рис. 2 представлена зависимость для 25 и 50° . Промежуточные зависимости для 30 и 40° не приведены, так как их характер практически одинаков. Исследуемая система имеет положительные отклонения от идеальности, т. е. $p_1/p_1^0 > N_1$ во всем интервале концентраций, за исключением очень малой области $0-0,03$ мол. долей полимера в системе, где наблюдаются отрицательные отклонения от идеальности (данный участок кривой в увеличенном масштабе приведен на рис. 2).

Положительные отклонения от идеальности являются следствием слабого взаимодействия между компонентами, в результате чего молекулы ДМФА стремятся перейти в парообразную фазу, что приводит к возрастанию парциального давления пара растворителя.

Из логарифмической зависимости давления пара ДМФА над системами различной концентрации от обратной температуры рассчитывали зависимость энталпии парообразования $\Delta H_{\text{пар}}$ от состава смеси (рис. 3).

При изменении содержания ДМФА в системе от 0 до $0,18$ вес. долей энталпия парообразования ДМФА уменьшается от 18 ± 1 ккал/моль до величины энталпии парообразования чистого ДМФА, которая, согласно рис. 3, составляет 11 ккал/моль, что совпадает и с лит. данными [12]. Этот результат показывает, что изученная система П-м-ФИА – ДМФА при концентрации ДМФА $50-60$ мол. % представляет собой в основном сольватированный полимер; при концентрациях ДМФА выше 60 мол. % система содержит уже часть молекул растворителя, не участвующих в сольватации цепей. Максимальная энергия сольватации составляет 7 ± 2 ккал/моль; эта величина позволяет предполагать, что взаимодействие ДМФА с П-м-ФИА в основном осуществляется за счет образования водородных связей.

По данным измерения давления пара (рис. 1) были рассчитаны избыточные значения изменения свободной энергии Гиббса

$$\Delta G^{\text{н}} = N_1 \Delta \mu_1^{\text{н}} + N_2 \Delta \mu_2^{\text{н}},$$

где N_1 , N_2 , $\Delta \mu_1^{\text{н}}$, $\Delta \mu_2^{\text{н}}$ – мольные доли и изменение избыточного химического потенциала растворителя и полимера соответственно.

Величину избыточного химического потенциала растворителя в выражении (1) $\Delta \mu_i^{\text{н}} = -RT \ln a_i/N_i$ рассчитывали из экспериментальных данных по давлению пара, а избыточный химический потенциал полимера находили по уравнению Гиббса – Дюгема методом графического интегрирования [13].

Для системы П-м-ФИА – ДМФА зависимость $\Delta G^{\text{н}} = f(N_2)$ представлена на рис. 4. Эта зависимость показывает, что во всем интервале концентраций избыточная свободная энергия смешения системы положительна, что характеризует плохую смешиваемость компонентов. Однако, судя по характеру отклонения $p_1/p_1^0 = f(N_2)$ (рис. 2) от закона Рауля, можно предполагать, что П-м-ФИА – ДМФА в области концентраций $0-5$ мол. % термодинамически достаточно хорошо совместимы. Величины $\Delta G^{\text{н}}$ для концентраций П-м-ФИА < 10 мол. % получаются с большой погрешностью из-за неточности графического интегрирования уравнения Гиббса – Дюгема в этом интервале концентраций.

При объяснении причины плохой термодинамической совместимости П-м-ФИА – ДМФА логично предположить, что при образовании данной системы происходит снижение парциальной энтропии ДМФА за счет ори-

ентации молекул ДМФА в сольватном слое, что приводит к уменьшению суммарной энтропии смешения.

Для подтверждения этого предположения были выделены энтропийные вклады в $\Delta G^{\circ}=f(N_2)$ с помощью экспериментально найденных энталпий

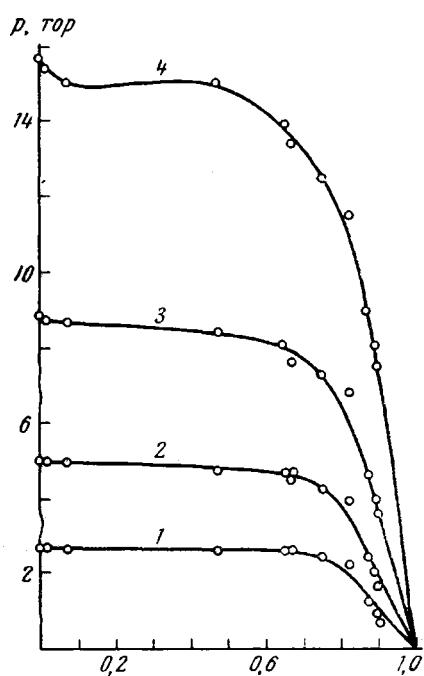


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость давления пара ДМФА от весовой доли П-м-ФИА в системе при 20 (1), 30 (2), 40 (3) и 50° (4)

Рис. 2. Зависимость активности ДМФА от мольной доли П-м-ФИА в системе при 25 (1) и 50° (2)

Рис. 3. Зависимость энталпии парообразования ДМФА от его весовой доли в системе

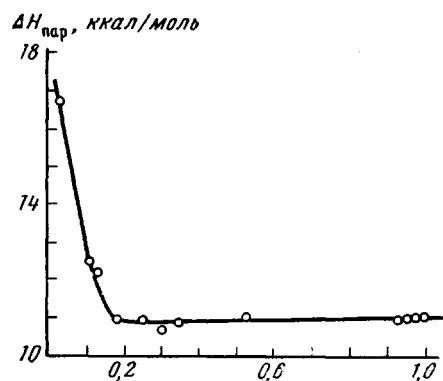


Рис. 3

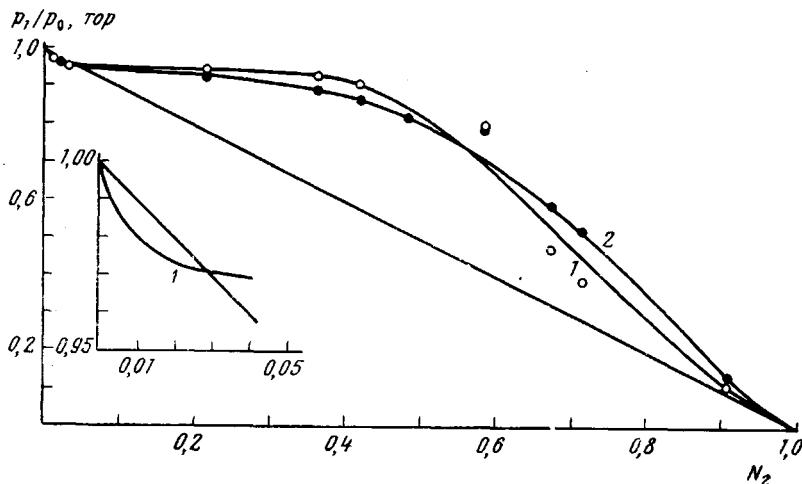


Рис. 2

смешения П-м-ФИА с ДМФА при различных концентрациях. Соответствующая зависимость $\Delta H=f(N_2)$ приведена на рис. 5; на этом же рисунке приведен в увеличенном масштабе начальный участок кривой.

По известным ΔG° и ΔH рассчитана избыточная энтропия смешения ΔS° (разность между суммарной энтропией смешения и комбинаториальным вкладом), концентрационная зависимость которой представлена на

рис. 6. Как видно, система П-м-ФИА – ДМФА характеризуется отрицательными величинами ΔS^u и ΔH . При сопоставлении двух функций $\Delta H = f(N_2)$ и $T\Delta S^u = f(N_2)$ имеем $|T\Delta S^u| > |\Delta H|$. Поэтому, несмотря на то, что с энергетической точки зрения смешение П-м-ФИА с ДМФА весьма вы-

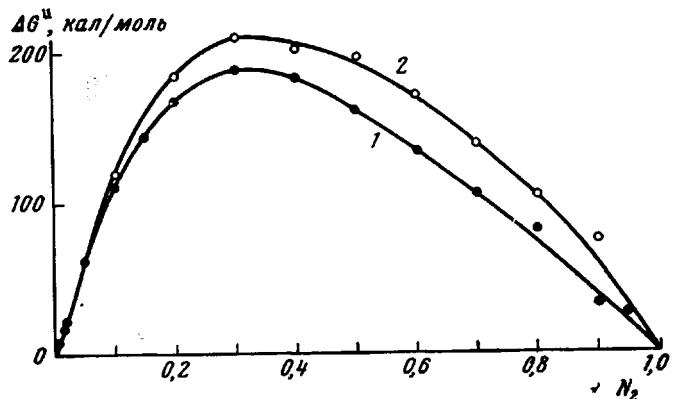


Рис. 4. Зависимость избыточной свободной энергии Гиббса от состава системы (N_2 – мольная доля П-м-ФИА) при 25 (1) и 50° (2)

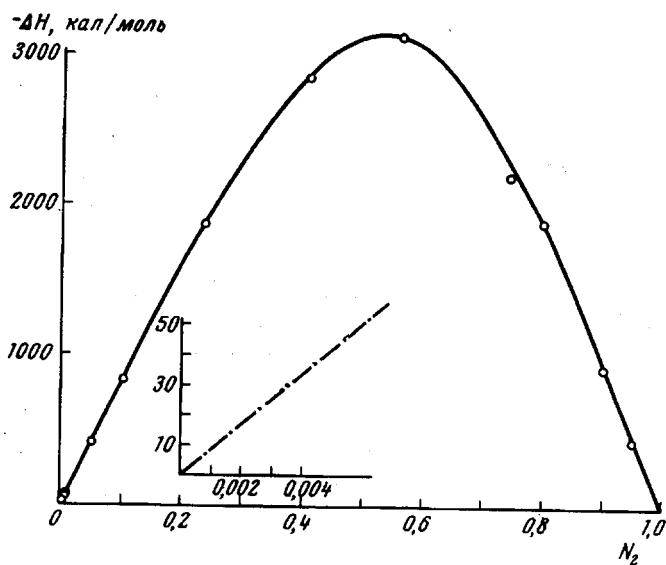


Рис. 5. Зависимость энталпии смешения П-м-ФИА с ДМФА от состава системы

годно (рис. 5), эта система в широком интервале концентраций термодинамически плохо совместима. Одной из причин значительного уменьшения избыточной энтропии смешения системы, как уже указывалось ранее, следует считать высокую степень ориентации молекул ДМФА в сольватационных слоях полимерных цепей, приводящую к уменьшению парциальной энтропии растворителя. В области высоких концентраций полимера наличие в системе небольших количеств ДМФА оказывает значительный пластифицирующий эффект, что приводит к ассоциации цепей вплоть до кристаллизации полимера, что и было установлено рентгеноструктурным анализом. Подобное структурирование полимера также приводит к уменьшению энтропии системы.

Полученные термодинамические характеристики (рис. 4, 6) свидетельствуют о том, что данная система имеет нижнюю критическую температуру смешения (НКТС). Как известно [14], термодинамическими критериями НКТС являются положительный температурный коэффициент избыточной свободной энергии Гиббса ($\partial\Delta G^*/\partial T > 0$) и отрицательные значения избыточных энталпии и энтропии смешения $\Delta H < 0$, $\Delta S^* < 0$, т. е. системы, обладающие НКТС, образуются с выделением тепла и с уменьшением энтропии — все это характерно для системы П-*m*-ФИА — ДМФА. Существование

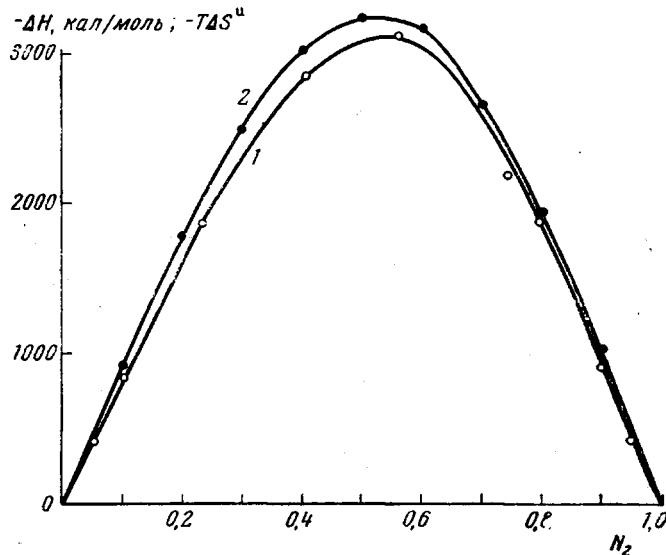


Рис. 6. Зависимость энталпии (1) и энтропии смешения П-*m*-ФИА с ДМФА (2) от состава системы

явление НКТС также обнаружено в работе [2] для П-*m*-ФИА в ДМФА с добавками лиофильных солей.

Помимо определения значений основных термодинамических характеристик системы П-*m*-ФИА — ДМФА, согласно [15, 16], проведена оценка величины термодинамического сегмента полимерной цепи.

Для П-*m*-ФИА в ДМФА в области небольших концентраций термодинамический сегмент равен одному-двум звеньям полимера для концентрированных систем, где следует предполагать существование полимера в высокозластическом состоянии, он равен шести-семи звеньям. Эти величины термодинамического сегмента для П-*m*-ФИА в ДМФА не свидетельствуют о значительной жесткости этого полимера, хотя часто его относят к разряду жесткоцепных полимеров. Здесь, по-видимому, нельзя забывать о том, что проявление гибкости макромолекулы существенно зависит от кинетики ее переходов из одной конформации в другую. Об относительной гибкости П-*m*-ФИА в амидных растворителях говорится и в работе [9].

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию
22 II 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. И. К. Некрасов, К. Г. Хабарова, Высокомолек. соед., Б13, 225, 1971.
2. В. И. Кленин, Л. В. Прозоров, Б. И. Жиздюк, Высокомолек. соед., А15, № 7, 1974; Сб. Природа студнеобразного состояния полимеров, Изд-во Саратовского ун-та, 1972, стр. 14.
3. В. С. Захаров, Г. И. Блейвас, Г. А. Кураков, В. А. Мягков, А. А. Конкин, Химич. волокна, 1969, № 1, 41.
4. J. K. McCune, Text. Res. J., 32, 762, 1962.
5. Е. П. Краснов, В. С. Захаров, Б. Б. Лавров, В. А. Пантаев, Л. С. Герасимова, Химич. волокна, 1972, № 1, 48.

6. Л. Н. Фоменко, Г. А. Кузнецов, В. Д. Герасимов, Л. Б. Соколов. Пласт. массы, 1969, № 6, 32.
 7. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Докл. АН СССР, 158, 1139, 1964.
 8. Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 7, 601, 1965.
 9. И. К. Некрасов, Высокомолек. соед., А13, 1707, 1971.
 10. И. Б. Рабинович, Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей, «Наука», 1968.
 11. С. М. Скуратов, В. П. Колесов, А. Ф. Воробьев, Термохимия, Изд-во МГУ, 1964.
 12. Б. Э. Геллер, Ж. физ. химии, 35, 1103, 1961.
 13. М. Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, Госхимиздат, 1953.
 14. А. А. Тагер, Высокомолек. соед., А13, 467, 1971.
 15. А. А. Тагер, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 10, 455, 1948.
 16. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей. Изд-во АН СССР, 1959.
-

УДК 541.64:547 (431.2+589)

ОБ АНИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ БЕНЗАЛЬАЦЕТОНА С ЭПИХЛОРГИДРИНОМ

С. И. Садых-заде, Т. К. Ханмамедов, Ф. Д. Гасанов

Известна способность метилвинилкетона к сополимеризации с α -окисями в присутствии изопропилата алюминия [1]. Нами проведена анионная сополимеризация эпихлоргидрина (ЭХГ) с бензальцетоном (БАЦ), полимеризующимся по миграционному механизму с помощью основных катализаторов [2] и в отличие от метилвинилкетона, не полимеризующимся под действием радикальных инициаторов.

Экспериментальная часть

БАЦ получен по методике, описанной в [3]; ЭХГ промышленный подвергали очистке по методике [4] и сушили над гидридом кальция, т. кип. 115°, n_D^{18} 1,4390. Алкоголиаты лития получали в ампулах для полимеризации путем взаимодействия эквимольных количеств $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$, синтезированного по методике [5], с соответствующими абсолютизованными спиртами (изопропиловый спирт, *l*-ментол). Толуол очищали по методике [6] и перед употреблением сушили над гидридом кальция. Полимеризацию осуществляли в вакуумированных ампулах (остаточное давление 10^{-4} – 10^{-5} тор), в которых предварительно получали алкоголят лития в токе сухого азота, затем с помощью специального устройства вливали толуольный раствор эквимольной смеси мономеров. Ампулы выдерживали в течение 72 час. в термостате при 80°. Реакционную смесь нейтрализовали разбавленной соляной кислотой и промывали водой для удаления остатков катализатора, выпаривали и выделяли гомополимер ЭХГ, нерастворимый в ацетоне. Из фильтрата после выпаривания ацетона многократным промыванием гексаном удаляли БАЦ. Из остатка выделяли сополимер, нерастворимый в метаноле.

ИК-спектры сополимеров снимали в виде пленки из CCl_4 на приборе UR-20. УФ-спектры регистрировали в эфире на приборе SPECORD UV-VIS. Турбидиметрическое титрование растворов полимеров в ацетоне ($c=40 \text{ мг/дл}$) проводили на ФЭК-56 в области 400 и 540 нм (полимеры ЭХГ в ацетоне не растворялись). В качестве осадителя была использована вода. Вязкость сополимеров определяли в метилэтилкетоне ($c=1 \text{ г/дл}$) при 30° на вискозиметре Уббелоде.

Результаты и их обсуждение

В ИК-спектрах сополимера наблюдаются полосы поглощения фенила (710, 770, 1500, 1600, 3040, 3070 и 3090 см^{-1}), изолированной $\text{C}=\text{O}$ (1715 см^{-1}) и $-\text{CO}-\text{CH}_3$ -групп (1360 см^{-1}), указывающие на содержание в сополимере мономерных звеньев БАЦ винильного типа $\left(\begin{array}{c} \text{Ph} \\ | \\ -\text{CH}-\text{CH}- \\ | \\ \text{COCH}_3 \end{array} \right)$.

Появление в ИК-спектрах сополимера полосы поглощения при 2930 см^{-1} ,