

УДК 541.64:542.954:532.73

**О РАСТВОРИМОСТИ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ
ПОЛИ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ КАРДОВЫЕ
ФТАЛИДНЫЕ ГРУППИРОВКИ**

*B. B. Коршак, Э. З. Файнберг, Г. Л. Берестнёва,
M. С. Гергаль, B. B. Крылова*

Приведены результаты исследования ароматических жесткоцепных поли-1,3,4-оксадиазолов, содержащих боковые фталидные циклы — кардовые группировки. Показано, что процесс их растворения реализуется вследствие того, что энергия взаимодействия молекул полимера и растворителя превышает сумму энергий взаимодействия молекул полимера, а также наличием пористой структуры полимера, обусловленной введением в полимерную цепь полярных объемных фталидных группировок. Приведена сравнительная оценка изменения межмолекулярного взаимодействия, полученная методом «активной» сорбции, в твердом полимерном теле с количественным содержанием в цепи этих группировок.

Одним из путей создания тепло- и термостойких полимеров является синтез высокомолекулярных соединений циклоцепного строения [1]. В частности, к таким полимерам, содержащим гетероцикл в основной цепи, относятся поли-1,3,4-оксадиазолы. Наибольший интерес ввиду высокой тепло- и термостойкости представляют ароматические поли-1,3,4-оксадиазолы [2]. Однако вследствие линейного циклоцепного строения эти полимеры являются высококристаллическими (и поэтому практически нерасторвимы в органических растворителях) высокоплавкими соединениями, что существенно осложняет их переработку и возможности исследования [2].

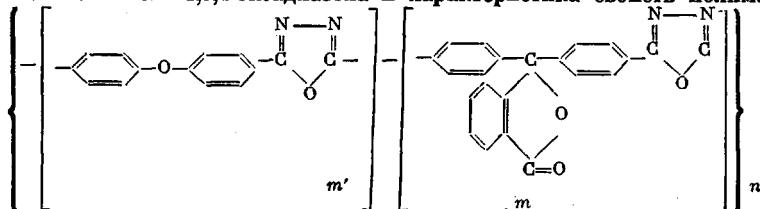
Использование в качестве исходного 4'4"-дифенилфталиддикарбоновой кислоты, содержащей боковую объемистую полярную группировку, приводит к эффективному увеличению растворимости в полярных органических растворителях и практически не вызывает снижения тепло- и термостойкости этих поли-1,3,4-оксадиазолов по сравнению с незамещенными [3].

Сравнительное структурное исследование поли-1,3,4-оксадиазолов — однородных и смешанных, полученных на основе 4,4'-дифенилоксид- и 4',4"-дифенилфталиддикарбоновых кислот, показало, что наличие боковых фталидных (кардовых [4]) группировок существенно сказывается на характере структурообразования в таких полимерах и приводит к возникновению дефектной пористой структуры. Эта структура характеризуется наличием микро- и макропор с ярко выраженным бидисперсным характером распределения объема пор по эффективным радиусам пор, обусловленным наличием этих циклических группировок [5—7].

В связи с этим можно было ожидать, что возникновение вышеуказанных свойств в значительной мере может быть связано с особенностями структурообразования таких полимеров.

Таблица 1

Строение звена поли-1,3,4-оксадиазола и характеристика свойств полимеров



Полимер, №	Соотношение остатков дифенилоксид- (m') и дифенилфталид- дикарбоновых кислот (n) в поли-1,3,4- оксадиазоле		$\eta_{\text{пр}}$ в смеси TXЭ с фенолом, dL/g	Растворитель	Относительная растворимость в пиридине, %	Т. размягч. по термомеханиче- ским кривым, $^{\circ}\text{C}$	<i>n</i> -Ксиол	
	n	m'					упругая поверхность $S_{\text{упр}}, \text{M}^2/\text{с}$	суммарный объем пор $w_b, \text{cm}^3/\text{г}$
I	1,000	0,000	1,65	Трикрезол, TXЭ, МП *	100	390	376	0,1862
II	0,875	0,125	1,73	Смесь TXЭ с фенолом	—	380	342	0,1778
III	0,750	0,250	1,73	То же	—	365	315	0,1698
IV	0,500	0,500	1,95	»	19,4	330	262	0,1585
V	0,250	0,750	1,91	Трикрезол, TXЭ, МП, смесь TXЭ с фенолом	7,4	290	228	0,1462
VI **	—	1,000	1,68	Трикрезол, смесь TXЭ с фенолом	3,2	240	185	0,1216
VII **	—	1,000	1,68	H_2SO_4	—	—	—	—

* МП — N-Метилпирролидон. ** Полимер VI — аморфный, VII — кристаллический.

Исходя из этого, представлялось интересным проследить характер взаимосвязи и взаимообусловленности между особенностями химического строения полимерных цепей, характером их структурообразования и такими важнейшими свойствами этих полимеров, как растворимость и теплостойкость.

В качестве объектов исследования использовали аморфный (VI) и кристаллический поли-[2,5-(*n,n'*-дифениленоксид)]-1,3,4-оксадиазол (VII), поли-[2,5-(*n,n'*-дифениленфталид)-1,3,4-оксадиазол] (I) и ряд смешанных поли-1,3,4-оксадиазолов, в которых в определенном соотношении содержались остатки 4,4'-дифенилоксид- и 4'4''-дифенилфталиддикарбоновых кислот (II—V). Все полимеры получали методом одностадийного синтеза в полифосфорной кислоте [7] (табл. 1). Величина $\eta_{\text{пр}}$, определенная в смеси тетрахлорэтана (TXЭ) с фенолом, была примерно одинаковой (табл. 1), а температура начала разложения составляла 400–420°.

Известно, что улучшению растворимости жесткоцепных полимеров способствует ряд факторов: аморфизация, введение полярных групп, обладающих сродством к растворителю, введение в полимерную цепь различных заместителей, разрыхляющих структуру полимера и т. д. [8–10].

Однако для реализации процесса растворения жесткоцепных полимеров в органических растворителях определяющим, по-видимому, является сочетание этих факторов. Представлялось интересным проследить вклад каждого из них в повышение растворимости в ряду гомо- и смешанных поли-1,3,4-оксадиазолов. Так, кристаллический поли-[2,5-(*n,n'*-дифениленоксид)]-1,3,4-оксадиазол (VII) в отличие от аморфного полимера VI вообще нерастворим в органических растворителях, а растворим только в конц. H_2SO_4 (табл. 1), что может быть связано с высокой упорядоченностью структуры этого полимера.

Сравнительное исследование растворимости, проведенное нами для аморфных гомо- и смешанных полимеров I–VI, показало, что по мере увеличения содержания в макромолекуле полимеров фталидных группировок наблюдается тенденция к рас-

ширению как круга полярных органических растворителей, так и увеличению относительной растворимости в таких полярных органических растворителях, как ТХЭ, пиридин и др.

Поскольку такие свойства полимеров, как растворимость, теплостойкость и другие определяются энергией взаимодействия между макромолекулами, представлялось интересным рассмотреть характер ее изменения в ряду гомо- и смешанных поли-1,3,4-оксадиазолов с различным содержанием боковых фталидных группировок.

В качестве критерия относительной оценки величины энергии взаимодействия использовали экспериментально найденные величины теплот смешения, точнее, теплот набухания Q , поскольку конечное состояние полимеров I–III, V и VI после калориметрического определения тепловых эффектов смешения вследствие их различной растворимости в пиридине было неодинаково.

Измерения проводили в адиабатическом калориметре по методике [11]; ошибка опыта не превышала $\pm 1\%$.

Обнаруженный нами экзотермический характер смешения свидетельствует о том, что энергия взаимодействия между разнородными молекулами (полимера и пиридинина) E_{12} больше, чем между однородными E_{11} и E_{22} , вследствие чего образуются сольваты. Эффект сольватации в значительной мере обусловлен сродством полимера, содержащего полярные карбок-

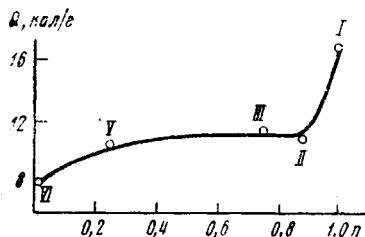


Рис. 1. Зависимость изменения величин теплот смешения поли-1,3,4-оксадиазолов с пиридином от соотношения остатков дифенилоксид- и дифенилфталидкарбоновых кислот (n – мольное содержание фталидных группировок в поли-1,3,4-оксадиазолах). Здесь и на рис. 2 цифры у точек – номера полимеров в таблицах

сильные группы в лактонном цикле, к полярному растворителю – пиридину, вследствие этого величина энергии взаимодействия меняется в зависимости от содержания полярных циклических группировок в цепи макромолекулы.

Так, максимальная величина энергии взаимодействия наблюдается у полимера I, а уменьшение количества фталидных фрагментов в цепи, содержащих полярные группы, приводит к существенному снижению энергии взаимодействия (рис. 1). Однако несмотря на то, что теплота смешения полимера VI с пиридином незначительно отличается от теплот смешения поли-1,3,4-оксадиазолов разнородного строения, содержащих боковые объемистые фталидные группировки, процесс его растворения крайне затруднен. Итак, поскольку растворимость поли-1,3,4-оксадиазолов реализуется только в случае наличия полярных объемистых группировок, роль их может быть сведена к следующему.

Во-первых, в связи с тем, что исследуемые ароматические полимеры I–VI являются сравнительно жесткоцепными и, следовательно, возможный вклад энтропийного фактора в процесс их смешения с низкомолекулярным веществом крайне незначителен. Можно полагать, что превалирующую роль в процессе растворения играет энергетическое взаимодействие полярных групп полимерной цепи (карбоксильные группы лантонаных циклов) и молекул полярного растворителя, т. е. $2E_{12} > E_{11} + E_{22}$, что подтверждается экспериментальными данными, т. е. процесс смешения полимеров с растворителем резко экзотермичен.

Во-вторых, на основании ранее проведенных работ было показано, что наличие объемистой фталидной группировки в цепях поли-1,3,4-оксадиазолов приводит к возникновению пористой структуры, характеризуемой большим количеством микро- и макропор. Совместное рассмотрение данных по пористости, оцениваемой по величине суммарного объема пор, и растворимости позволяет проследить взаимосвязь между этими величинами (табл. 1).

С повышением пористости структуры полимера увеличивается его растворимость; по-видимому, этот факт не является случайным и обусловлен влиянием пористости на процесс образования сольватных слоев — одну из стадий процесса растворения.

Таким образом, процесс растворения этих стеклообразных жесткоцепных полимеров реализуется в результате взаимодействия двух факторов: 1) энергетического взаимодействия молекул полимера и растворителя $2E_{12} > E_{22} + E_{11}$; 2) наличия пористой структуры в полимере, что достигается введением в полимерную цепь объемистых группировок [5, 6].

Можно было ожидать, что наличие в полимерной цепи большого количества полярных групп должно приводить к росту межмолекулярного взаимодействия в конденсированном состоянии и, следовательно, способствовать повышению температуры размягчения.

В связи с этим нами была предпринята попытка оценить изменение межмолекулярного взаимодействия в твердом полимерном теле в зависимости от содержания в цепи полярных фталидных группировок. Как было показано ранее [11], такая оценка величины межмолекулярного взаимодействия может быть проведена с помощью уравнений Сакурата и Никишима [12] на основании изучения сорбции активного адсорбата полимерами. В качестве такого сорбата нами был использован пиридин. Выбор этого адсорбата определялся тем, что пиридин является общим растворителем для всех полимеров, и поэтому в первом приближении можно допустить идентичность механизма его взаимодействия с исследуемыми веществами.

Сорбционные измерения были проведены на весах Мак-Бена при $25 \pm 0,05^\circ$; чувствительность используемых кварцевых спиралей составляла 1,43 и 1,52 мг/мм [5].

Теоретической основой этого метода являлось уравнение Флори — Хаггинса [13], описывающее взаимодействие полимера с низкомолекулярной жидкостью, и работы Флори и Ренера [14] о набухании поперечно спищих полимеров. Используя эти представления и исходя из допущений, что по своему влиянию на процесс сорбции межмолекулярные связи подобны связям в поперечно спищих полимерах, Сакурата и Никишима предложили применительно к процессу активной сорбции уравнение, на основании которого можно оценить параметр $1/z$, характеризующий интенсивность и распределение межмолекулярных связей в полимерах [12]

$$\ln a = \ln(1 - v_2) + v_2 - 1/z \cdot v_2^{1/z} - \mu v_2^2,$$

где a — относительная упругость паров сорбата; v_2 — объемная доля участков, доступных для проникновения сорбата; z — величина, пропорциональная средней длине отрезков макромолекул между узловыми точками межмолекулярных связей; μ — параметр, характеризующий энергетическое взаимодействие полимера с активным сорбатом.

Для определения величины параметров $1/z$ и μ уравнения Сакурата и Никишима наиболее удобно рассматривать в виде

$$S(a_1 v_2) = \mu + 1/z \cdot v_2^{-1/z},$$

где

$$S(a_1 v_2) = [\ln a - \ln(1 - v_2)] - \frac{1}{v_2^2}$$

На основании изотерм сорбции пиридина поли-1,3,7-оксадиазолами (рис. 2, а) были определены условные величины удельной поверхности методом БЭТ по пиридину для поли-1,3,4-оксадиазолов гомо- и смешанного строения (табл. 2) и рассчитана величина функции $\varphi(a, v_2)$. Расчет вели-

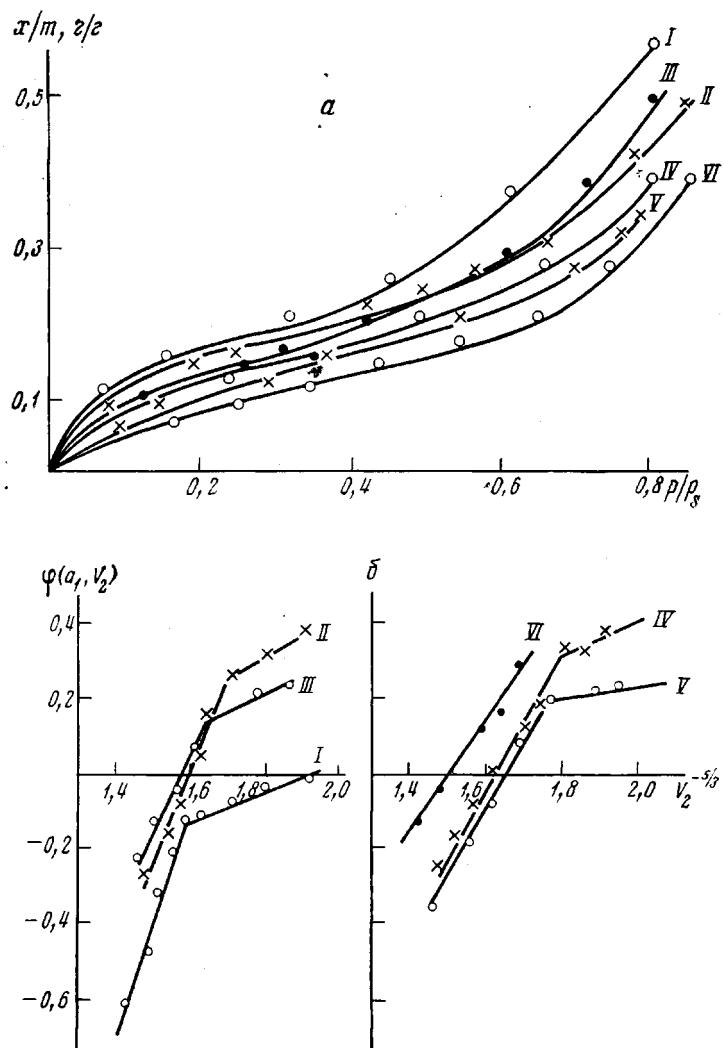


Рис. 2. Изотермы сорбции пиридина поли-1,3,4-оксадиазолами в координатах $x/m - p/p_s$ (а) и в координатах уравнения Сакурада – Никишина (б)

чины удельной поверхности по уравнению БЭТ в этом случае носил лишь формальный характер, а полученные значения использовались лишь в качестве относительного критерия, характеризующего объемную долю участков N , доступных для проникновения сорбата. Это в первом приближении является допустимым, поскольку все исследуемые полимеры были аморфными, а морфология их характеризовалась идентичной фибрillярной структурой [7], поэтому N может быть определена как

$$N = \frac{S'_{\text{уд}}}{S'_{\text{уд} \text{ I}}} ,$$

где $S'_{\text{уд}}$ – удельная поверхность по пиридину полимера I.

В таком случае величина v_2 , как было показано ранее [11], может быть определена из соотношения

$$v_2 = (N/d_2) \cdot (a/d_1 + N/d_2) ,$$

Таблица 2

Зависимость изменения величины параметра z от содержания боковых фталидных группировок в цепях поли-1,3,4-оксадиазола

Полимер, №	$S'_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	N	$1/z$	z	μ	Полимер, №	$S'_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	N	$1/z$	z	μ
I	310	1,000	3,175	0,315	-1,68	IV	260	0,839	1,963	0,510	-1,00
II	301	0,975	2,605	0,334	-1,24	V	233	0,750	1,765	0,560	-0,95
III	295	0,969	2,145	0,466	-1,05	VI	207	0,670	1,515	0,660	-0,61

где a — количество сорбированного пиридина, g ; d_1 — плотность сорбата (пиридина) при температуре опыта ($0,9775 \text{ г}/\text{см}^3$ при 25°); d_2 — плотность образца, содержащего определенное количество сорбата

$$d_2 = x/m d_1 + (1-x/m)d,$$

где d — плотность полимеров, $\text{г}/\text{см}^3$.

Определяемая таким способом величина параметра межмолекулярного взаимодействия может быть корректно использована только для сравнительных целей при соблюдении следующих условий: 1) проведении измерения в строго одинаковой области относительных упругостей пара, 2) выборе такого рабочего участка изотермы, чтобы результаты исследования неискажались процессом капиллярной конденсации. В связи с этим нами был выбран участок изотермы p/p_s от 0,4 до 0,7 (рис. 2, а). На рис. 2, б представлена зависимость $\phi(a_1 v_2) = f(v_2)^{-1/2}$; в интервале изотермы 0,4—0,7 p/p_s зависимость выражается прямой, а параметры μ и $1/z$ определяются отрезком на оси ординат и тангенсом угла наклона соответственно.

Проведенная оценка величины $1/z$ (табл. 2) показала, что по мере возрастания мольной доли фталидных группировок в полимерной цепи наблюдается существенный рост межмолекулярного взаимодействия.

Такой рост межмолекулярного взаимодействия по мере увеличения содержания в цепи боковых фталидных группировок свидетельствует об образовании узлов локальной межмолекулярной связи, обусловленных полярным характером фталидной группировки. Вследствие кооперативного характера процессов структурообразования, происходящих при застекловывании, образование таких узлов в твердой конденсированной фазе приводит к тому, что подвижность соседних звеньев уменьшается, вследствие чего вся система становится более жесткой. Следовательно, увеличение числа фталидных групп в полимерной цепи способствует повышению температуры размягчения полимера.

Однако, по-видимому, более существенным фактором является специфика строения такого бокового цикла. Так, Аскадским на основании анализа зависимости между величиной температуры стеклования и химическим строением полимера на примере полиарилатов [15] было убедительно показано, что элементы, сгруппированные в боковой цепи карбового типа, дают больший вклад в теплостойкость, чем те же элементы, не объединенные в цикл. Это связано с тем, что наличие больших по размерам фталидных группировок, содержащих углеродный атом, одновременно принадлежащий к главной цепи молекулы, вызывает увеличение кинетической жесткости цепей, вследствие чего подвижность звеньев затрудняется и гибкость цепи начинает проявляться при более высоких температурах, т. е. температура размягчения возрастает.

Таким образом, наличие в полимерной цепи полярных карбовых группировок способствует увеличению его температуры размягчения за счет роста кинетической жесткости цепи и усиления межмолекулярного взаимодействия.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
7 I 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. *B. B. Коршак*, Термостойкие полимеры, «Наука», 1969.
 2. *A. U. Frazer, W. Sweeny, F. R. Wallenberger*, J. Polymer Sci., A2, 1157, 1964.
 3. *B. B. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур*, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 439.
 4. *С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Г. Ш. Челидзе, Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, К. А. Бычко, Л. И. Комарова, И. В. Журавлева, В. В. Коршак*, Пласт. массы, 1971, № 8, 10.
 5. *Г. Л. Берестнева, М. С. Гергая, В. В. Коршак*, Высокомолек. соед., A13, 1557, 1971.
 6. *Г. Л. Берестнева, М. С. Гергая, В. В. Коршак*, Высокомолек. соед., A14, 731, 1972.
 7. *В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, С. В. Виноградова, М. С. Гергая, Д. Р. Тур*, Химия гетероциклич. соед., 8, 1457, 1971.
 8. *В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. И. Салазкин*, Высокомолек. соед., 4, 339, 1962.
 9. *В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, С. А. Павлова, Л. В. Бойко*, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2207.
 10. *Я. С. Выгодский*, Диссертация, 1967.
 11. *Э. З. Файнберг*, Диссертация, 1970.
 12. *J. Sakurada, J. Nakashina*, Chem. High Polymers Japan, II, 472, 1954.
 13. *P. J. Flory*, J. Chem. Phys., 9, 660, 1941; 10, 51, 1942; *M. L. Huggins*, J. Chem. Phys., 9, 440, 1941; J. Phys. Chem., 46, 1, 1942.
 14. *P. Flory, J. Renher*, J. Chem. Phys., 11, 521, 1943.
 15. *В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, Я. С. Выгодский, С. И. Салазкин, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, В. Н. Сидорова*, Высокомолек. соед., A10, 2058, 1968.
-