

ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
2. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967, стр. 185.
3. П. О. Альбертсон, Разделение клеточных частиц и макромолекул, «Мир», 1974, гл. II.
4. V. B. Tolstoguzov, Nahrung, 18, 523, 1974.
5. V. Ya. Grinberg, V. B. Tolstoguzov, Carbohydrate Res., 25, 313, 1972.
6. V. B. Tolstoguzov, V. P. Belkina, V. Ya. Gulov, V. Ya. Grinberg, E. F. Titova, E. M. Belevzeva, Stärke, 26, 130, 1974.
7. M. Dubois, K. A. Gilles, J. K. Hamilton, P. P. Revers, T. Smith, Analyt. Chem., 28, 350, 1956.
8. E. S. Wajnerman, W. Ja. Grinberg, B. Tolstogusov, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 250, 945, 1972.
9. R. Koningsveld, A. J. Staverman, J. Polymer Sci., 6, A-2, 325, 1968.

УДК 541.64 : 539.(2 + 55)

ПЛОТНОСТЬ ЭНЕРГИИ КОГЕЗИИ И ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКАЯ ВЯЗКОСТЬ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРДОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

А. А. Тагер, Л. Е. Колмакова, Г. Я. Шемякина,
Я. С. Выгодский, С. Н. Салазкин

В ряде работ делается попытка связать параметры, отражающие качество растворителя по отношению к полимеру, с их плотностью энергий когезии (ПЭК), которая представляет собою отношение внутренней энергии испарения жидкости ΔE_i^0 к ее мольному объему v_i ($\text{ПЭК} = \Delta E_i^0/v_i$). Величину $(\Delta E_i^0/v_i)^{1/2}$ принято называть параметром растворимости Гильдебранда δ .

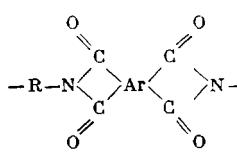
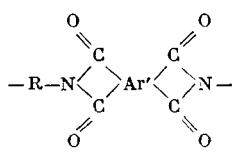
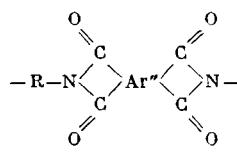
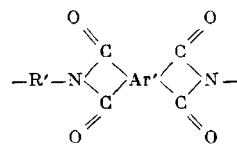
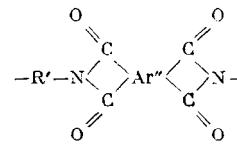
Истоком этих работ является работа Джи, в которой он пытался связать степень набухания слегка спищих полимеров с δ_1 жидкостей, примененных для их набухания [1]. В последние годы пытаются связать с δ_1 растворителей характеристическую вязкость $[\eta]$, которая, как правило, тем больше, чем лучше в термодинамическом смысле растворитель [2, 3]. Наблюдая для некоторых полимеров экстремальную зависимость $[\eta] = f(\delta_1)$, авторы полагают, что значение δ_1 , отвечающее максимальному значению $[\eta]$, т. е. наиболее хорошему растворителю, равно значению δ_2 полимера. Следовательно, метод изучения $[\eta]$ растворов полимеров в различных жидкостях используют для оценки δ_2 полимера. Это было сделано для натурального каучука, полибутадиена, полистирола [4] и других. Представляло интерес провести такие исследования для растворов более сложных полимеров — ароматических кардовых полиарилатов и полимиидов.

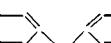
Для этой цели было взято одиннадцать кардовых полимеров, формулы которых приведены в табл. 1 вместе со значениями $[\eta]$, измеренной в растворах в тетрахлорэтане (ТХЭ) и ДМФ. Для некоторых полимеров рассчитывали средневязкостную молекулярную массу по уравнению Марка—Хаувинка — Куна с использованием констант K и α из работы [5].

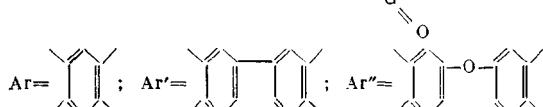
Исследованные полимеры не растворяются в жидкостях с $\delta_1 < 9$ и $\delta_2 > 13$. Поэтому растворители эмпирически подбирали среди жидкостей с δ , лежащими в этом диапазоне, руководствуясь [6]. Перечень использованных растворителей приведен в табл. 2.

Все растворители очищали по известным методикам [7]. Вязкость измеряли в вискозиметре с висячим уровнем [8]. Из графика зависимости $\eta_{ud}/c = f(c)$, который во всех случаях был прямолинеен, рассчитывали

Таблица 1
Исследованные полимеры

Полимер, №	Формула звена полимера *	[η], д.л./г (25°)		M_v
		в ТХЭ	в ДМФ	
Полиарилаты				
1	-OROCO- <i>m</i> -C ₆ H ₄ CO-	0,53	0,33	95 500
2	-OROCO- <i>n</i> -C ₆ H ₄ CO-	0,66	0,33	64 500
3	-OROCO- <i>n</i> -C ₆ H ₄ C ₆ H ₄ - <i>n</i> -CO-	0,99	0,78	-
4	-OROCO- <i>n</i> -C ₆ H ₄ OC ₆ H ₄ - <i>n</i> -CO-	1,10	0,77	-
5	-OR'OCO- <i>n</i> -C ₆ H ₄ CO-	0,81	-	-
6	-OR'OCO- <i>m</i> -C ₆ H ₄ CO-	0,65	0,47	100 000
Полиимиды				
7		0,71	0,92	56 000
8		0,55	-	-
9		0,54	0,55	-
10		1,31	-	-
11		1,19	0,90	230 000

* Здесь и в табл. 3 R = ; R' = ;



[η] и вискозиметрическую константу Хаггинаса k' . Полученные экстраполяцией значения [η] хорошо совпадали со значениями, рассчитанными по уравнениям, приведенным в [9]. Поскольку в среде растворителей амидного типа может наблюдаться деструкция полиарилатов [10], приведенные значения могут быть несколько заниженными.

Таблица 2
Растворители

Название растворителя	Знак	Параметр растворимости δ , ($\text{кал}/\text{см}^3$) $^{1/2}$	Название растворителя	Знак	Параметр растворимости δ , ($\text{кал}/\text{см}^3$) $^{1/2}$
Хлороформ	○	9,3	N-Метилпирролидон	○	10,2
Циклогексанон	▼	9,4	TXЭ	▲	10,4
Метиленхлорид	△	9,7	ДМАА	■	10,8
Дихлорэтан	●	9,8	<i>m</i> -Крезол	○⊗	11,0
TГФ	□	9,9	ДМФ	△○⊗	12,1
Диоксан	×	10,0	ДМСО	▽	13,0

Таблица 3
Растворимость некоторых карбовых полимеров в растворителях с различными параметрами растворимости *

Химическая формула звена полимера	δ_1 , $\text{кал}/\text{см}^{1/2}$	TGF $\delta = 9,9$	Диоксан $\delta = 9,9$	Ацетон $\delta = 10,0$	Питробензоль $\delta = 10,0$	TXЭ $\delta = 10,4$	ИБС ** $\delta = 10,7$	ДМАА $\delta = 11,1$	<i>m</i> -Крезол $\delta = 11,0$	ДМСО $\delta = 13,0$
<chem>-O-R'-O-C(=O)c1ccc(cc1)-C(=O)O-</chem>	10,5	p	p	нр	p	p	н	p	p	нб
<chem>--O-R'-O-C(=O)c1ccc(cc1)-C(=O)O-</chem>	10,5	нб	нб	нр	н	р	н	нр	р	др
<chem>-N1C(=O)C(=O)c2ccccc2N(R')C1=O-</chem>	11,05	нр	нб	нр	р	р	н	нр	р	н
<chem>-N1C(=O)C(=O)c2ccccc2N(R')C1=O-</chem>	10,9	нр	р	нр	р	р	н	р	р	р

* р — растворяется, н — не растворяется, нб — набухает.
** ИБС — изобутиловый спирт.

Из рис. 1 следует, что для полиарилатов лучше выполняется соотношение между $[\eta]$ и k' , которое характерно для гибкоцепных полимеров, а именно: чем меньше $[\eta]$, тем больше k' . Однако это только общая тенденция. В действительности имеется большой разброс точек: одним и тем же значениям $[\eta]$ могут отвечать разные значения k' и одним и тем же значениям k' — разные значения $[\eta]$.

Известно, что $[\eta]$ отражает качество растворителя лучше чем k' [2]. Поэтому на рис. 2 представлена зависимость именно $[\eta]$ от δ растворителей (δ_1). Для полиарилатов и некоторых полиимидов эта зависимость выражается экстремальными кривыми, максимум которых отвечает $\delta = 10-11(\text{кал}/\text{см}^3)^{1/2}$. Из общей экстремальной зависимости явно выпадает хлороформ, а для полиарилата 5 и полиимидов 8—10 экстремальной зависимости вообще не наблюдается.

Согласно работам [3, 4], можно предположить, что полиарилаты и полиииды, для которых наблюдается экстремальная зависимость $[\eta]$ от δ_1 характеризуется параметрами растворимости, равными $10-11$ (кал/см 3) $^{1/2}$. Эти значения согласуются со значениями δ_2 этих же полимеров, рассчитанными по инкрементам энергии когезии атомов и групп атомов по метод-

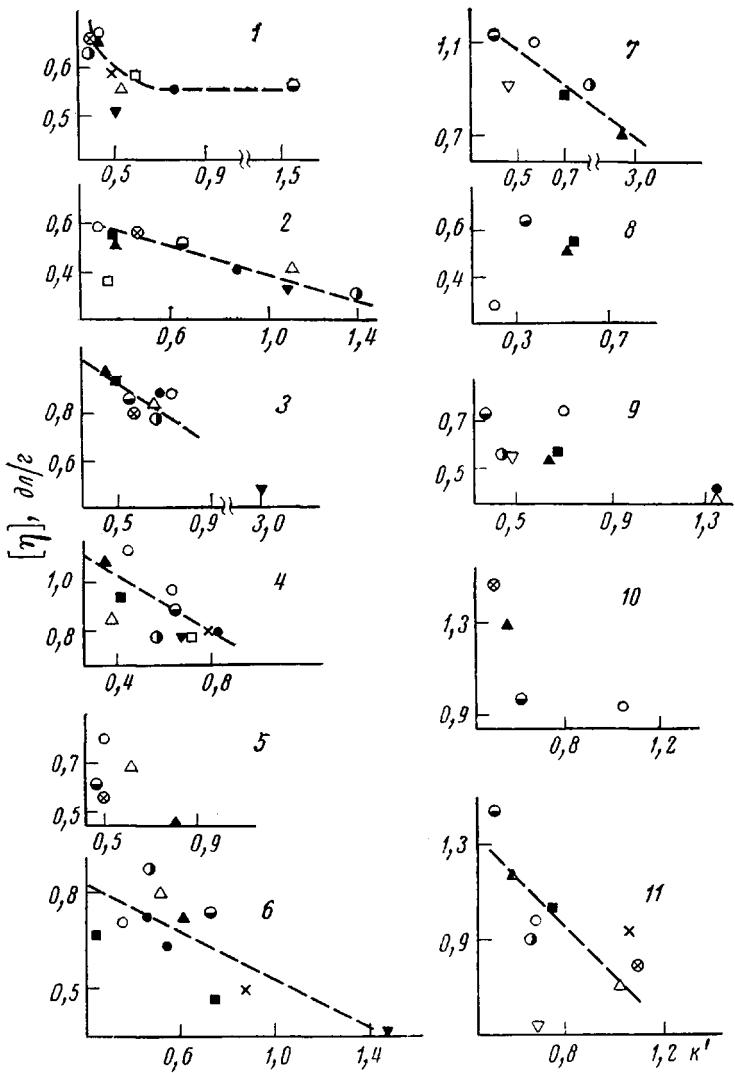


Рис. 1. Зависимость $[\eta]$ от k' для растворов полимеров в различных растворителях. Здесь и на рис. 2 обозначения экспериментальных точек соответствуют номерам полимеров в табл. 1 и обозначениям растворителей в табл. 2

ду, предложенному в работе [11]. Следовательно, даже для таких сложных по строению полимеров, как ароматические полиарилаты и полиииды в некоторых случаях по зависимости $[\eta] = f(\delta_1)$ можно оценить их параметры растворимости или плотности энергии когезии.

Однако это возможно сделать только при наличии достаточно широкого круга растворителей данного полимера и специального предварительного подбора жидкостей, в которых он полностью растворяется. Для трудно растворимых полимеров, в том числе для ряда изученных поли-

имидов, экстремальную зависимость $[\eta] = f(\delta_1)$ не удается обнаружить, так как они не растворяются в жидкостях с большими значениями δ_1 .

Кроме того, необходимо особо отметить, что из полученных зависимостей ни в коем случае нельзя делать вывода о том, что полимер должен

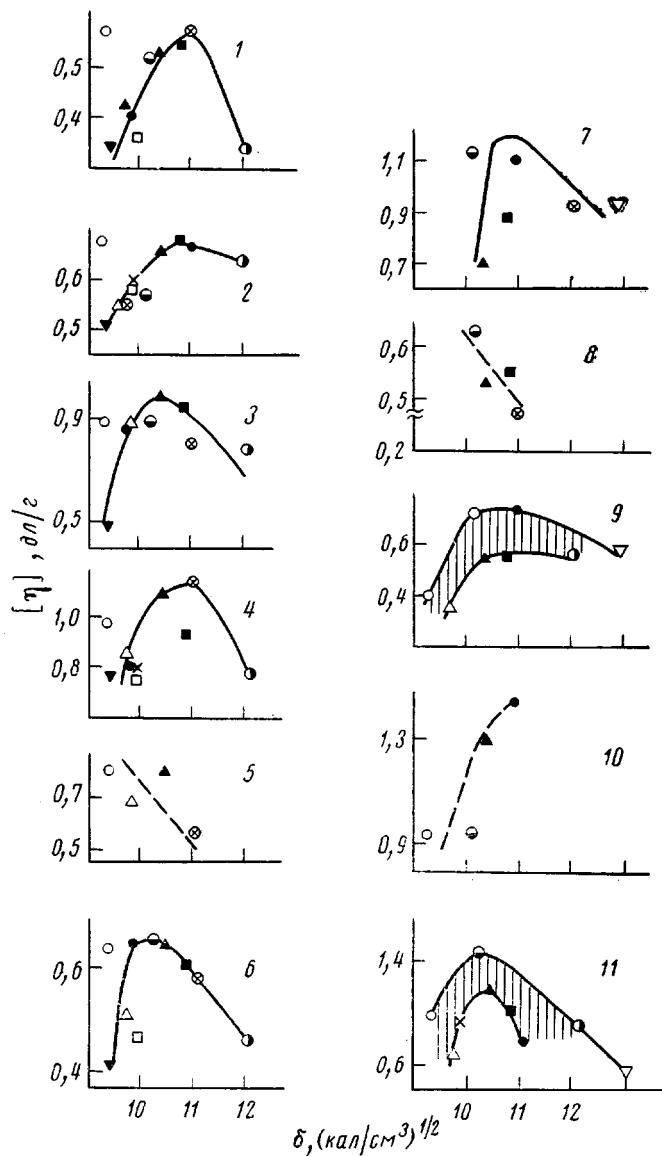


Рис. 2. Зависимость $[\eta]$ от параметра растворимости растворителя δ для различных полимеров

хорошо растворяться в жидкостях с близкими значениями δ_2 . Неправомочность такого вывода отчетливо следует из табл. 3. Видно, что два полиарилата и соответственно два полииимида с равными значениями δ_2 обладают совершенно различной растворимостью в жидкостях с близкими параметрами растворимости. Так, полиарилат 1 полностью растворяется в нитробензole и не растворяется в ацетоне, также как полииimid 3. С другой стороны, как следует из рис. 2, хлороформ и тетрахлорэтан, отличающиеся по значениям параметров растворимости, являются, если судить по

значениям [η], одинаково хорошими растворителями полиарилатов. Следовательно, знание ПЭК полимера (это относится в любому полимеру) не обладает предсказательной силой в отношении его растворимости.

Это совершенно понятно, так как ПЭК является интегральной характеристикой межмолекулярного взаимодействия, а способность растворяться зависит от специфического взаимодействия функциональных групп молекул компонентов, а также от их формы и размеров, т. е. от энтропии смешения. Это хорошо иллюстрируется примером хлороформа, который способен образовывать водородные связи с макромолекулами полиарилатов [12], и именно поэтому он является их хорошим растворителем.

Параметр δ_1 был введен в теории регулярных растворов Гильдебранда, основанной на предположении о хаотическом распределении молекул в растворе и идеальной энтропии смешения. Теория регулярных растворов Гильдебранда оправдывается только для нескольких пар низкомолекулярных жидкостей [13]. Она еще в 50-е годы была подвергнута критике Киреевым [14], а для растворов низкомолекулярных жидкостей уже давно оставлена. Тем более эта теория не может адекватно описать поведение таких сложных систем, как растворы высокомолекулярных соединений.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького
Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25 IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Джи, Химия больших молекул, Изд-во иностр. лит., сб. 2, 1948, стр. 137.
2. В. Н. Цветков, Я. С. Френкель, В. Е. Эскин, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
3. F. P. Price, S. G. Martin, J. P. Bianchi, J. Polymer Sci., 22, 49, 1956.
4. D. Mangaray, S. K. Brathagar, C. B. Ramh, Makromolek. Chem., 67, 75, 84, 1963; 81, 173, 1965.
5. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Успехи химии, 42, 1225, 1973; С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, Н. А. Чурочкина, Высокомолек. соед., A15, 2650, 1973.
6. J. L. Gardon, in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, v.3, N. Y., 1965, p. 853.
7. А. Вайсбергер, Э. Проксаэр, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
8. С. Р. Рафииков, Высокомолек. соед., 1, 1558, 1959.
9. M. Bohdanecky, Collect. Czechosl. Chem. Com., 35, 1972, 1970.
10. С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Л. Н. Хорунженко, А. А. Кульков, В. В. Коршак, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 19, № 3, 1974.
11. А. А. Аскадский, Л. К. Колмакова, А. А. Тагер, Г. С. Слонимский, В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 226, 857, 1976.
12. В. И. Лирова, А. А. Тагер, Л. И. Лазарева, С. Н. Салазкин, Я. С. Выгодский, Polymer, 16, 885, 1975.
13. М. И. Шахпаронов, Введение в молекулярную теорию растворов, ГИТЛ, 1956.
14. В. А. Киреев, Ж. физ. химии, 14, 1456, 1940.