

метра гибкости f [8] необходимо выполнение неравенства $f > 0,63$. В случае же полимеров с жесткими цепями ($f < 0,63$, $p \gg 1$) при концентрации раствора выше некоторого критического значения система будет переходить в жидкокристаллическое состояние. С другой стороны, можно привести примеры макромолекул, которые хотя и обладают значительной свернутостью, но тем не менее должны проявлять повышенную способность к структурированию в растворе. К числу таких полимеров следует отнести некоторые полигетероарилены с подвижными шарнирами (изломами) в цепи, полиарилаты на основе алифатических дикарбоновых кислот и бисфенолов, имеющих высокую анизотропию формы молекулы и др. Характерной чертой таких полимеров является наличие в цепи длинных жестких участков, легко принимающих различные ориентации в пространстве. Это определяет тенденцию к их ориентационному упорядочению как на межмолекулярном уровне, так и внутри отдельных макромолекул. Ухудшение термодинамического качества растворителя или рост концентрации должны усиливать названный эффект. Можно ожидать, что поведение подобных цепей в концентрированном растворе будет отличаться от поведения бестелесных цепей с гауссовым распределением мономеров в клубке.

Калининский государственный
университет

Поступила в редакцию
21 I 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. *Y. Yamashita, J. Mayumi, Y. Kawakami, K. Ito*, Kobunshi Ronbunshu, *35*, 615, 1978.
2. *P. J. Flory, U. M. Suter, M. Mutter*, J. Amer. Chem. Soc., *98*, 5733, 1976.
3. *П. Г. Халатур, А. Е. Степаньян, Ю. Г. Папулов*, Высокомолек. соед., *A20*, 832, 1978.
4. *П. Флори*, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
5. *J. M. Andrews, J. A. Semlyen*, Polymer, *13*, 142, 1972.
6. *П. Г. Халатур, В. В. Брагина*, Высокомолек. соед., *A21*, 573, 1979.
7. *П. Г. Халатур*, Высокомолек. соед., *B21*, 605, 1979.
8. *P. J. Flory*, In: Plenary and Main Lecture of International Symp. Macromolec., v. 8, Helsinki, 1972, p. 1.
9. *В. И. Иржак, Л. И. Кузуб, Н. С. Ениколопян*, Докл. АН СССР, *214*, 1340, 1974.
10. *П. Г. Халатур*, Высокомолек. соед., *B20*, 305, 1978.
11. *J. A. Semlyen*, Advances Polymer Sci., *21*, 41, 1976.
12. *С. Г. Плетнева, П. Г. Халатур, Ю. Г. Папулов*, Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений, Тезисы межреспубликанской конференции, Казанский химико-технологический ин-т им. С. М. Кирова, 1979, стр. 6.

УДК 541.64:678.028

О ПЛОТНОСТИ ЭНЕРГИИ КОГЕЗИИ БУТИЛ- И ХЛОРБУТИЛКАУЧУКОВ И ИХ ВУЛКАНИЗАТОВ

*Крохина Л.С., Зятъева Т.В., Шелест И.И.,
Кулезнев В.Н.*

В настоящее время для характеристики межмолекулярного взаимодействия в полимерах используется термодинамический параметр растворимости Гильдебранда δ . В соответствии с теорией, параметр растворимости $\delta = \sqrt{\Delta E_i / V_i}$, где ΔE_i — энергия испарения жидкости, V_i — ее мольный объем, $\Delta E_i / V_i$ представляет собой плотность энергии когезии. Принято считать, что растворитель тем лучше, чем ближе его δ_1 к параметру растворимости полимера δ_2 . Параметр δ_2 используется как в теоретических расчетах, так и в практике для выбора растворителя.

В литературе отсутствуют сведения о δ_2 для хлорбутилкаучуков (ХБК), которые находят все более широкое применение в промышленности. Данная работа посвящена определению этого параметра для двух ХБК, содержащих 1,45 и 0,6% хлора и имеющих непредельность 0,82 и 1,45 соответственно. Найденные величины сопоставлены с δ_2 бутилкаучука (БК) с целью выяснения влияния указанного содержания хлора на когезионные свойства полимеров.

Поскольку для полимеров невозможно прямое определение δ_2 , для оценки его используются косвенные экспериментальные методы, основанные на изучении набухания слабо спицкого полимера [1] или вязкости его растворов [2] в различных растворителях, различающихся по δ_1 . Широкий набор растворителей позволяет получить экстремальные зависимости степени набухания Q или характеристической вязкости $[\eta]$ от δ_1 , максимум которых соответствует величине $\delta_1 = \delta_2$. Параметр δ_2 может быть рассчитан также по инкрементам энергии когезии различных групп атомов (метод Смолла [3]) или по вкладу отдельных атомов [4], входящих в состав основного молекулярного звена полимера. Для оценки δ_2 БК и ХБК использовали оба экспериментальных метода и сопоставляли с рассчитанными величинами. Сочетание обоих методов позволило найти достоверные значения δ_2 для неспицкых каучуков и их вулканизатов.

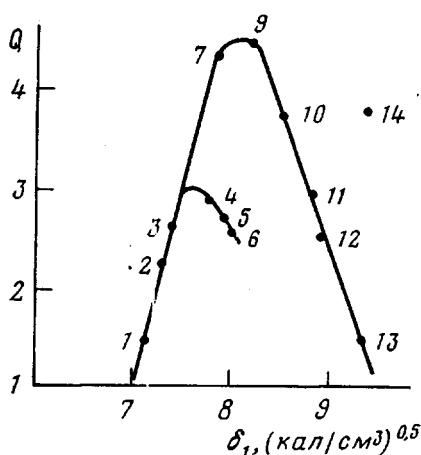
Вязкость растворов определяли на вискозиметре с висячим уровнем при 25°. Величину $[\eta]$ находили экстраполяцией зависимости $\eta_{\text{нд}}/c - c$ к нулевой концентрации. Степень набухания определяли весовым методом.

БК и ХБК растворяются в низкомолекулярных жидкостях с δ_1 от 7,0 до 9,3 ($\text{кал}/\text{см}^3$)^{0,5}. Набухание вулканизатов в растворителях, характери-

Рис. 1. Набухание вулканизатов БК в растворителях с разными δ_1 . Цифры на рисунке соответствуют номерам растворителей в таблице

стики которых даны в таблице, выявило определенные особенности, связанные с наличием двух экстремальных зависимостей $Q - \delta_1$ с максимумами 7,7 и 8,15 (рис. 1). Первый максимум обусловлен низкими значениями набухания вулканизатов в *n*-олефинах с 10 и более атомами С в молекуле (таблица, образцы 4–6). Для объяснения полученной зависимости проведен анализ термодинамических характеристик растворителей с помощью правила Труттона [6], которое связывает энтропию испарения $\Delta S_{\text{исп}}$ с энталпией испарения $\Delta H_{\text{исп}}$ соотношением $\Delta S_{\text{исп}} = \Delta H_{\text{исп}}/T_k$ и позволяет рассчитать $\Delta H_{\text{исп}}$ по температуре кипения T_k . Из величин $\Delta H_{\text{исп}}$, вычисленных по правилу Труттона, мы определили δ_1^* для растворителей, применявшимся для набухания, и сравнили их со значениями δ_1 , известными из литературы (таблица). Для большинства растворителей разница между δ_1 и δ_1^* не превышала 6%; для *n*-олефинов с 10–16 атомами С отклонение составило 10–20%. Учитывая, что декан, додекан и гексадекан значительно превосходят остальные растворители по размеру и не подчиняются правилу Труттона, в дальнейшем их не использовали, полагая, что уменьшение набухания в ряду этих растворителей, по-видимому, связано со стерическими факторами. Был также исключен хлороформ (образец 14), который вызывал аномально высокое набухание вулканизатов (рис. 1). Аналогичное поведение его отмечалось ранее [7] и объяснялось наличием сильных водородных связей.

Остальные растворители дают экстремальную зависимость $Q - \delta_1$, максимум которой соответствует $\delta_1 = \delta_2 = 8,15$ ($\text{кал}/\text{см}^3$)^{0,5}. В литературе для БК приводятся значения 7,70–8,05. Расчет δ_2 для БК по Смоллу дал значение 7,79 и по методу [4] – 7,90 ($\text{кал}/\text{см}^3$)^{0,5}.



Поскольку в процессе вулканизации меняется не только степень спирания, но и может происходить модификация цепи полимера, было проведено исследование серных вулканизатов, время вулканизации которых менялось от 7 до 80 мин (рис. 2, а), а количество присоединившейся серы — от

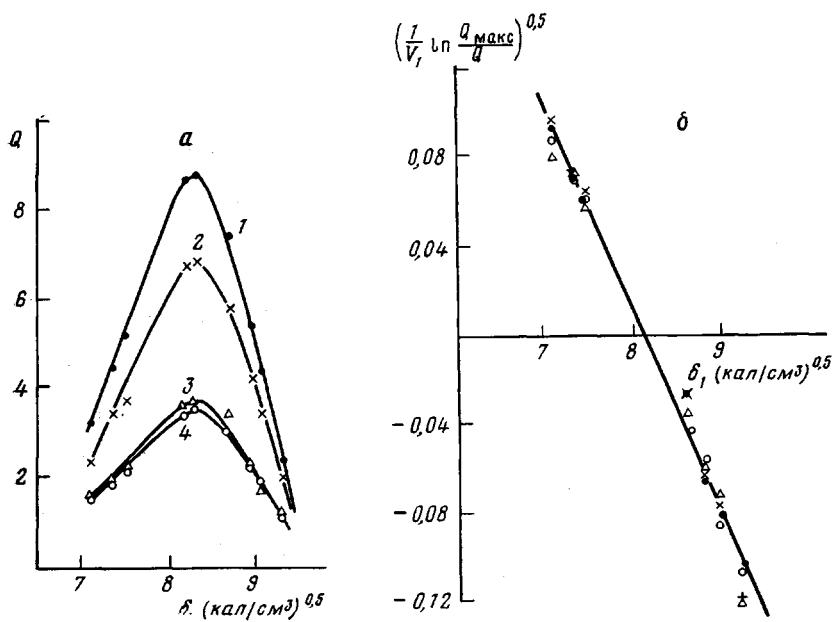


Рис. 2. Зависимость степени набухания Q (а) и функции $\left(\frac{1}{V_1} \ln \frac{Q_{\max}}{Q} \right)^{0.5}$ (б)
от δ_1 для образцов БК, вулканизованных серой 7 (1), 10 (2), 60 (3) и 80 мин (4)

0,19 до 0,89 %. Как видно из рис. 2, а, с увеличением времени вулканизации максимум на кривых становится менее выраженным, что связано с уменьшением набухания образцов, однако экстремальный характер кривых не меняется и положение максимума по отношению к оси δ_1 сохраняется. Для уточнения определяемой величины δ_2 был применен способ,

Характеристики растворителей и их параметры растворимости

Образец, №	Растворители	$V_1, \frac{\text{см}^3}{\text{г-мол}}$	$T^\circ \text{K}$	Параметры растворимости ($\text{кал}/\text{см}^3$) ^{0.5}		
				δ_1 [5]	δ_1^*	$\frac{\delta_1 - \delta_1^*}{\delta_1} \cdot 100, \%$
1	н-Пентан	115,3	36,3	7,07	7,51	5,8
2	н-Гексан	130,8	69,0	7,33	7,41	1,1
3	н-Гептан	146,5	98,4	7,48	7,30	2,4
4	н-Декан	195,3	174,0	7,70	6,94	9,9
5	н-Додекан	228,0	214,0	7,87	6,71	14,7
6	н-Гексадекан	294,0	287,0	7,99	6,34	20,6
7	Метилциклогексан	127,7	101,0	7,89	7,84	0,6
8	Метилциклооптантан	112,5	72,2	—	8,03	—
9	Циклогексан	84,2	80,1	8,25	8,27	0,2
10	Тетрахлорметан	96,4	76,8	8,63	8,73	1,1
11	м-Ксиол	123,3	139,3	8,87	8,37	5,6
12	Толуол	106,2	110,8	8,97	8,71	2,9
13	Бензол	78,1	80,1	9,22	9,13	0,1
14	Хлороформ	80,2	61,2	9,30	9,35	0,5

предложенный Джи [8]. В координатах $\left(\frac{1}{V_1} \ln \frac{Q_{\max}}{Q} \right)^{0.5} - \delta_1$ (рис. 2, б) получали прямую, пересекающую абсциссу в точке $\delta_1 = \delta_2 = 8,15$. Проведенное исследование не обнаружило изменение энергии когезии БК при вулканизации. Расчет δ_2 для вулканизата, содержащего 1% присоединенной серы, показал, что в этом случае следует ожидать увеличения δ_2 всего на

Рис. 3. Характеристическая вязкость $[\eta]$ растворов БК (1) и ХБК (2) с 0,6% хлора в различных растворителях

Рис. 4. Набухание образцов ХБК, вулканизированных перекисью дикумилла (1), $ZnO + MgO$ с этиленитомочевиной (2), серой (3) и смолой фенофор 0,6 (4)

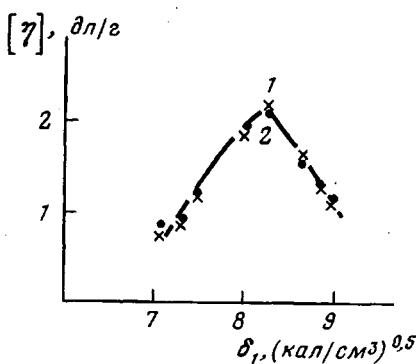


Рис. 3

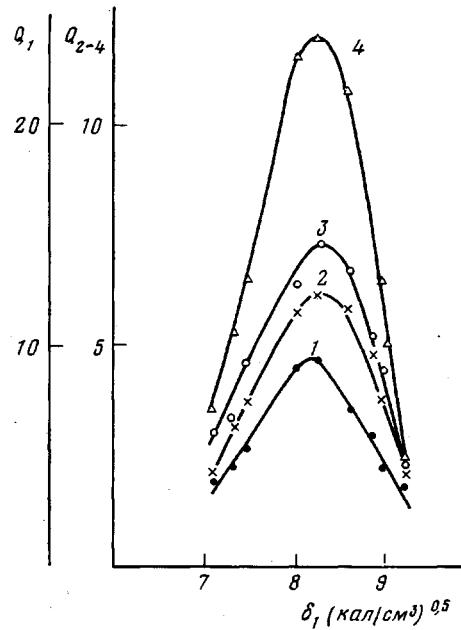


Рис. 4

0,06 ($\text{кал}/\text{см}^3$)^{0.5}. Точность экспериментальных методов составляет 7–8%, поэтому трудно уловить разницу в δ_2 для различных вулканизатов.

Найденная величина δ_2 , не зависящая от степени вулканизации, была подтверждена вискозиметрическим методом (рис. 3) на неспичных полимерах.

На рис. 3 представлены данные для БК и ХБК с 0,06% Cl. Совпадение максимумов кривых $[\eta] - \delta_1$ для обоих каучуков показывает, что введение в цепь такого количества Cl не меняет энергии когезии полимера. Это подтверждает расчет δ_2 для ХБК с 1,5% Cl: 7,81 по данным Смолла и 7,92 — по данным работы [4]. Величины практически совпадают со значениями δ_2 для БК.

Наличие хлора и двойных связей в ХБК позволяет подобрать вулканизующие системы, образующие различные типы вулканизационных структур. Методом набухания исследованы вулканизаты, структурированные четырьмя различными вулканизирующими системами. Результаты, представленные на рис. 4, показывают, что на положение максимума по оси δ_1 не оказывает влияния тип вулканизующей системы: получено значение $\delta_2 = 8,15$.

Параметр Гильдебранда отражает только энергетическое взаимодействие макромолекул в полимере. Как в БК, так и в ХБК когезионное взаимодействие определяется полизобутиленовой частью, составляющей ~97%, которая не участвует в процессе структурирования. Вследствие этого вклад хлора и модификация цепи за счет присоединения вулканизующих агентов незначительны.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
22 I 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Gee, Trans. Faraday Soc., 38, 418, 1942.
2. D. Mangaraj, S. K. Bhanynagar, S. B. Rath. Makromolek, Chem., 67, 75, 1963.
3. P. A. Small, J. Appl. Chem., 3, 71, 1953.
4. А. А. Аскадский, Л. К. Колмакова, А. А. Тагер, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., А19, 1004, 1977.
5. Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971.
6. Д. Данильев, Р. Олберти, Физическая химия, «Мир», 1978, стр. 100.
7. А. А. Тагер, Л. К. Колмакова, Г. Я. Шемякина, Я. С. Выгодский, Высокомолек. соед., Б18, 569, 1976.
8. Л. Джи, Сб. Химия больших молекул, Изд-во иностр. лит., т. 1, 1948, стр. 132.

УДК 541.64:547.553

СИНТЕЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНТЕРЕФТАЛАМИДА ИЗ ДИГИДРОХЛОРИДА *n*-ФЕНИЛЕНДИАМИНА

Савинов В. М., Ротенберг Ю. Б., Соколов Л. Б.

Возможность значительного повышения молекулярной массы поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА) за счет введения в реакционную систему третичных аминов (ТА) при поликонденсации *n*-фенилендиамина (*n*-ФДА) с дихлорангидридом терефталевой кислоты (ХАТК) в растворе амидно-солевого растворителя [1] побудила нас вновь вернуться к рассмотрению синтеза этого полимера из дигидрохлорида *n*-ФДА [2].

Преимущества дигидрохлорида *n*-ФДА как исходного соединения для синтеза ПФТА отмечены в работе [2]. Основное преимущество заключается в том, что из дигидрохлорида *n*-ФДА значительно легче может быть получен полимер, не содержащий продукты окисления *n*-ФДА, отрицательно сказывающиеся на ряде его свойств. К недостаткам дигидрохлорида *n*-ФДА следует отнести его низкую растворимость в амидно-солевых растворителях [3], вследствие чего синтез ПФТА из дигидрохлорида проводили [2] при низкой концентрации мономеров в растворе.

Вследствие использования ТА в раствор амидно-солевого растворителя может быть переведено такое количество дигидрохлорида *n*-ФДА [4], которое оказывается вполне достаточным для получения полимера.

Из данных, приведенных в работах [3, 4], следует, что растворимость дигидрохлорида *n*-ФДА в амидно-солевом растворителе определяется, с одной стороны, количеством соли в этом растворителе, а с другой — количеством ТА, вводимого в систему. Исходя из этого, для выбора оптимального состава реакционной системы была исследована зависимость удельной вязкости ПФТА от количества соли (LiCl) и ТА (α -пиколин) в ней (рис. 1). Из рисунка видно, что наиболее высокомолекулярный полимер был получен при содержании в системе 0,8–1,6 моля LiCl и 3–4 моля α -пиколина на моль дигидрохлорида *n*-ФДА.

Сравнивая результаты, приведенные на рис. 1, *a* с результатами синтеза ПФТА из *n*-ФДА [5], можно отметить, что в обоих случаях состав амидно-солевого растворителя практически одинаков. Это выгодно отличает синтез ПФТА из дигидрохлорида *n*-ФДА с использованием ТА от синтеза его без ТА [2], где соль вводили в амидный растворитель в гораздо большем количестве, обусловленном низкой растворимостью дигидрохлорида *n*-ФДА. Использование меньших количеств соли способствует протеканию побочных реакций на меньшую глубину [6], вследствие чего вязкость полимера увеличивается (рис. 1).