

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXVI

1984

№ 6

УДК 541(64+8)

ОЦЕНКА ПАРАМЕТРА РАСТВОРИМОСТИ НЕКОТОРЫХ N-ЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИМАЛЕИНИМИДОВ

Яковлев С. А., Хёргинг З., Ульбрихт И.

Известно, что комплекс физико-химических свойств полимеров, в частности температура стеклования T_c , во многом определяется величиной межмолекулярного взаимодействия. Благодаря высоким значениям T_c N-замещенные полималеинимиды оказались удобными для модификации свойств некоторых термопластов [1]. С целью количественной оценки межмолекулярного взаимодействия в N-замещенных полималеинимидах нами были определены их параметры растворимости.

Исследовали образцы поли-N-(циклогексил)малеинимида (ПЦГМИ), поли-N-(2,4-диметилфенил)малеинимида (ПДФМИ), поли-N-(n-толил)малеинимида (ПТМИ), поли-N-(фенил)малеинимида (ПФМИ) и поли-N-(α -нафтил)малеинимида (ПНМИ) со степенью полимеризации 22–26.

Образцы N-замещенных полималеинимидов получали радикальной полимеризацией соответствующих малеинимидов в растворе ТГФ в присутствии ДАК при 50°. Характеристическую вязкость растворов полимеров при 25° определяли с помощью вискозиметра Зейде – Декерта [2]. Турбидиметрическое титрование растворов полимеров с концентрацией 0,3% проводили на приборе «Спекол» (народное предприятие Карл Цейс, Йена) при 25°. За точку устойчивого помутнения принимали точку пересечения касательных к кривой титрования до и после начала осаждения полимера.

Считают [3], что полимеры растворяются в жидкостях при условии, если их параметры растворимости различаются не более чем на $6 \cdot 10^3$ Дж $^{1/2}$ м $^{-3/2}$. Нами была оценена растворимость исследованных полималеинимидов в 15 различных растворителях с параметрами растворимости от $13,5 \cdot 10^3$ до $47,9 \cdot 10^3$ Дж $^{1/2}$ м $^{-3/2}$. Опыты показали, что полимеры растворимы лишь в ограниченном числе растворителей. В частности, хорошими растворителями для всех полималеинимидов оказались ТГФ, хлороформ, циклогексанон и пиридин, имеющие параметры растворимости $18,6 \cdot 10^3$, $19,0 \cdot 10^3$, $20,3 \cdot 10^3$ и $21,9 \cdot 10^3$ Дж $^{1/2}$ м $^{-3/2}$ соответственно. ПДФМИ, ПТМИ, ПФМИ и ПНМИ, кроме того, растворимы и ДМФ (параметр растворимости $24,8 \cdot 10^3$ Дж $^{1/2}$ м $^{-3/2}$). Можно допустить, что параметры растворимости исследованных полимеров также находятся в указанных пределах.

Для более точной оценки параметров растворимости полималеинимидов использовали метод Джи [4], согласно которому растворитель, имеющий такое же значение параметра растворимости, как и полимер, дает растворы с наибольшей характеристической вязкостью $[\eta]$. В указанных выше растворителях были определены значения $[\eta]$ растворов полимеров. Полученные данные приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, для образцов полимеров ПДФМИ, ПТМИ и ПНМИ величины параметра растворимости составляют $22,5 \cdot 10^3$, $23,5 \cdot 10^3$ и $23,5 \cdot 10^3$ Дж $^{1/2}$ м $^{-3/2}$ соответственно.

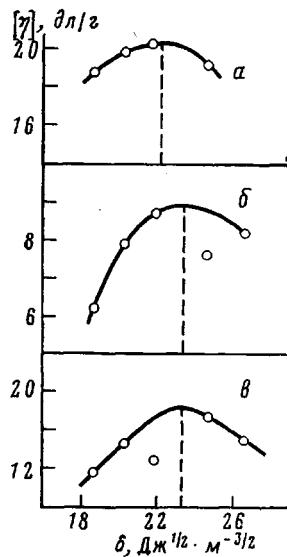


Рис. 1

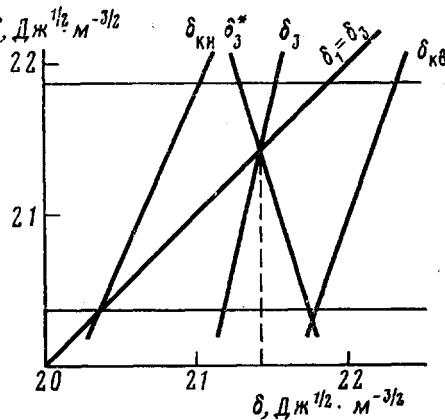


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость вязкости растворов полимеров ПДФМИ (а), ПНМИ (б) и ПТМИ (в) от параметра растворимости растворителей

Рис. 2. Графическая схема определения параметра растворимости полимеров по данным турбидиметрии (на примере образца ПТМИ)

Другим методом определения параметра растворимости служил метод турбидиметрического титрования, предложенный Су с сотр. [5, 6]. Согласно этому методу, полимер растворяют в двух растворителях с различными значениями параметра растворимости и титруют осадителями до достижения точки устойчивого помутнения. Параметр растворимости находили графически с использованием уравнений

$$\delta_3 = \frac{V_{\text{в}}^{1/2} \delta_{\text{в}} + V_{\text{в}}^{1/2} \delta_{\text{в}}}{V_{\text{в}}^{1/2} + V_{\text{в}}^{1/2}} \quad (1)$$

$$\delta_3^* = \delta_{\text{в}} + V_{\text{в}}^{1/2}/V_{\text{в}}^{1/2} (\delta_{\text{в}} - \delta_1), \quad (2)$$

где δ_1 , δ_2 , δ_3 – параметры растворимости растворителя, осадителя и полимера соответственно. Подстрочные индексы н и в соответствуют низкому и высокому значениям параметра растворимости растворителя и осадителя. Значения V и δ находят по уравнениям

$$V = V_1 \cdot V_2 / (\Phi_1 V_2 + \Phi_2 V_1) \quad (3)$$

$$\delta = \Phi_1 \delta_1 + \Phi_2 \delta_2, \quad (4)$$

где Φ_1 и Φ_2 – соответственно доля растворителя и осадителя в общем объеме в момент устойчивого помутнения, а V_1 и V_2 – мольные объемы растворителя и осадителя; их рассматривали как аддитивную функцию с учетом вкладов отдельных атомных групп [7].

Для всех полималеинимидов, кроме ПЦГМИ, в качестве растворителей были выбраны пиридин и ДМФ, для ПЦГМИ – пиридин и циклогексанон, а в качестве осадителей *n*-гептанол ($\delta_2 = 21,7 \cdot 10^3 \text{ Дж}^{1/2} \text{ м}^{-3/2}$) и этиanol ($\delta_2 = 26,0 \cdot 10^3 \text{ Дж}^{1/2} \text{ м}^{-3/2}$). На рис. 2 приведена графическая схема для расчета параметра растворимости ПТМИ; аналогичные схемы строили и для других полималеинимидов. Данные, полученные методом турбидиметрического титрования, показали, что значения параметров растворимости исследованных полимеров находятся в пределах $22,7 \cdot 10^3$ – $23,4 \cdot 10^3 \text{ Дж}^{1/2} \text{ м}^{-3/2}$.

В дополнение к экспериментальным определениям параметры растворимости полималеинимидов были рассчитаны теоретически по методу Смолла [8] с использованием плотности полимеров и констант аттракции отдельных групп атомов и по методу Аскадского [9], исходя из атомных инкрементов с учетом строения полимерного звена.

Результаты оценки параметров растворимости образцов полималеинимидов

Полимер	Плотность, кг/м ³	δ_s , Дж ^{1/2} ·м ^{-3/2}			
		найдено методом		вычислено по работам	
		вискозиметрии	турбидиметрии	[8]	[9]
ПЦГМИ	1185,2	—	22,76	20,57	22,70
ПДФМИ	1240,0	22,5	23,01	22,84	22,80
ПТМИ	1351,4	—	23,21	23,62	23,37
ПФМИ	1392,1	23,5	23,35	24,05	24,11
ПНМИ	1371,3	23,5	23,35	23,54	23,48

Экспериментальные и расчетные данные по оценке параметров растворимости полималеинимидов сведены в таблице. Видно хорошее соответствие между расчетными и экспериментальными значениями параметров растворимости. Анализ приведенных данных позволяет заключить, что значения параметров растворимости полималеинимидов зависят от вида заместителей: он возрастает с уменьшением мольного объема полимерного звена. Наибольшие значения параметра растворимости имеют ПФМИ и ПНМИ, т. е. полимеры с компактными незамещенными ароматическими ядрами при азоте. Разветвления цепи или введение заместителей приводят к уменьшению значений параметра растворимости, что характерно для полимеров ряда ПФМИ–ПТМИ–ПДФМИ. Параметр растворимости возрастает с ростом плотности полимера. Значения параметров растворимости изученных полималеинимидов, равные $22 \cdot 10^3$ – $24 \cdot 10^3$ Дж^{1/2} м^{-3/2}, превосходят величины параметров растворимости большинства известных термоэластов. Вероятно, этим обусловлены и высокие значения T_c полимеров этого класса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kühne G., Andraschek H. J., Huber H. Kunststoffe, 1973, B. 63, № 3, S. 139.
2. Langhammer G., Berger R., Seide H. Plaste und Kautschuk, 1964, B. 11, № 8, S. 472.
3. Roberts G. A. F., Thomas I. M. Polymer, 1978, v. 19, № 4, p. 459.
4. Gee G. Trans. Faraday Soc., 1942, v. 38, № 3, p. 418.
5. Suh K. W., Clarke D. H. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1967, v. 7, № 5, p. 1671.
6. Suh K. W., Corbett J. M. J. Appl. Polymer Sci., 1968, v. 12, № 10, p. 2359.
7. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Китайгородский А. И. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 3, с. 494.
8. Small P. A. J. Appl. Chem., 1953, v. 3, № 2, p. 71.
9. Аскадский А. А., Колмакова Л. К., Тагер А. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. Докл. АН СССР, 1976, т. 226, № 4, с. 857.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
19.X.1982

Высшая техническая школа им.
К. Шорлеммера, Лойна-Мерзебург, ГДР