

УДК 541.64:532.5

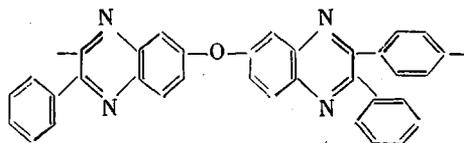
ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ
ПОЛИ-(2,2'-(1,4-ФЕНИЛЕН)-7,7'-ОКСИ-бис-
(3-ФЕНИЛХИНОКСАЛИНА))

*Г. И. Тимофеева, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин,
В. В. Коршак, С.-С. А. Павлова*

Изучены гидродинамические свойства и полидисперсность поли-(2,2'-(1,4-фенилен)-7,7'-окси-бис-(3-фенилхиноксалина)) и показано, что этот полимер имеет линейную структуру и по конформационным параметрам не отличается от других представителей циклоцепных полимеров.

Исследованию гидродинамических свойств и полидисперсности циклоцепных полимеров посвящено довольно большое число работ [1–8]. В то же время полихиноксалины изучены совершенно недостаточно. В литературе имеется две работы [9, 10], посвященные изучению молекулярно-массовых характеристик полифенилхиноксалина, полученного на основе 3,3'-диаминобензидина и 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензола. В ряду циклоцепных полимеров полихиноксалины занимают особое место, поскольку их синтез осуществляется одностадийным способом при комнатной температуре. Это дает основания ожидать, что нарушения предполагаемой структуры полимерной цепи будут минимальными по сравнению с полимерами, синтез которых проводят при повышенных температурах. Данные термического анализа показывают [11], что в условиях синтеза (в среде *m*-крезола при комнатной температуре в течение 3 час.) замыкание хиноксалинового цикла происходит практически полностью. На это указывает также стабильность реакционных растворов, которые при хранении в течение 2 месяцев не изменяют своей вязкости. Кроме того, отсутствует падение вязкости растворов полифенилхиноксалинов в конц. H₂SO₄ в течение 40 дней при комнатной температуре и в течение 6 час. при 100°. Исключительно высокая термическая устойчивость полифенилхиноксалинов по сравнению с другими циклоцепными полимерами [12] делает их перспективными с практической точки зрения.

Все это обусловило наш выбор полифенилхиноксалинов в качестве объектов исследования их молекулярно-массовых характеристик. В данной работе приведены результаты исследования гидродинамических свойств и ММР полифенилхиноксалина со следующей структурой полимерного звена



Два образца полимера данной структуры, синтезированные одностадийным методом в среде *m*-крезола при комнатной температуре по методике [12], имели молекулярно-массовые характеристики, приведенные ниже.

Образец	ПФХ-1	ПФХ-2
$[\eta]$ ($\partial l/\partial c$) в		
N-метилпирролидоне (МП)	0,68	0,86
хлороформе	0,87	1,20
<i>m</i> -крезоле	1,07	1,42
$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	110	150

Средние молекулярные массы нефракционированных полимеров определяли по седиментационным данным методом неустановившегося равновесия в N-метилпирролидоне; \bar{M}_w и \bar{M}_z — согласно методикам [13, 14] и \bar{M}_n — методом скоростного равновесия [15, 16]. Кажущиеся молекулярные массы M_t в момент времени t экстраполировали к $t=0$. Значения $M_0^{каж}$, полученные таким образом при 3–4 концентрациях, экстраполировали на бесконечное разбавление и получали соответствующую истинную среднюю молекулярную массу. Измерения проводили на ультрацентрифуге 3130 («МОМ», Венгрия) при температуре ротора $25 \pm 0,1^\circ$. Каждый образец был расфракционирован на 26 фракций по методике [17] в системе тетрахлорэтанфенол (1:1 по весу) — *n*-гептан из 1%-ного исходного раствора при температуре $28 \pm 0,1^\circ$. Для всех фракций были найдены значения $[\eta]$ в N-метилпирролидоне, хлороформе и *m*-крезоле при $25 \pm 0,05^\circ$ двойной графической экстраполяцией $\eta_{уд}/c$ и $\ln \eta_{отн}/c$ к бесконечному разбавлению. \bar{M}_w фракций определяли по указанной выше методике. Удельный парциальный объем в N-метилпирролидоне ($1,0312 \text{ г/см}^3$) ($\bar{v}=0,726 \text{ см}^3/\text{г}$) определяли пикнометрически. Результаты фракционирования приведены в табл. 1. По данным фракционирования, а также измерениям $[\eta]$ и \bar{M}_w построены кривые ММР; дифференциальные кривые построены методом числового дифференцирования [18].

Одной из основных задач данного исследования является оценка конформационных параметров макромолекулы полифенилхиноксалина. Для оценки конформационных параметров в данной работе были использованы вискозиметрические свойства фракций. По результатам, полученным для фракций ПФХ-1 и ПФХ-2 в диапазоне молекулярных масс $(30-300) \cdot 10^3$ (табл. 1), получены уравнения Марка — Куна — Хаувинка (рис. 1): в N-метилпирролидоне $[\eta]=13,1 \cdot 10^{-4} M^{0,54 \pm 0,05}$; в хлороформе $[\eta]=7,5 \cdot 10^{-4} M^{0,61 \pm 0,05}$; в *m*-крезоле $[\eta]=6,0 \cdot 10^{-4} M^{0,65 \pm 0,05}$.

Поскольку, как было показано ранее [3–8] на примере циклолинейных полимеров различного строения, вопрос об адекватной модели для описания свойств изолированных клубков макромолекул данных полимеров не совсем ясен, для расчета сегмента Куна A использовали данные, полученные в N-метилпирролидоне, в котором показатель степени при M не сильно отличается от 0,5 ($a=0,54$). Как известно [19–22], существующие соотношения между параметрами жесткости линейных макромолекул и вискозиметрическими свойствами сходятся по мере приближения к 0,5 значения показателя степени при M в уравнении Марка — Куна — Хаувинка. Поэтому в N-метилпирролидоне параметр жесткости может быть приблизительно оценен без уточнения причин отклонения поведения макромолекулярного клубка от той или иной теоретической модели.

В данном случае эта оценка дает значение сегмента Куна $A \approx 30 \text{ \AA}$. Это значение близко к тем значениям конформационных параметров, которые обычны для полимеров циклоцепного строения [3–8]. Такой относительно низкий показатель жесткости связан, в первую очередь, с наличием в повторяющемся звене нескольких скелетных углов различного значения и различной длины виртуальных связей. Некоторым свидетельством того, что низкие значения сегмента Куна обусловлены не разветвленностью макромолекул, является линейный ход зависимости $\lg [\eta] - \lg M$. Дополнительным (и более однозначным) доказательством линейной структуры могут служить кривые ММР. Известно [20], что хаотическое ветвление в процесс синтеза полимера неизбежно должно приводить к увеличению полидисперсности полимера (например, по сравнению с наиболее вероятным). Результаты фракционирования и выведенные нами зависимости $[\eta]=f(M)$ использовали для построения кривых ММР (рис. 2). Кривые ММР имеют унимодальное распределение со средними молекулярными

Таблица 1

Результаты фракционирования ПФХ-1 и ПФХ-2
(Взято для фракционирования 7,5 г, потери 2,2 и 1% соответственно)

Фракция, №	Вес фракции, г	Весовая доля фракции, W_i	$\Sigma W_i'$	$[\eta]$ (дл/г) в			$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$
				МП	хлороформе	м-крезоле	
ПФХ-1							
1	0,226	0,03081	0,015	0,12	0,15	0,17	10
2	0,223	0,03040	0,046	0,30			
3	0,265	0,03612	0,079	0,35	0,43	0,48	36
4	0,303	0,04130	0,118	0,46	0,57	0,63	41
5	0,284	0,03871	0,158	0,50	0,60	0,71	56
6	0,235	0,03203	0,193	0,53	0,68	0,75	
7	0,284	0,03871	0,229	0,55			
8	0,281	0,03830	0,267	0,56	0,73	0,79	
9	0,165	0,02249	0,297	0,57	0,75	0,83	72
10	0,435	0,05930	0,338	0,57			
11	0,319	0,04348	0,390	0,58			
12	0,214	0,02917	0,426	0,59			
13	0,423	0,05766	0,470	0,60	0,77	0,90	
14	0,201	0,02740	0,517	0,63	0,82	0,95	100
15	0,408	0,05562	0,554	0,67			
16	0,207	0,02822	0,595	0,70	1,00	1,09	115
17	0,217	0,02958	0,625	0,72			
18	0,438	0,05971	0,669	0,74			
19	0,317	0,04321	0,721	0,76	1,05	1,30	
20	0,204	0,02781	0,756	0,78	1,10	1,38	
21	0,306	0,04171	0,791	0,80			
22	0,250	0,03408	0,829	0,82			
23	0,300	0,04089	0,866	0,88	1,30	1,57	185
24	0,164	0,02236	0,898	0,90			
25	0,265	0,03612	0,927	1,05	1,37	1,70	200
26	0,402	0,05481	0,975	1,09	1,38	1,75	250
ПФХ-2							
1	0,2529	0,03408	0,017	0,11	0,13	0,17	15
2	0,4835	0,06511	0,067	0,27	0,29	0,31	38
3	0,2300	0,03099	0,115	0,28			
4	0,2402	0,03236	0,146	0,37			
5	0,1884	0,02538	0,180	0,38	0,48	0,52	
6	0,2329	0,03138	0,204	0,42			
7	0,3072	0,04139	0,240	0,44			
8	0,2263	0,03049	0,276	0,45	0,57	0,67	
9	0,2987	0,04025	0,311	0,52			
10	0,2036	0,02743	0,345	0,58	0,78	0,91	
11	0,2191	0,02952	0,375	0,61			
12	0,4776	0,06435	0,420	0,65			
13	0,3975	0,05356	0,480	0,70			
14	0,3607	0,04860	0,530	0,75			
15	0,1195	0,01610	0,563	0,80	1,22	1,32	
16	0,2480	0,03342	0,588	0,85			
17	0,1570	0,02115	0,615	0,87			
18	0,1688	0,02274	0,637	0,88	1,32	1,59	170
19	0,4119	0,05550	0,676	0,95			
20	0,5661	0,07628	0,742	1,04	1,38	1,75	
21	0,2209	0,02976	0,795	1,08			
22	0,4071	0,05485	0,837	1,15			
23	0,1130	0,01536	0,872	1,20	1,46		
24	0,1644	0,02215	0,890	1,22	1,58	2,06	280
25	0,2492	0,03358	0,920	1,23	1,66	2,20	286
26	0,4771	0,06428	0,970	1,26	1,78	2,30	306

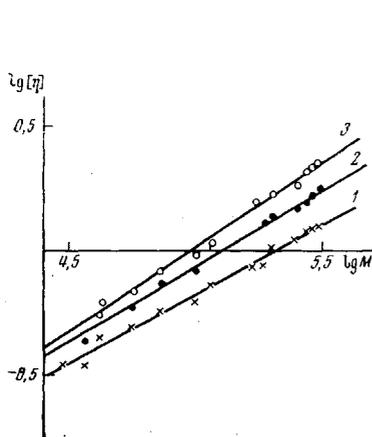


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $[\eta]$ от молекулярной массы поли-(2, 2'-(1, 4-фенилен)-7, 7'-окси-бис-(3-фенилхиноксалина)) в различных растворителях: 1 - N-метилпирролидон, 2 - хлороформ, 3 - м-крезол

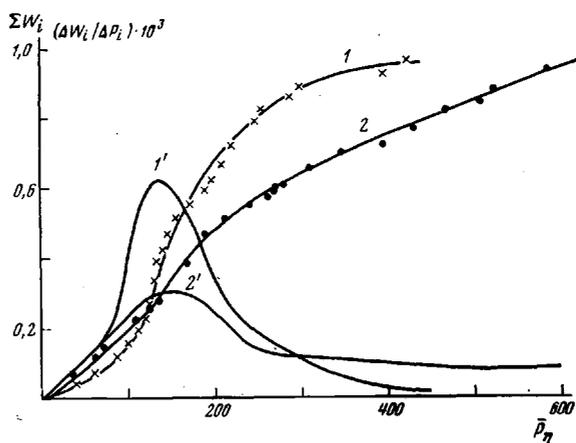
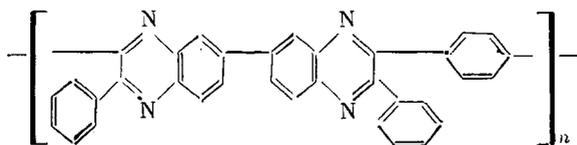


Рис. 2

Рис. 2. Интегральные (1, 2) и дифференциальные кривые ММР (1', 2') образцов ПФХ-1 (1, 1') и ПФХ-2 (2, 2')

массами, близкими к измеренным экспериментально (табл. 2). В этой же таблице приведены значения коэффициентов полидисперсности \bar{M}_w/\bar{M}_n и \bar{M}_z/\bar{M}_w , которые свидетельствуют о сравнительно узком ММР исследуемого полифенилхиноксалина.

Механизм низкотемпературной поликонденсации в среде активного растворителя изучен недостаточно, к тому же эти данные достаточно противоречивы [23–26]. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что для низкотемпературной поликонденсации коэффициенты полидисперсности \bar{M}_w/\bar{M}_n в основном имеют значение < 2 . Таким образом, наши результаты не находятся в противоречии с данными других авторов, полученными для линейных продуктов низкотемпературной поликонденсации. Вместе с тем полученные нами данные расходятся с результатами работы [9, 10] по исследованию молекулярно-массовых характеристик полифенилхиноксалина строения



Авторы цитируемых работ на основании измеренных методами осмометрии и светорассеяния значений \bar{M}_n и \bar{M}_w нефракционированных образцов делают выводы о разветвленности полифенилхиноксалинов ($\bar{M}_w/\bar{M}_n > 10$). Условия синтеза полимеров несколько отличались от использованных нами, чем можно отчасти объяснить расхождение в результатах исследования. Тем не менее следует отметить, что результаты работ [9, 10] несколько противоречивы. Зависимость вязкости от \bar{M}_w в м-крезоле ($[\eta] = 2,0 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{3,6}$) находится в согласии с нашими данными (с учетом разницы в химическом строении полимера). В то же время аналогичная зависимость, рассчитанная по уравнению Флори — Фокса $[\eta] = \Phi_0 \langle \bar{S}^2 \rangle^{1/2} \bar{M}^{-1}$ [20] с использованием найденной в работе [10] зависимости $\langle \bar{S}^2 \rangle^{1/2} = 33 \bar{M}^{0,2}$, дает уравнение Марка — Куна — Хаувинка с отрицательным показателем степени $-0,37$. Известно, что минимальное значение этого показателя даже для сильно разветвленных полимеров равно 0,25 [20]. Таким образом, уже в этом результате содержатся противоречия не только с данными ра-

Таблица 2

Сравнение экспериментальных и рассчитанных из кривых ММР молекулярно-массовых характеристик поли-[2,2'-(1,4-(фенилен)-7,7'-оксис-3-фенилхиноксалина)]

Метод нахождения	$[\eta], \text{дл}/\text{г}$ (в МП)	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_z \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_z/\bar{M}_w
ПФХ-1						
Измеренные	0,68	68	110	150	1,6	1,3 (5)
Рассчитанные из кривых ММР	0,66	66	104	136	1,6	1,3
ПФХ-2						
Измеренные	0,86	75	150	225	2,0	1,5
Рассчитанные из кривых ММР	0,82	67	141	208	2,1	1,5

бот авторов [9, 10], но и с реальными величинами, вытекающими из теоретических представлений. Кроме того, зависимость вязкости от \bar{M}_n резко возрастает, по данным цитируемой работы, с ростом молекулярной массы, что также никак не коррелирует с предполагаемой разветвленностью полифенилхиноксалинов (известно, что для разветвленных полимеров характерно ослабление зависимости $[\eta]$ от ММ с ростом последней).

Из сказанного следует, что экспериментальные основания для вывода о разветвленности полифенилхиноксалинов, приведенные в работе [10], неубедительны.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
17 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. M. L. Wallach, *Polymer Preprints*, 6, 53, 1965.
2. M. L. Wallach, *Polymer Preprints*, 8, 1170, 1967.
3. М. Г. Виговская, В. Н. Цветков, А. И. Годунова, Т. В. Шереметьева, *Высокомолек. соед.*, А9, 1682, 1967.
4. J. Jones, *J. Macromolec. Sci.*, C 2, 303, 1968.
5. M. L. Wallach, *J. Polymer Sci.*, A-2, 1995, 1969.
6. Г. И. Тимофеева, С. А. Павлова, Г. М. Цейтлин, В. А. Азаров, В. И. Скворцова, В. В. Коршак, *Высокомолек. соед.*, А13, 2348, 1971.
7. С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Д. Шароши, *Высокомолек. соед.*, А13, 2643, 1971.
8. Г. И. Тимофеева, В. В. Коршак, С. А. Павлова, Г. М. Цейтлин, Н. С. Забельников, К. А. Криштул, *Высокомолек. соед.*, Б15, 428, 1973.
9. G. L. Hagnauer, J. Milligan, *Polymer Preprints*, 13, 128, 1972.
10. G. L. Hagnauer, J. Milligan, *Macromolecules*, 6, 477, 1973.
11. В. В. Коршак, С. А. Павлова, П. Н. Грибкова, А. М. Берлин, И. В. Власова, Е. С. Кронгауз, *Высокомолек. соед.*, А17, 2407, 1975.
12. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, О. Я. Нейланд, Я. Н. Скуя, *Высокомолек. соед.*, А16, 1770, 1974.
13. W. J. Archibald, *J. Appl. Phys.*, 18, 362, 1947.
14. W. J. Archibald, *J. Phys. Colloid Chem.*, 51, 1204, 1947.
15. H. Lutje, *Makromolek. Chem.*, 72, 210, 1964.
16. J. J. Hermans, *J. Colloid Sci.*, 18, 433, 1963.
17. G. Reinisch, G. Rafler, G. Timofeeva, *Angew. Makromolek. Chem.*, 7, 110, 1969.
18. N. Teichgaber, *Faserforsch. und Textiltechn.*, 19, 249, 1968.
19. G. C. Berry, H. Nomura, K. G. Maughan, *J. Polymer Sci.*, 5, A-2, 1, 1967.
20. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, N. Y., 1953.
21. J. G. Kirkwood, J. Riseman, *J. Chem. Phys.*, 16, 565, 1948.
22. J. E. Hearst, W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, 20, 1392, 1952.
23. Л. В. Дубровина, С. А. Павлова, В. А. Васнев, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, *Высокомолек. соед.*, А12, 1308, 1970.
24. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, *Высокомолек. соед.*, А13, 367, 1971.
25. Л. Б. Соколов, Ю. В. Шариков, Р. П. Котлова, *Высокомолек. соед.*, А12, 1933, 1970.
26. И. К. Некрасов, С. Я. Френкель, *Докл. АН СССР*, 203, 1354, 1972.