

УДК 541.64:539.2

**О ФОРМИРОВАНИИ МОРФОЛОГИИ В ЛЕСТНИЧНЫХ
ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНАХ, СИНТЕЗИРУЕМЫХ МЕТОДОМ
ТВЕРДОФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ**

*Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Нельцбаяэр З.,
Чеснокова А. Е., Ормоцадзе Н. Ш.*

Рассмотрен процесс формирования морфологии в полигетероариленах, образующихся при термическом взаимодействии исходных низкомолекулярных соединений. Методами оптической и электронной микроскопии изучены два характерных случая поликонденсации, протекающей ниже и выше температуры плавления кристаллов исходных мономеров. Морфология получаемого полимера в существенной мере предопределяется режимами проведения синтеза.

Синтез полимеров методом твердофазной поликонденсации представляет большой теоретический и несомненный практический интерес, обусловленный возможностью создания некоторых видов полимерных материалов непосредственно в процессе их получения. Хотя синтез ряда полигетероариленов этим методом был описан ранее [1–3], однако до сих пор отсутствует какая-либо информация, касающаяся закономерностей образования целевого полигетероарилена (ПГА), а также характера формирования морфологии в зависимости от условий проведения процесса. Вместе с тем в связи с неплавкостью и ограниченной растворимостью большинства ПГА, затрудняющими переработку этих полимеров в изделия, актуальна оценка перспективности этого метода синтеза. Его важными достоинствами являются также сравнительная простота аппаратурного оформления процесса, проведение синтеза без использования дорогостоящих растворителей, отсутствие токсичных отходов, что в существенной мере предопределяет решение ряда экологических проблем. Поэтому большое значение приобретает научное обоснование условий проведения этих реакций, приводящих к формированию в полимере морфологии, обеспечивающей реализацию в конечном материале оптимальных деформационно-прочных характеристик.

Цель данного исследования — изучение процесса формирования морфологии в ПГА лестничного типа — полинафтоиленбензимидазолах (ПНБИ) и полифенилхиноксалинах (ПФХ), синтезируемых методом твердофазной поликонденсации.

Полимеры были получены при термическом взаимодействии 3,3,4,4'-тетрааминоdifенилового эфира (ТАДФЭ) (т. пл. 150–151°) с диагидридом 1,4,5,8-нафтолинитеткарбоновой кислоты (ДАНТК) (т. пл. 440°) или с 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензолом (ФГБ) (т. пл. 125–126°). Температуры плавления использованных низкомолекулярных веществ соответствовали литературным данным [4, 5]. Эквимольную смесь исходных соединений измельчали и просеивали через сито с диаметром пор 100 мк. Синтез осуществляли в изотермических режимах в диапазоне температур 100–300°, а также в режимах ступенчатого подъема температуры. Для отвода образующегося низкомолекулярного продукта поликонденсации — воды — реакцию проводили в токе подогревенного до температуры реакции инертного газа (скорость подачи аргона 30 мл/мин). В целях предотвращения адгезии образующегося полимера к стенкам реактора стеклянную поверхность обрабатывали специальной гидрофобизирующей жидкостью. Закономерности реакции твердофазной полициклоконденсации исследовали методом газовой хроматографии по ранее разработанной методике [6]. Химическая структура полученных полимеров была идентифицирована с помощью элементного анализа и ИК-спектроскопии. ИК-спектры снимали на инфракрасном спектрометре UR-20 в таблетках с КBr. Характеристическая вязкость 0,5%-ных растворов при 25° составляла 0,2–0,6 дL/g для ПФХ (растворитель — м-крезол) и 0,1–0,2 дL/g для ПНБИ (концентрированная H_2SO_4).

Изучение формирования морфологии в процессе синтеза проводили с помощью световой и электронной микроскопии. При исследовании использовали оптический микроскоп фирмы «Reichert» (Австрия), снабженный нагревательным столиком, ра-

ботающим как в изотермическом режиме, так и в режиме программированного подъема температуры. В единую схему с системой терmostатирования была включена специальная регистрирующая приставка, позволяющая количественно оценивать относительную величину интенсивности двулучепреломления. Электронно-микроскопические микрофотографии были получены на сканирующем электронном микроскопе JSM-35 (Япония); в ряде случаев использовали специальную термоприставку, обеспечивающую проведение исследуемых реакций непосредственно в колонне электронного микроскопа.

Для понимания механизма процесса термической поликонденсации, протекающей в отсутствие растворителя, и разработки режимов

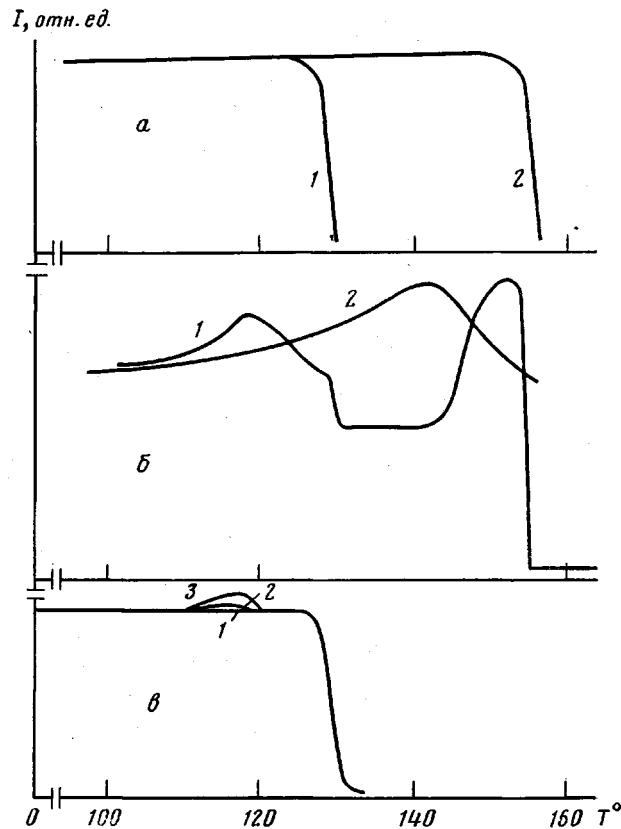


Рис. 1. Зависимость относительной величины интенсивности двулучепреломления от температуры индивидуальных исходных веществ ФГБ (1) и ТАДФЭ (2) (а), механических эквимольных смесей исходных мономеров ДАНТК и ТАДФЭ (1), ФГБ и ТАДФЭ (2) (б), смесей исходных веществ с различной структурной предысторией (в): 1 – кристаллы ТАДФЭ помещены на поверхность сферолита ФГБ; 2 – совмещены поверхности сферолитов ФГБ и ТАДФЭ; 3 – на поверхность сферолита ТАДФЭ помещен торцевой срез сферолита ФГБ. Скорость нагревания образца 3 град./мин

получения материалов с помощью этого метода важно изучение закономерностей структурообразования полимеров в процессе синтеза. Представлялось целесообразным выделить два наиболее характерных случая поликонденсации: температура поликонденсации ниже температуры плавления исходных мономеров, т. е. в «истинно» твердой фазе, и температура поликонденсации выше температуры плавления исходных мономеров, но ниже температуры размягчения образующегося полимера.

Ранее было показано, что процесс образования макромолекул реализуется при температурах, существенно более низких, чем температура плавления исходных соединений [7], причем этот процесс протекает с достаточно высокими скоростями. Поэтому сначала было проведено предварительное изучение характера образования полимерной фазы с помощью световой микроскопии.

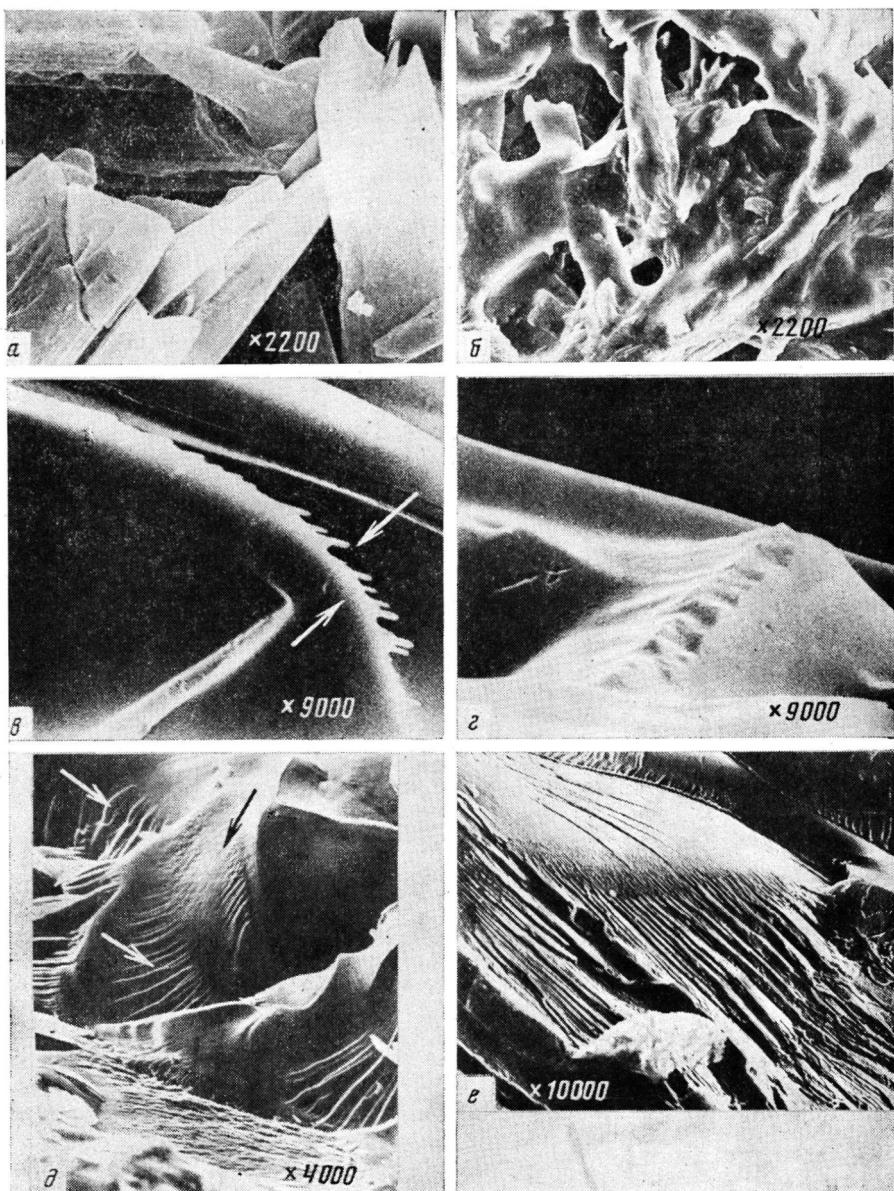


Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии, отражающие процесс образования полимерной фазы при термическом взаимодействии исходных ниже температуры плавления: исходная смесь ДАНТК и ТАДФЭ (а) после проведения реакции в течение 0,5 (б), 2 мин (в) и смеси ФГБИ ТАДФЭ 1 (г), 3 (д) и 5 мин (е). Стрелками показаны контактные плоскости (в) и фибрillлярные тяжи (д)

При нагревании на термостолике оптического микроскопа исходных мономеров, а также их механический смесей, взятых в эквимольном соотношении компонентов, как в изотермическом режиме, так и в режиме программируемого подъема температуры было обнаружено, что в широком диапазоне температур величина относительной интенсивности I двулучепреломления индивидуальных веществ оставалась неизменной и убывала практически до нуля (полное затемнение) при температуре плавления исследуемого вещества (рис. 1, а). В то же время во всех случаях механической смеси исходных веществ при проведении реакции при температуре, меньшей температуры плавления исходных веществ, наблюдали аномальное увеличение I (рис. 1, б). Поскольку в этих же условиях наблюдали интенсивное химическое взаимодействие исходных веществ, приводящее к образованию полимера, полагали, что наблюдаемый эффект связан

с формированием полимерной анизотропной структуры. Далее было установлено, что величина I зависит от степени диспергирования, степени смещения, а также взаимного расположения кристаллов исходных соединений (рис. 1, в). Наконец, необходимо отметить, что при достижении температуры плавления наиболее высокоплавкого компонента всегда наблюдалось исчезновение оптической анизотропии образующейся полимерной фазы. Это позволило предположить, что структурообразование полимерной фазы существенным образом зависит от температуры процесса. В связи с этим было проведено изучение процесса формирования полимерной

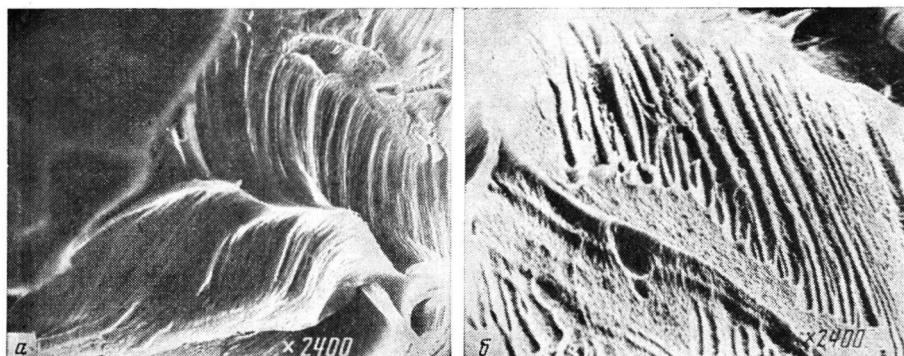


Рис. 3. Электронно-микроскопические фотографии конечной структуры ПНБИ (а) и ПФХ (б), полученных ниже температуры плавления исходных мономеров

фазы в широком диапазоне температур с помощью сканирующей электронной микроскопии.

На рис. 2, *a–e* приведены микрофотографии, отражающие процесс формирования полимерной фазы ПНБИ, на рис. 2, *g–e* – ПФХ. Видно, что кристаллы имеют четкую огранку, хотя и дефектны (рис. 2, *a*). Кратковременное прогревание смеси при 110° в течение 0,5 мин сопровождалось как бы размыванием и «оплавлением» границ этих кристаллов (рис. 2, *b*). Более детальное изучение поверхности под различными углами наклона позволило обнаружить возникновение и рост фибриллярных «стяжей» – элементов структуры образующегося полимера, поперечные размеры которых составляют 100–300 Å. Из анализа микрофотографий, представленных на рис. 2, *c, g*, следует, что зарождение новой фазы наблюдается по контактным плоскостям (показаны стрелками) и в определенной степени связано с дефектностью кристаллов. Дальнейшее увеличение продолжительности термического воздействия до 2–5 мин позволило наблюдать интенсивный рост фибриллярных элементов структуры по некоторым предпочтительным направлениям (на рис. 2, *d* показаны стрелками) и последующее агрегирование отдельных фибриллярных элементов в более крупные фибриллы (рис. 2, *e*).

На рис. 3 представлена типичная структура, наблюдаемая на завершающих стадиях образования ПФХ и ПНБИ (согласно результатам кинетических исследований [7], в этих условиях реакция заканчивалась через 10–15 мин). Дополнительная термообработка реакционной массы (до 60 мин) не приводила к существенному изменению структуры. Таким образом, как видно из приведенных выше микрофотографий, для твердофазной поликонденсации, протекающей при низких температурах, характерно образование новой полимерной фазы лишь в местах поверхностного контакта исходных веществ, вследствие чего исследуемые процессы, по-видимому, могут быть отнесены к топохимическим.

Образующаяся полимерная фаза характеризуется наличием фибриллярной структуры, причем ее элементы – фибриллы расположены в пределах каждой из локальных зон реакции с высокой степенью взаимного порядка. Можно полагать, что такой характер расположения фибрилл обусловлен пространственным положением функциональных групп в кри-

сталлах исходных соединений. Вследствие этого процесс твердофазной поликонденсации при низких температурах реакции протекает как бы на матричной заготовке — кристаллической решетке низкомолекулярных веществ. Далее было установлено, что на завершающих стадиях процесса реакционная масса является гетерогенной и представляет собой по сути «композит», состоящий из образовавшегося полимера и непрореагировавших исходных веществ. В рассмотренных реакциях выход образующегося полимера находится в четкой зависимости от степени диспергирования и

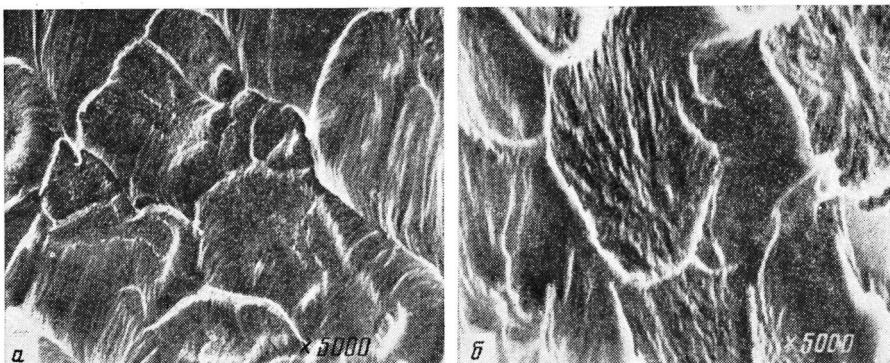


Рис. 4. Электронно-микроскопические фотографии структуры ПФХ (а) и ПНБИ (б), полученных при температуре, близкой к температуре плавления исходных веществ

смешения исходных и возрастает от 5 до 70% с увеличением степени смешения и диспергирования. Такой характер зависимости обусловлен тем, что с ростом степени диспергирования возрастает число вакантных мест для образования зародышей новой фазы. Поскольку глубина и интенсивность взаимодействий в исследуемых реакциях твердофазной поликонденсации зависит не столько от скорости самой поликонденсации, сколько от условий переноса исходных реагентов в зону реакции, а также числа вакантных мест для образования зародышей новой фазы, можно полагать, что эффективная скорость процесса и степень поликонденсации будут лимитироваться наиболее медленной стадией, в данном случае стадией переноса вещества.

Структура полимеров, полученных при температуре реакции, близкой к температуре плавления исходных соединений, состоит из четко выраженных объемных образований, сохраняющих в определенной степени границы раздела (рис. 4). Необходимо отметить, что выход полимера в этих условиях близок к количественному, что, по-видимому, достигается за счет возрастания скорости самодиффузии непрореагировавших исходных веществ в области температуры плавления.

При дальнейшем подъеме температуры реакции наблюдается возрастание ММ, обусловленное интенсификацией взаимодействия концевых реакционноспособных групп [7]. Так как скорость образования олигомерных заготовок ниже температуры плавления исходных веществ достаточно велика, то при проведении реакции выше их температуры плавления решающую роль в процессе формирования морфологии играет структура олигомерных заготовок, образующихся в начальный неизотермический период реакции — период достижения заданной температуры реакции.

По мере повышения температуры реакции (рис. 5, а—в) резкие грани, разделяющие отдельные объемные образования, слаживаются. С целью более детального изучения морфологии полимеров, полученных при 300°, их поверхности исследовали под различными углами наклона при больших увеличениях (рис. 5, г, д). Из рассмотрения приведенных микрофотографий следует, что при повышении температуры реакции упорядоченное расположение фибрill сохраняется.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования позволили впервые проследить феномен формирования элементов надмолеку-

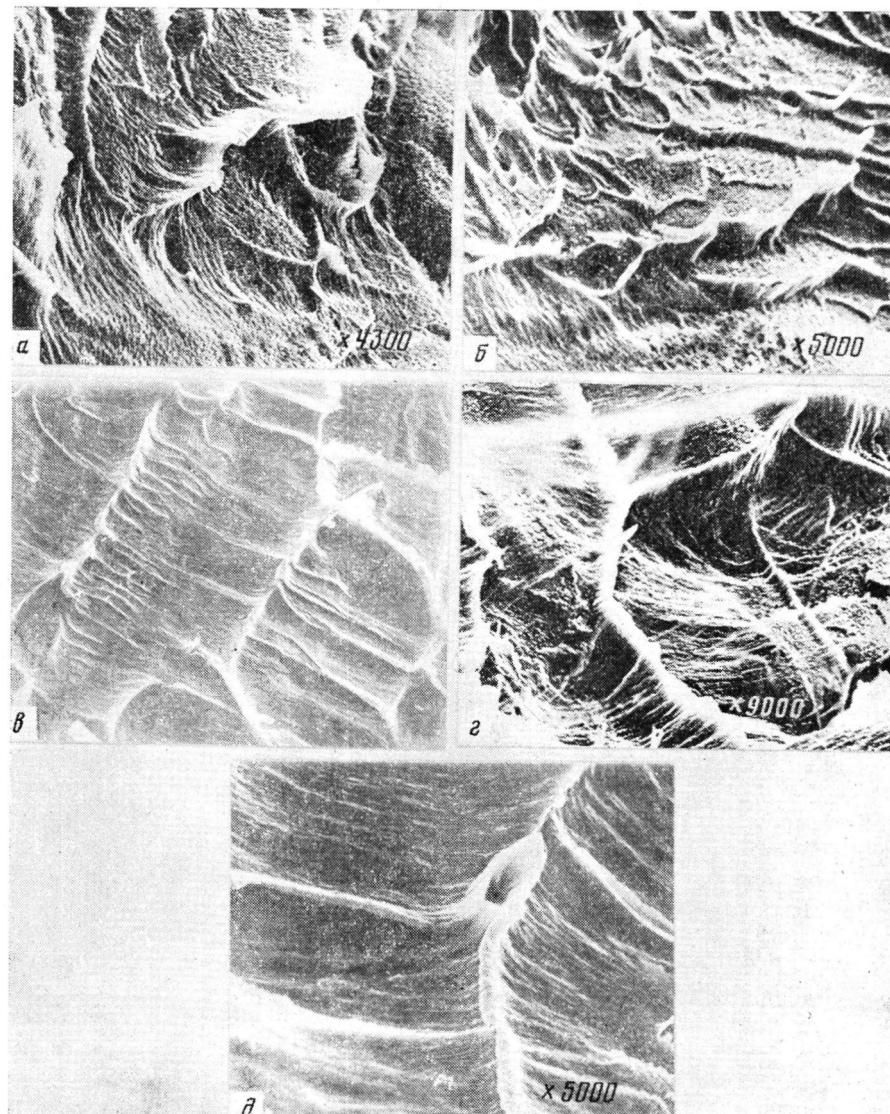


Рис. 5. Электронно-микроскопические фотографии, отражающие процесс формирования морфологии полимера при термическом взаимодействии ФГБ и ТАДФЭ в зависимости от температуры реакции: 200 (а), 250 (б) и 300° (в–д)

лярной структуры лестничных ПГА, образующихся при взаимодействии исходных низкомолекулярных веществ в твердой фазе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vogel H., Marvel C. S. J. Polymer Sci., 1961, v. 50, № 154, p. 511.
2. Dawans F., Marvel C. S. J. Polymer Sci. A, 1965, v. 3, № 10, p. 3549.
3. Hergenrother P. M., Levine H. J. Polymer Sci. A, 1967, v. 5, № 6, p. 1453.
4. Мономеры для поликонденсации / Под ред. Коршака В. В. М.: Мир, 1976.
5. Schmitt J., Comoy P., Boitard J., Suquet M. Bull. Soc. chim., 1956, p. 636.
6. Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Ломтева А. Н., Постникова Л. В., Дорошенко Ю. Е., Зимин Ю. Б. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 710.
7. Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Чеснокова А. Е., Ормоцадзе Н. Ш., Бибилейшивили Д. В., Пельцбаум З. В кн.: Тез. докл. VIII Междунар. микросимпозиума по поликонденсации. Алма-Ата, 1981, с. 89.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР

Институт макромолекулярной химии
Чехословацкой Академии наук, Прага

Поступила в редакцию
25.XI.1981

**ON FORMATION OF MORPHOLOGICAL STRUCTURES IN LADDER-TYPE
POLYHETEROARYLENES SYNTHESIZED BY THE SOLID-PHASE
POLYCONDENSATION METHOD**

*Korshak V. V., Berestneva G. L., Pelzbauer Z.,
Chesnokova A. Ye., Ormotsadze N. Sh.*

S u m m a r y

The process of the formation of morphological structures in polyheteroarylenes synthesized by thermal interaction of initial low-molecular compounds is discussed. Two characteristic cases of polycondensation — below and above the melting point of crystals of initial monomers — have been studied by optic and electronic microscopy methods. Morphology of the polymer product is essentially affected by regimes of the synthesis.