

## ЛИТЕРАТУРА

1. Адро́ва Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полиими́ды — новый класс термостойких полимеров. М.: Наука, 1968.
2. Havens J. R., Ishida H., Koenig J. Macromolecules, 1981, v. 14, № 5, p. 1327.
3. Andrew E. R., Bradbury A., Eades R. G. Arch. sci., 1958, v. 11, p. 223.
4. Schaefer J., Stejskal E. O. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, № 4, p. 1031.
5. Lippmaa E., Alla M., Tuherm T. In: Magnetic Resonance and Related Phenomena / /Ed by Brügel H., Haussler K. H., Schweitzer D. Heidelberg: Groupement AMPERE, 1976, S. 113.
6. Урман Я. Г. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1795.
7. Урман Я. Г., Чукуров А. М., Алексеева С. Г., Чудина Л. И., Воробьев В. Д., Слоним И. Я. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 7, с. 554.
8. Sechadrii K. S., Antonopoulos P. A., Heilman W. J. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, № 8, p. 2649.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
30.VI.1983

Институт химической  
и биологической физики АН ЭССР

УДК 541(24+64):542.954

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНА В УСЛОВИЯХ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Тимофеева Г. И.,  
Чеснокова А. Е., Кроян С. А., Кронгауз Е. С.,  
Травникова А. П.

В настоящее время для синтеза полифенилхиноксалинов (ПФХ) наиболее широко используют метод одностадийной поликонденсации в растворе: низкотемпературную поликонденсацию в *m*-крезоле — в среде донора протонов [1], а также в среде хлорированных углеводородов или N-метилпирролидона с добавкой в качестве донора протонов метанола [2] и высокотемпературную поликонденсацию в среде N-метилпирролидона [3]. При первом и третьем вариантах синтез от начала до конца протекает в гомогенных условиях, а во втором случае с ростом ММ растворимость полимера в реакционной среде ухудшается (метанол является осадителем для ПФХ), полимер начинает выпадать в осадок, образуя вторую фазу, и дальнейший рост макромолекул протекает в гетерофазных условиях. Нами была доказана полная идентичность химического строения и конформации макромолекул ПФХ, синтезированных методом низкотемпературной поликонденсации в различных средах [4]. При этом в гетерофазных условиях формируется более узкое ММР, чем наиболее вероятное распределение, а в гомогенных условиях в среде *m*-крезола экспериментально найденное ММР совпадает с наиболее вероятным. Повышение температуры синтеза ПФХ в растворе в среде N-метилпирролидона до 190° ведет к увеличению полидисперсности по сравнению с наиболее вероятным распределением и к отклонению конформации клубка от гауссовой.

Наряду с известными разработками синтеза ПФХ в среде растворителя недавно был предложен метод, базирующийся на термической поликонденсации тетрааминов с бис-( $\alpha$ -дикетонами) в отсутствие растворителя [5]. Цель данной работы — изучение некоторых закономерностей форми-

рования макромолекул и ММР полифенилхиноксалинов, синтезируемых методом термической поликонденсации в зависимости от температурных условий реакции.

Полимеры были получены при термическом взаимодействии 3,3',4,4'-тетраамино-дифенилоксида ( $T_{пл}=151-152^\circ$ ) с 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензолом ( $T_{пл}=126-127^\circ$ ). Значения  $T_{пл}$  исходных мономеров соответствовали лит. данным [6]. Синтез проводили в изотермических режимах в диапазоне температур 110–300°. Для отвода образующегося низкомолекулярного продукта реакции (воды) процесс осуществляли в токе подогретого до температуры реакции аргона, подаваемого со скоростью 30 мл/мин. В целях предотвращения адгезии образующегося полимера к стенкам реактора стеклянную поверхность обрабатывали гидрофобизирующей жидкостью.

Закономерности термической поликонденсации исследовали с помощью газовой хроматографии [7]. ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20 в таблетках с КВг, спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } получали на спектрометре «Bruker-90» с рабочей частотой 22,635 МГц при 30°. В качестве внешнего эталона использовали хлористый метилен ( $\delta=54,2$  м. д.). Вязкость измеряли в модифицированном вискозиметре Уббелеоде с висящим уровнем для четырех-пяти концентраций в диапазоне 0,5–1,5 г/дл,

Таблица 1

Свойства полифенилхиноксалинов, полученных в различных условиях

Образец №	Предыстория образца ПФХ *	$[\eta]$ (МП) дл/г	$\bar{M}_n \cdot 10^{-5}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	$\bar{v}, \text{ см}^3/\text{г}$	$T_{размогч}^\circ$	
1	Термическая поликонденсация в отсутствие растворителя	$T_p=110^\circ$	0,075	0,85	2	2,3	0,824	140
2		$T_p=160^\circ$	0,103	1,4	5	3,6	0,878	160
3		$T_p=250^\circ$	0,144	1,6	9	5,6	0,891	230
4		$T_p=300^\circ$	0,195	2,3	20	8,7	0,891	270
5	Поликонденсация в растворе	МП+10 об. % метанола, $T_p=20^\circ$	0,460	43	68	1,6	0,724	280
6	То же	МП, $T_p=190^\circ$	0,370	25	55	2,2	0,788	310

\*  $T_p$  – температура реакции.

и двойной графической экстраполяцией  $\eta_{уд}/c$  и  $(\ln \eta_{отн})/c$  на бесконечное разбавление находили характеристическую вязкость  $[\eta]$ . Значение  $\bar{M}_n$  определяли методом паровой осмосметрии на приборе фирмы «Кнауэр»,  $\bar{M}_w$  рассчитывали из седиментационных данных по методу неустановившегося равновесия [8]. Опыты проводили на аналитической ультрацентрифуге 3170 «В» (фирма МОМ, Венгрия) для четырех концентраций в диапазоне 0,5–1,0 г/дл и находили величину кажущейся молекулярной массы  $M_w^{каж}$ . Графической экстраполяцией  $1/M_w^{каж}$  на бесконечное разбавление определяли истинное значение  $\bar{M}_w$ . Все молекулярные параметры измеряли в N-метилпирролидоне (МП) при 25°. Удельный парциальный объем  $\bar{v}$  и плотность МП при 25° ( $\rho_0=1,032$  г/см<sup>3</sup>), необходимые для расчета  $\bar{M}_w$  из седиментационных данных, находили пикнометрически. Экспериментально определенные молекулярно-массовые характеристики исследуемых полимеров и условия их синтеза приведены в табл. 1. Здесь же представлены для сравнения характеристики двух исследованных ранее образцов ПФХ, синтезированных методом низкотемпературной (образец 5) и высокотемпературной (образец 6) поликонденсации в растворе в среде МП [4].

Результаты кинетических исследований, приведенные на рис. 1, свидетельствуют о том, что взаимодействие 3,3',4,4'-тетраамино-дифенилоксида с 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензолом протекает с довольно высокими скоростями. Идентификация полимеров, образующихся при температуре как ниже при  $T_{пл}$  более низкоплавкого мономера, так и выше  $T_{пл}$  исходных мономеров, показала, что в результате термического взаимодействия исходных мономеров получается полифенилхиноксалин. Так, в ИК-спектрах

реакционной массы, образующейся при  $110^\circ$ , т. е. ниже  $T_{\text{пл}}$  исходных мономеров (табл. 1, образец 1), наряду с полосами поглощения при  $1680$  и  $3340$ – $3430$   $\text{см}^{-1}$ , обусловленными наличием кето- и аминогрупп исходных мономеров, наблюдаются основные полосы поглощения, характерные для ПФХ, синтезированных другими методами [1–3]. Анализ спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } полимеров (табл. 1, образцы 1–4), очищенных от непрореагировавших мономеров длительной экстракцией метанолом (исследовали  $10\%$ -ные растворы полимеров в  $\text{CDCl}_3$ ), показал, что они (табл. 1, образцы 1–4) идентичны спектрам ЯМР  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } ПФХ, подробно изученным в работе [9]. Так, в области слабых полей в спектрах ЯМР

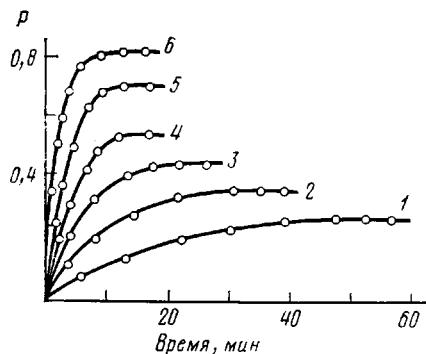


Рис. 1

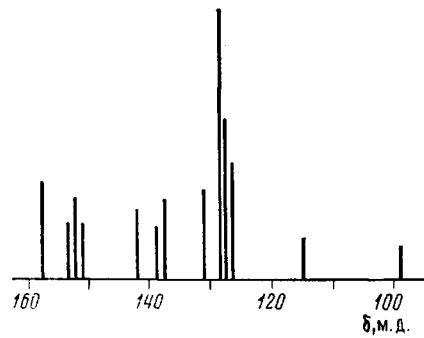


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые термической поликонденсации 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида с 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензолом при  $110$  (1),  $120$  (2),  $130$  (3),  $140$  (4),  $200$  (5) и  $250^\circ$  (6)

Рис. 2. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ }  $10\%$ -ного раствора ПФХ в  $\text{CDCl}_3$  для ПФХ, синтезированного в условиях термической поликонденсации при  $110^\circ$  (табл. 1, образец 1)

Рис. 3. Зависимость  $[\eta]$  (1, 2) и  $S_0$  (1', 2') от  $M_w$  узких фракций образцов 5 и 6 в МП, а также  $[\eta]$  от  $M_w$  нефракционированных образцов 1–4 в том же растворителе (3), выведенная с учетом полидисперсности образцов по данным [12]. ПФХ получены низкотемпературной (1, 1') и высокотемпературной (2, 2') поликонденсацией в МП

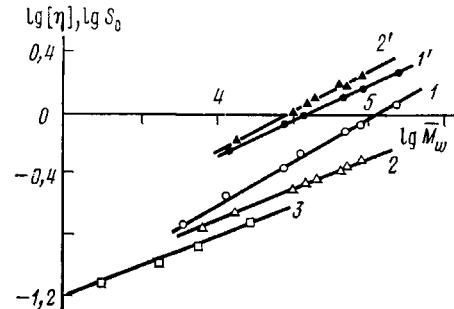


Рис. 3

$^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } исследуемых полимеров (рис. 2) регистрировали интенсивные хим. сдвиги при  $\delta=153,6$  и  $151,5$  м.д., приписываемые, согласно работе [9], ядрам атомов углерода хиноксановых циклов, а также хим. сдвиг при  $\delta=157,4$  м.д., обусловленный наличием в полимерной цепи углеродных атомов ароматических циклов, связанных между собой простой эфирной связью.

Проведенная оценка термических и теплофизических свойств показала, что все исследуемые полимеры сохраняют термическую устойчивость в инертной атмосфере, соответствующую термической устойчивости ПФХ, синтезированных другими методами [10, 11]. В то же время величина температуры размягчения полимеров 1–4 (табл. 1) возрастает с увеличением температуры синтеза, что, по-видимому, обусловлено ростом ММ полимеров при повышении температуры реакции.

Сопоставление молекулярно-массовых характеристик исследуемых ПФХ (табл. 1, образцы 1–4) свидетельствует о том, что с повышением

температуры синтеза симбатно увеличиваются  $[\eta]$ , ММ, коэффициент полидисперсности  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  и величина удельного парциального объема  $\bar{v}$ . Так, при увеличении температуры реакции от 110 до 300° значение  $\bar{M}_w$  увеличивается на порядок, а коэффициент полидисперсности  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  возрастает от 2,3 до 8,7. В то же время молекулярно-массовые характеристики продуктов термической поликонденсации (табл. 1, образцы 1–4) существенно ниже, чем у полимеров, синтезированных в растворе в среде МП (образцы 5, 6). Особенно это касается ПФХ, полученных при температуре реакции  $\leq T_{\text{пл}}$  исходных мономеров (образцы 1, 2).

На рис. 3 приведена в двойных логарифмических координатах зависимость характеристической вязкости  $[\eta]$  в МП нефракционированных образцов ПФХ 1–4 от  $\bar{M}_w$ , построенная с учетом полидисперсности образцов (прямая 3). Поправку на полидисперсность осуществляли по формуле [12]

$$\bar{M}_w^{\text{кор}} = \frac{\bar{M}_w [(a+1)\Gamma(a+1)]^{1/a}}{2},$$

где  $a$  — экспонента уравнения Марка — Куна — Хаувинка для этих образцов,  $\Gamma$  — гамма-функция. На этом же рисунке для сравнения показаны зависимости  $[\eta]$ , а также константы седиментации  $S_0$  от  $\bar{M}_w$  в том же растворителе для узких фракций ПФХ, синтезированных методом высокотемпературной (прямые 2, 2') и низкотемпературной (прямые 1, 1') поликонденсации в растворе в среде МП [4]. Параметры уравнения Марка — Куна — Хаувинка  $[\eta] = K_v M^a$  и  $S_0 = K_s M^{1-b}$ , отвечающие этим зависимостям, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Параметры  $[\eta] = K_v M^a$  и  $S_0 = K_s M^{1-b}$  в МП  
полифенилхиноксалинов, полученных в различных условиях

Образец, №	$K_v \cdot 10^{-4}$	$a$	$K_s \cdot 10^{-16}$	$1-b$
1–4	34,6	0,41	—	—
5	12,9	0,57	6,40	0,48
6	48,2	0,41	3,85	0,54

Из рис. 3 следует, что повышение температуры синтеза независимо от условий его проведения, т. е. как в среде растворителя (прямая 2), так и в его отсутствии (прямая 3), приводит к значительному понижению величины  $[\eta]$  при одной и той же ММ по сравнению с линейным продуктом низкотемпературной поликонденсации в растворе (прямая 1). Такое уменьшение  $[\eta]$  во всем исследованном диапазоне ММ свидетельствует о значительном уменьшении гидродинамических размеров макромолекулярных клубков, что характерно для разветвленных макромолекул [13]. Из гидродинамической теории разветвленных полимеров следует также, что зависимость  $[\eta]$  от  $\bar{M}_w$  должна быть слабее для разветвленных макромолекул, чем для линейного аналога, а зависимость  $S_0$  от  $\bar{M}_w$  должна возрастать с увеличением степени ветвления [13]. Как видно из рис. 3 и табл. 2, для ПФХ, синтезированных при повышенной температуре как в растворе в среде МП (образец 5), так и в отсутствие растворителя (образцы 1–4, прямая 3), характерно ослабление зависимости  $[\eta]$  от  $\bar{M}_w$  и уменьшение экспоненты  $a$ , в то время как зависимость  $S_0$  от  $\bar{M}_w$  для образца 6 возрастает по сравнению с образцом 5 (прямые 2' и 1' соответственно). Таким образом, исходя из характера изменения гидродинамических параметров можно полагать, что в условиях термической поликонденсации формируются макромолекулы разветвленного строения.

С этим выводом хорошо согласуются результаты исследования ММР. Как видно из табл. 1, повышение температуры синтеза приводит к увеличению коэффициента полидисперсности  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  исследуемых полимеров. Такое расширение ММР характерно для хаотически разветвленных макромолекул [14]. Следует иметь в виду, что линейный образец 5 ПФХ, синтезированный в среде МП при комнатной температуре, имеет узкое распределение. Поэтому увеличение  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  от 1,6 до 2,2 и более следует рассматривать как результат появления разветвленности макромолекул в процессе поликонденсации.

Необходимо отметить, что характер ветвления макромолекул, полученных в условиях термической поликонденсации в отсутствие растворителя, отличается от модельных разветвленных ПФХ, полученных методом низкотемпературной поликонденсации в растворе [15]. Можно полагать, что эти отличия являются следствием разного химического строения центров ветвления в модельных разветвленных ПФХ и ПФХ, полученных методом термической поликонденсации. По-видимому, в случае образцов 1–4 они могут быть обусловлены спецификой реализации взаимодействий твердых тетрааминов с бис-( $\alpha$ -дикетонами) в отсутствие растворителя.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Берлин А. М., Нейланд О. Я., Скуя Я. Н. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 8, с. 1770.
2. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Травникова А. П., Беломоина Н. М. Докл. АН СССР, 1980, т. 251, № 4, с. 884.
3. Урман Я. Г., Забельников Н. С., Алексеева С. Г., Воробьев В. Д., Слоним И. Я. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2236.
4. Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Тимофеева Г. И., Кроян С. А., Кронгауз Е. С., Травникова А. П. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 60.
5. Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Пельцбаум З., Чеснокова А. Е., Ормоцадзе Н. Ш. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 3, с. 617.
6. Мономеры для поликонденсации / Под ред. Коршака В. В. Мир, 1976. 632 с.
7. 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.
8. Archibald W. J. J. Appl. Phys., 1947, v. 8, № 1, p. 362.
9. Grundemann E., Raubach H. Acta Polymerica, 1979, B, 30, № 2, S. 83.
10. Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Грибкова П. Н., Власова И. В., Берлин А. М., Кронгауз Е. С. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 11, с. 2407.
11. Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Грибкова П. Н., Власова И. В., Берлин А. М., Кронгауз Е. С., Кофман Н. М. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 3, с. 638.
12. Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.: Наука, 1965. 267 с.
13. Thurmond C. D., Zimm B. H. J. Polymer Sci., 1952, v. 8, № 5, p. 477.
14. Flory P. J. J. Amer. Chem. Soc., 1941, v. 43, № 11, p. 3091.
15. Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Кроян С. А., Тимофеева Г. И., Ронова И. А., Кронгауз Е. С., Травникова А. П. Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 2, с. 176.

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

Поступила в редакцию  
1.VII.1983