

ходования эпоксидных групп позволяет сделать вывод о том, что основной вклад в энергетику процесса вносят реакции, связанные с расходованием эпоксидных групп. С учетом температурных режимов отверждения, соотношения эпоксидных и аминогрупп, природы отвердителя (отвердитель УП-0638 является эвтектической смесью *o*- и *n*-фенилдиаминов), и основываясь на данных, приведенных в работах [2, 3], можно предположить, что в этом случае превалируют первичные реакции эпоксид — амин. Расходование эпоксидных групп по реакции эпоксид — гидроксил, а также вклад вторичных процессов типа гидроксил — гидроксил и других реакций заметно проявляется лишь на глубоких стадиях превращения, о чем, в частности, говорит наличие излома на зависимости  $c_{\text{ог}} = f(\alpha_0)$  в области значений  $\alpha \geq 0,6$ , т. е. в области, близкой к гельточке.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sickfield J., Mielke W. // Progr. Organ. Coat. 1984. V. 28. № 1. P. 27.
2. Когарко Н. С., Тополкарев В. Т., Трофимова Г. М., Иванова В. В., Берлин А. А., Новиков Д. Д., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 4. С. 756.
3. Маркевич М. А., Иржак В. И. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 60.
4. Сафонов Г. В., Самсонова Т. И. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 11. С. 837.
5. Тростянская Е. Б., Пойманов А. М., Носов Е. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 3. С. 612.
6. Доброва Л. П., Заморский П. М., Иванченко П. А. // III Всесоюз. конф. по химии олигомеров. Одесса. 1986.
7. Наконечный В. П., Редькина Н. К., Джавадян Э. А., Иржак В. И., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1512.
8. Schiraldi A., Baldini P., Samanni G., Gardenal M. // J. Thermal Anal. 1984. V. 29. № 4. P. 645.
9. Артемова Г. И., Матюхин В. В., Талынов В. А. Работоспособность полимерных материалов для низковольтной изоляции. М., 1986. С. 46.
10. Ермоленко И. Н., Дубкова В. И. // Весні АН БССР. Сер. хим. наук. 1984. № 5. С. 109.
11. Таругина Л. И., Позднякова Ф. О. Спектральный анализ полимеров. Л., 1986. 248 с.

Львовский государственный  
университет им. И. Франко

Поступила в редакцию  
22.02.89

УДК 541(24+64):536.4

© 1990 г. С.-С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, Е. В. Столярова:

#### ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ

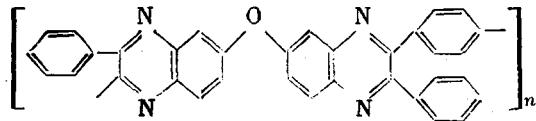
Методами седиментации, вискозиметрии и фракционирования проведено сравнительное исследование гидродинамических свойств и полидисперсности полифенилхиноксалина на основе 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензола и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида до и после термообработки при температуре перед точкой гелеобразования. В процессе прогревания происходит сшивание полимерных цепей полифенилхиноксалина с образованием разветвленной структуры, сопровождающееся увеличением средневесовой ММ в ~2 раза, ослаблением зависимости вязкости от ММ и расширением ММР. С помощью теорий Флори и Чарлзби рассчитана степень ветвления макромолекул, подвергнутых термообработке.

Термическая и термоокислительная деструкция полифенилхиноксалинов (ПФХ) до глубоких степеней разложения исследованы достаточно подробно [1, 2]. Более того, на основании идентификации продуктов разложения предложен механизм процессов деструкции как в инертной атмосфере, так и на воздухе [3].

Гораздо меньше изучено термостарение ПФХ при относительно низких температурах до начала процессов разложения и гелеобразования. Естественно предположить, что гелеобразованию должно предшествовать ветвление макромолекул, происходящее путем отщепления низкомолекулярных радикалов вдоль цепи, но, возможно, без ее разрыва, вследствие чего следует ожидать повышения средней ММ полимера. Кроме того, при повышенных температурах могут протекать также процессы дополиконденсации, приводящие, как и ветвление, к увеличению средней ММ.

Выяснение закономерностей процессов, протекающих при относительно низких температурах термостарения ПФХ и послужило целью данной работы. Наиболее чувствительным методом исследования структурных изменений в полимерных цепях и изменения ММ является изучение свойств разбавленных растворов полимеров. Поэтому в основу методических подходов к решению поставленной задачи было положено сравнительное исследование гидродинамических свойств, ММ и полидисперсности ПФХ до и после термообработки при температуре, предшествующей началу гелеобразования и потери в весе.

Исследовали ПФХ на основе 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензола (ТК) и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида (ТА), отвечающий общей формуле



ПФХ синтезирован в среде хлороформа с 10 об.% метанола в качестве донора протонов при  $25^\circ$  в течение 6 ч при эквимольном соотношении исходных мономеров по методике [4]. Исходный ТА очищали сублимацией при  $150^\circ$  и остаточном давлении  $7 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст.,  $T_{пл}=121-123^\circ$  (по лит. данным [5]  $T_{пл}=122-124^\circ$ ). Исходный ТК перекристаллизовывали из этанола,  $T_{пл}=150^\circ$  (по лит. данным [5]  $T_{пл}=150-151^\circ$ ).

Термообработку ПФХ проводили по следующей методике: кварцевый стаканчик с навеской полимера 0,05–0,07 г помещали в стеклянную ампулу емкостью ~50 мл, из которой откачивали воздух на высоковакуумной установке до остаточного давления  $10^{-4}$  мм рт. ст. Ампулу запаивали и помещали в ячейку стального блока, нагревенного до  $330^\circ$ . Прогревание проводили в течение 1 ч. Температуру блока регулировали изменением напряжения, подаваемого на нагревательную спираль, с точностью до  $\pm 2^\circ$ .

Исходный и прогретый образцы ПФХ фракционировали из 0,25%-ного исходного раствора при  $28 \pm 0,1^\circ$  в системе тетрахлорэтан – фенол – гептан методом распределения между двумя жидкими фазами на 9–11 фракций. По литературным данным [6], такого количества фракций при столь разбавленном исходном растворе достаточно для достижения хорошей селективности фракционирования. Потери при фракционировании невелики и составили соответственно 4 и 2,5% для исходного и прогретого полимеров.

Для всех фракций и нефракционированных образцов измеряли вязкость в двух растворителях (*N*-метилпирролидоне (МП) и хлороформе) при  $25 \pm 0,05^\circ$  в диапазоне концентраций  $c=0,5-1,0$  г/дл двойной графической экстраполяцией  $\eta_{уд}/c$  и  $\ln \eta_0/c$  к  $c=0$  находили характеристическую вязкость  $[\eta]$ .

Средневесовую ММ  $\bar{M}_w$  ряда фракций и нефракционированных образцов определяли из седиментационных данных в МП методом неустановившегося равновесия [7] при температуре ротора  $25 \pm 0,1^\circ$ . Удельный парциальный объем  $\bar{v}=0,73 \pm 0,03$  см<sup>3</sup>/г исследованных образцов и плотность МП  $\rho_0=1,032$  г/см<sup>3</sup>, необходимые для расчета  $\bar{M}_w$ , определяли пикнометрически.

По данным фракционирования и коэффициентам полимеризации  $\bar{X}_\eta=\bar{M}_w/M_0$  построены кривые ММР. Интегральные кривые построены методом Шульца, дифференциальные – методом числового дифференцирования интегральной кривой [8, 9].

Молекулярно-массовые характеристики исследованных образцов ПФХ, измеренные экспериментально и рассчитанные из кривых ММР, приведены в таблице. Из этих данных видно, что в результате термообработки происходит увеличение всех молекулярно-массовых характеристик, что может быть следствием процесса дополиконденсации, который вполне возможен при столь высокой температуре прогревания. Но этому предположению противоречат результаты исследования зависимости вязкости

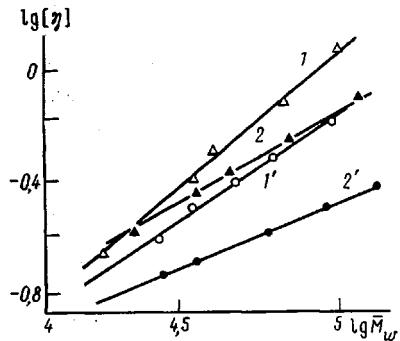


Рис. 1

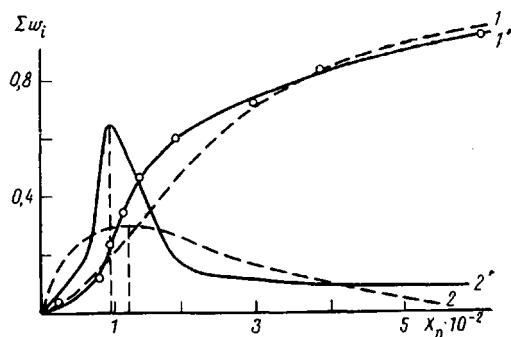


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость  $[\eta] = f(\bar{M}_w)$  для узких фракций исходного (1, 2) и прогретого (1', 2') образцов ПФХ в хлороформе (1, 1') и в МП (2, 2')

Рис. 2. Интегральные (1, 1') и дифференциальные (2, 2') кривые ММР прогретого образца ПФХ: 1', 2' – экспериментальные кривые; 1, 2 – наиболее вероятное распределение, рассчитанное по работе [10] для степени завершенности реакции  $p=0,991$  (таблица)

от ММ узких фракций исследованных образцов. При дополиконденсации рост  $\bar{M}_w$  не сказывается на гидродинамическом поведении макромолекулярных клубков и зависимость  $[\eta] = f(\bar{M}_w)$  остается неизменной в широком диапазоне ММ. Как видно из рис. 1 при термообработке ПФХ происходит значительное снижение величины  $[\eta]$  при одной и той же  $\bar{M}_w$  как в термодинамически хорошем растворителе – хлороформе (прямые 1', 1), так и в термодинамически плохом растворителе – МП (прямые 2', 2). Одновременно наблюдается ослабление зависимости  $[\eta]$  от  $\bar{M}_w$  (величина экспоненты  $a$  в уравнении Марка – Куна – Хаувинка для прогретого ПФХ заметно меньше, чем для исходного).

$$[\eta]_{\text{хлороформ}} = 0,79 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,82}, [\eta]_{\text{МП}} = 10,9 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,55} \quad (\text{исходный})$$

$$[\eta]_{\text{хлороформ}} = 3,17 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,66}, [\eta]_{\text{МП}} = 14,2 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,47} \quad (\text{прогретый})$$

Такое изменение гидродинамических свойств свидетельствует с значительном уменьшении гидродинамических размеров макромолекулярных клубков и характерно для разветвленных макромолекул.

О разветвленном характере макромолекул ПФХ, подвергнутых термообработке, свидетельствует и несовпадение формы интегральной экспериментальной кривой ММР с рассчитанной по уравнению Флори [10] для наиболее вероятного распределения линейного полимера с той же степенью завершенности реакции (рис. 2). В пользу ветвления свидетельствует также смещение максимума дифференциальной кривой ММР

#### Молекулярно-массовые характеристики исходного и прогретого образцов ПФХ

Образец	$[\eta]$ (хлороформ), дл/г	$\bar{X}_w = \frac{\bar{M}_w^*}{M_0}$	$[\eta]$ (хлороформ), дл/г	$\bar{X}_w$	$\bar{X}_n$	$\frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n}$	Степень завершенности реакции
	измерено экспериментально	рассчитано из кривых ММР					
Исходный	0,35	136	0,34	116	82	1,4	0,988
Прогретый	0,41	228	0,40	228; 193 ***	116; 78 **; 97 ***	2,0; 2,9 **	0,991; 0,987 **

\*  $M_0 = \frac{M_{\text{ТА}} + M_{\text{ТК}}}{2} - 2M_{\text{H}_2\text{O}}$ . \*\* Рассчитано по теории Флори [11]. \*\*\* Рассчитано по теории Чарлзби [12].

прогретого ПФХ в сторону более низких ММ относительно кривой наиболее вероятного распределения и появление «хвоста» в высокомолекулярной области. Таким образом, преобладающими при термообработке ПФХ до начала гелеобразования являются процессы сшивания и образования разветвленных макромолекул.

В настоящее время отсутствуют какие-либо теоретические методы оценки характера ветвления макромолекул, возникающего в результате термического воздействия на полимеры.

Флори [11] разработал теорию ветвления со статистическим распределением по длинам ветвей и центрам ветвления в пределах одной макромолекулы, образованной в результате взаимодействия полифункциональных мономеров. Чарлзби [12] предложил теорию ветвления, возникающего в результате жесткого облучения рентгеновскими лучами линейной макромолекулы. Корректное использование этой теории возможно лишь в том случае, если разрыв макромолекулы и образование центров ветвления или сшивания протекают статистически (по закону случая), т. е. в кинетически гомогенных условиях. Для определения параметров ветвления ПФХ, подвергнутого термообработке, были использованы обе эти теории.

Согласно первой теории [11], исходя из известной функциональности центров ветвления  $f$  (в нашем случае  $f=3$ ), можно найти теоретическое значение средневесовой  $\bar{X}_w$  и среднечисленной  $\bar{X}_n$  степени полимеризации

$$\bar{X}_w = \frac{1+p}{1-p(1+\rho)} \quad (1)$$

$$\bar{X}_n = \frac{3-\rho}{3-\rho-3p} \quad (2)$$

$$\rho = \frac{3m}{2\bar{X}_w+m}, \quad (3)$$

где  $p$  — степень завершенности реакции;  $\rho$  — параметр ветвления макромолекул;  $m$  — число центров ветвления на макромолекулу.

По теории Чарлзби [12], в случае статистического разрыва и сшивания полимерных цепей имеем

$$\tau_{kp} = \frac{1}{q_0 \bar{X}_{w0}} \quad (4)$$

$$\bar{X}_{w\tau} = \frac{\bar{X}_{w0}}{1 + \left( \frac{p_0}{2} - q_0 \right) \tau \bar{X}_{n0}} \quad (5)$$

$$\bar{X}_{n\tau} = \frac{\bar{X}_{n0}}{1 + \left( p_0 - \frac{q_0}{2} \right) \tau \bar{X}_{w0}} \quad (6)$$

где индексы 0 и  $\tau$  относятся к исходному и подвергнутому облучению (термообработке) полимерам;  $p_0$  — скорость разрыва макромолекул;  $q_0$  — скорость образования звеньев, участвующих в формировании центра ветвления (сшивания),

$$q_0 = \frac{2m}{\bar{X}_{w\tau}}; \quad (7)$$

$\tau_{kp}$  — критическое время гелеобразования, т. е. момент появления геля в процессе прогревания полимера.

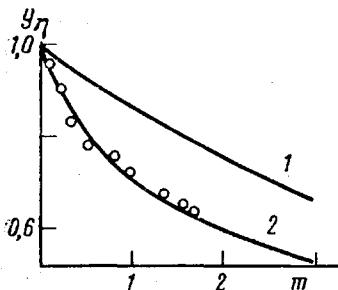


Рис. 3. Зависимость фактора ветвления  $g_{\eta} = \left( \frac{[\eta]_p}{[\eta]_n} \right)_{\bar{M}_w=\text{const}}$  от количества  $m$  центров ветвления на макромолекуле по теории [14] (1) и для модельных ПФХ с малыми степенями ветвления [13] (2). Точки на кривой 2 – экспериментальные данные этой работы. Вязкость измерена для растворов в хлороформе

Как уже отмечалось выше, в ходе прогревания при  $330^{\circ}$  в течение 1 ч наблюдается рост всех молекулярно-массовых характеристик ( $[\eta]$ ,  $\bar{X}_w$ ,  $\bar{X}_n$  (таблица)), что дает основания предположить отсутствие разрыва основной цепи, т. е.  $p_0=0$ . Исходя из этого предположения и используя экспериментальные значения  $\bar{X}_w$  для исходного и прогретого образцов ПФХ по формуле (5), рассчитываем величину  $q_0=8,5 \cdot 10^{-3}$ . Далее из соотношения (7) определяем среднее количество центров ветвления  $m=0,96$  макромолекул прогретого образца ПФХ. Тогда, зная, что  $m \sim 1$ , по формуле (3) рассчитываем параметр ветвления  $\rho=6,56 \cdot 10^{-3}$  для этого образца. Учитывая, что  $\rho$  не зависит от полидисперсности, определяем с помощью формулы (3) количество центров ветвления узких фракций этого же образца ПФХ со степенью полимеризации  $\bar{X}_{w_i}$ . Это позволило построить зависимость фактора ветвленности  $g_{\eta} = \left( \frac{[\eta]_p}{[\eta]_n} \right)_{\bar{M}_w=\text{const}}$

от  $m$  по фракциям (рис. 3). Как видно, кривая  $g_{\eta}=f(m)$  практически совпадает с зависимостью, полученной ранее для фракций модельных разветвленных ПФХ с параметром ветвления  $\rho=0,010; 0,015$ ; и  $0,029$  [13] и может быть использована далее как калибровочная кривая для оценки параметров ветвления макромолекул в продуктах термообработки ПФХ.

Кроме того, рассчитанное по формуле (4) с использованием найденных значений  $q_0$  и  $\bar{X}_{w_c}$  критическое время гелеобразования  $\tau_{kp}=1,2$  ч не противоречит установленному экспериментально времени появления геля – между 1 и 2 ч прогревания, когда появляется гель в количестве  $\sim 1,5\%$ .

В таблице приведены также значения среднебесовой  $\bar{X}_w$  и среднечисленной  $\bar{X}_n$  степени полимеризации, рассчитанные по двум использованным теориям, исходя из рассчитанных по экспериментальным данным значениям  $q_0$  и  $\rho$ . Как видно, наблюдается вполне удовлетворительное совпадение значений этих параметров между собой и с экспериментально измеренными величинами. Все эти факты в совокупности позволяют говорить о правомерности использования обеих теорий для оценки параметров ветвленности макромолекул в продуктах термообработки ПФХ. Использование теории Флори приводит к несколько худшим результатам (разница в значениях  $\bar{X}_n \sim 30\%$ ), чем во втором случае. Тем не менее, полученные результаты позволяют с достаточным основанием предполагать, что, во-первых, при термообработке процесс ветвления протекает в кинетически гомогенных условиях, при этом образуются статистически разветвленные макромолекулы. Во-вторых, в выбранных нами условиях термообработки разрывы основной цепи практически отсутствуют.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. 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.

3. Власова И. В. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1981. 214 с.
4. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Травникова А. П. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 5. С. 353.
5. Кофман Н. М. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1977. 164 с.
6. Reinisch G., Rasler G., Timofejeva G. // Angew. Makromolek. Chemie. 1969. В. 7. № 81. С. 110.
7. Archibald W. J. // J. Appl. Phys. 1947. V. 18. № 4. P. 362.
8. Schulz G. V., Dillinger A. D. // Z. Phys. Chem. B. 1939. B. 43. № 1. S. 47.
9. Teichgräber M. // Faserforsch. und Textiltechn. 1968. B. 19. № 6. S. 249.
10. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. N. Y., 1953. P. 323.
11. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. N. Y., 1953. P. 367, 394, 395.
12. Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры. М., 1962. С. 139, 142.
13. Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Тимофеева Г. И., Кроян С. А., Травникова А. П. // Acta Polymerica. 1984. В. 35. № 10. С. 662.
14. Stockmayer W. H., Zimm B. H. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. № 12.

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

Поступила в редакцию  
16.03.89

УДК 541.64:539.199

© 1990 г. А. Л. Рабинович

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ И ФОРМЫ В РАСТВОРАХ  
ЦЕПЕЙ 1,4-транс ПОЛИБУТАДИЕНА  
И ПОЛИ-транс ПРОПЕНИЛЕНА**

С помощью имитационного моделирования на ЭВМ изучены конформационные свойства цепочек 1,4-транс-полибутадиена и поли-транс-пропенилена (углеродных атомов в каждой цепи – 61) в молекулярно-неподвижной системе координат. Вычислены параметры порядка и ориентации директоров связей С–С каждой молекулы, компоненты радиуса квадрата радиуса инерции, «спирны». Проведено сравнение характеристик обеих молекул между собой и с цепью полиметилена в идентичных условиях. Последовательности директоров связей этих цепочек в атермическом растворе – вытянутые ломанные, изогнутые лишь в центре и вблизи концов, все звенья которых, кроме нескольких вблизи середины, параллельны одной плоскости. Повторяющиеся единицы молекул неэквивалентны по режиму флуктуаций ориентаций связей во внутренней системе координат. В частности, в атермическом растворе параметры порядка более близких к центру цепи связей данного типа выше, чем у более удаленных; у двойных связей они меньше, чем у простых, с ними соседних.

Изучению формы различных полимерных молекул посвящено значительное количество работ [1–14], выполненных как с помощью машинного моделирования [2–12], так и аналитическими методами [1, 13, 14]. Учет формы играет существенную роль в теоретическом описании их свойств в разбавленных растворах (вязкого потока, других гидродинамических явлений [15, 16]) и анализе экспериментальных данных; особенно важен он для явлений, характерное время которых меньше максимального времени релаксации молекулы [17]. Анализ, как правило, проводится в (молекулярно-неподвижной [1]) системе координат, начало которой совмещено с центром масс текущей конформации, а ориентация определенным образом упорядоченных осей задана собственными векторами ее тензора инерции. Обычно изучают компоненты геометрических размеров цепи (радиусов инерции и их степеней, «спирнов» – разностей между максимальной и минимальной проекциями координат на главные оси инерции), их отношения и другие производные. В работе [18] для цепочки полиметилена (ПМ), содержащей 61 атом углерода, в такой же системе вычислены кроме того тензоры параметра порядка каждой связи. Цель