

УДК 541.64:539.199

© 1991 г. С.-С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, Е. В. Столярова,  
Н. П. Леднева

## НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ РАЗВЕТВЛЕННЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ В ПРОЦЕССАХ СИНТЕЗА И ТЕРМООБРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ НА ПРИМЕРЕ ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ

Методами седиментации, фракционирования и вискозиметрии исследованы закономерности формирования разветвленных макромолекул в процессах синтеза и термической обработки серии образцов полифенилхиноксалина, изучена топология макромолекул. Установлено, что в условиях низкотемпературной поликонденсации рост цепи идет с практически 100%-ным замыканием хиноксалинового цикла не только в случае линейных, но и в случае модельных разветвленных полифенилхиноксалинов. В случае низкотемпературной поликонденсации полимера в присутствии наполнителя — графита формируются разветвленные макромолекулы с малыми степенями ветвления. Центрами ветвления при этом являются дефектные фрагменты с неполным замыканием хиноксалинового цикла, приводящим к образованию азометиновых группировок, неустойчивых в серной кислоте. При повышенных температурах термообработки линейных и разветвленных полифенилхиноксалинов протекают процессы ветвления макромолекул, причем центры ветвления могут иметь различную природу.

С достаточной степенью достоверности можно утверждать, что при эксплуатации полимерных материалов, их переработке и даже в определенных условиях при синтезе полимеров процессы ветвления макромолекул неизбежны. Следовательно, с появлением ветвления меняется химическая структура и топология макромолекул, а значит, и ряд физико-химических и механических свойств, зависящих от этих параметров.

Проблема ветвления и сшивания макромолекул в ходе синтеза, переработки и эксплуатации полимеров и полимерных материалов на их основе чрезвычайно сложна, закономерности этих процессов при повышенных температурах практически еще не исследованы. В литературе встречаются лишь отдельные предположительные соображения о том, как протекает процесс ветвления, каков его механизм, что и в какой степени на него влияет [1—3]. Это соображения базируются на экспериментальной оценке изменения молекулярно-массовых характеристик полимеров с появлением ветвления. Поэтому представляют несомненный интерес исследования, направленные на понимание и количественную оценку процессов ветвления и сшивания в полимерах в условиях переработки и эксплуатации при повышенных температурах.

Следует отметить, что изучение свойств разбавленных растворов является наиболее чувствительным методом исследования структурных изменений в полимерных цепях. Действительно, никакие другие методы, в том числе и спектрометрические, не могут «заметить» малые степени ветвления (особенно <1 центра ветвления на макромолекулу), но которые четко проявляются в свойствах разбавленных растворов и в первую очередь в вискозиметрии. Поэтому в основу методических подходов к решению поставленной задачи было положено сравнительное исследование гидродинамических свойств и молекулярно-массовых характеристик полимеров до и после термообработки при температуре, предшествующей температуре начала потерь в весе.

Цель данной работы – исследование закономерностей формирования разветвленных макромолекул в процессах синтеза и термической обработки серии образцов полифенилхиноксалина (ПФХ).

Этот полимер является удобным объектом для таких исследований, поскольку синтезируется одностадийным способом при комнатной температуре, и рост цепи осуществляется через 100%-ное замыкание хиноксалинового цикла, который весьма устойчив к действию серной кислоты [4]. Поэтому уменьшение ММ полимера под воздействием серной кислоты однозначно свидетельствует о неполном замыкании хиноксалинового цикла и может быть использовано для изучения изменений химической структуры макромолекул ПФХ под влиянием внешних воздействий (например, повышенной температуры). Мы воспользовались этим свойством ПФХ для исследования изменений в химической структуре макромолекул в ходе термообработки при температуре до начала потерь в весе, а также при изменении условий синтеза.

ПФХ синтезировали методом низкотемпературной поликонденсации 1,4-бис-(фенилглиоксал)бензола (ТК) с 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксидом (ТА) в среде *m*-крезола или хлороформа с 10 об.% метанола при эквимольном соотношении исходных компонентов или с 3%-ным весовым избытком каждого из мономеров по методике работы [4]. Реакция протекает по схеме 1.

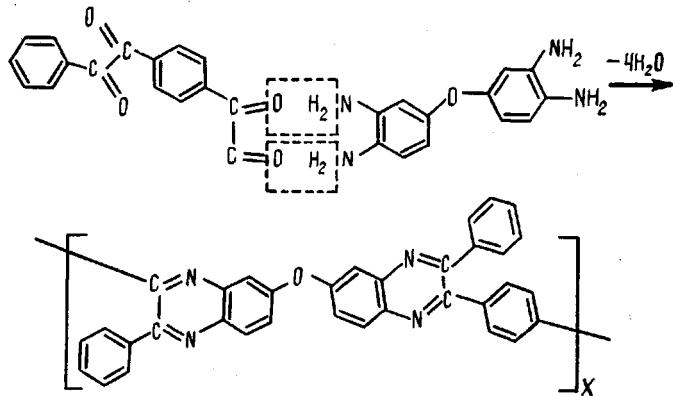
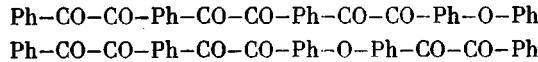


Схема 1

В ряде случаев синтез ПФХ проводили в присутствии графита. Кроме того, для получения модельного разветвленного ПФХ в реакционную среду добавляли гексакетон следующего строения:



в количестве 1 моль ветвящегося компонента на 50 молей ТК.

Термообработку ПФХ проводили по следующей методике: кварцевый стаканчик с навеской полимера 0,1 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, нагретого до  $380^\circ$ . Прогревание образца ПФХ проводили в течение 1 ч. Температуру блока регулировали изменением напряжения, подаваемого на нагревательную спираль, с точностью  $\pm 2^\circ$ .

Термическую переработку ПФХ в изделия осуществляли методом компрессионного формования при  $380^\circ$  и давлении 1000 атм на воздухе в течение 10 мин.

Обработку ПФХ серной кислотой проводили по следующей методике: навеску полимера (1 г) растворяли в 50 мл концентрированной серной кислоты и раствор нагревали на кипящей водяной бане с обратным холодильником в течение 6 ч. Затем полимер осаждали в 100-кратное количество воды, отфильтровывали, тщательно промывали водой до нейтральной реакции, метиловым спиртом, серным эфиром и сушили при  $60^\circ$  в вакуум-шкафу до постоянного веса.

Вязкость образцов ПФХ измеряли в N-метилпирролидоне (МП) или хлороформе при  $25 \pm 0,05^\circ$  в диапазоне концентраций 0,2–1,0 г/дл и двойной графической экстраполяцией значений  $\eta_{sp}/c$  и  $(\ln \eta_{rot})/c$  на бесконечное разбавление находили характеристическую вязкость  $[\eta]$ .

Средневесовую молекулярную массу  $M_w$  определяли из седиментационных данных в МП по методу неустановившегося равновесия [5] при температуре ротора  $25 \pm 0,1^\circ$ . Удельный парциальный объем  $\bar{v} = 0,73 \pm 0,03 \text{ см}^3/\text{г}$  исследованных образцов

Таблица 1

Молекулярно-массовые характеристики ПФХ, синтезированных в различных условиях, измеренные до и после обработки полимеров серной кислотой

Образец, №	Соотношение ТА : ТК (моль : моль); среда	$[\eta]$ в МП, дл/г	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$m$
1	1 : 1, <i>m</i> -крезол	0,70 * 0,70 *	70 70	2,0 2,0	— —
2	1 : 1; хлороформ + 10 об. % метанола	0,46 0,45	45 45	1,5 1,5	— —
3	1,03 : 1; <i>m</i> -крезол	0,39 0,40	42 45	2,5 2,5	— —
4	1,03 : 1; хлороформ + 10 об. % метанола	0,28 0,28	22 23	— —	— —
5	1 : 1,03; хлороформ + 10 об. % метанола	0,58 * 0,58 *	60 60	3,6 —	— —
6	1 : 1 : 0,02 ГК; хлороформ + 10 об. % метанола	0,93 * 0,98 *	225 230	2,2 2,2	4,7 4,0
7	1 : 1; хлороформ + 10 об. % метанола + 5 вес. % графита	0,54 0,38	87 43	4,6 —	0,1 0
8	1 : 1; хлороформ + 10 об. % метанола + 30 вес. % графита	0,52 0,35	95 45	— —	0,3 0
9	1 : 1; хлороформ + 30 вес. % графита (без метанола)	0,34 * —	33 —	4,5 —	0,1 —

\*  $[\eta]$  измерена в хлороформе.

Примечание. Здесь и в табл. 2 в числителе — значения  $[\eta]$  и  $\bar{M}_w$ , измеренные до обработки полимеров серной кислотой, в знаменателе — после.

и плотность МП  $\rho_0 = 1,032$  г/см<sup>3</sup>, необходимые для расчета  $\bar{M}_w$ , находили пикнометрически.

Коэффициенты полидисперсности  $M_w/M_n$  рассчитывали по данным фракционирования. Фракционирование отдельных образцов ПФХ осуществляли методом разделения между двумя жидкими фазами в системе тетрахлорэтан — фенол (1 : 1 по весу) — *n*-гептан при 28° из 0,25%-ного исходного раствора на 10–11 фракций. По литературным данным [6], такого числа фракций при столь разбавленном исходном растворе достаточно для достижения хорошей селективности фракционирования. Потери при фракционировании не превышают 2–4%.

Среднее число центров ветвления на макромолекуле (или среднюю степень ветвления макромолекул)  $m$  рассчитывали по найденной ранее [7] зависимости фак-

тора ветвления  $g = \left( \frac{[\eta]_p}{[\eta]_n} \right)_{M=\text{const}}$  от  $m$  для узких фракций ПФХ, подвергнутых термообработке при 380° в течение 1 ч при остаточном давлении воздуха  $10^{-4}$  мм рт. ст.

В табл. 1–3 приведены результаты исследования молекулярно-массовых характеристик ПФХ и после обработки их серной кислотой.

Таблица 1 содержит результаты измерения молекулярно-массовых характеристик ПФХ, которые были подвергнуты воздействию горячей концентрированной серной кислоты непосредственно после синтеза. Анализ данных этой таблицы показывает, что молекулярно-массовые характеристики полимеров до и после их обработки серной кислотой практически совпадают независимо от среды синтеза (образцы 1–4) и нарушения эквимольности исходных мономеров (образцы 3–5). Примечательно, что такая же картина наблюдается и для модельного разветвленного ПФХ (образец 6), синтезированного в тех же условиях, но в присутствии 1 моля ветвящегося компонента — гексакетона на 50 молей ТК (или соответственно ТА). Постоянство молекулярно-массовых параметров этих полимеров до и после воздействия серной кислоты однозначно свидетельствует

Таблица 2

**Молекулярно-массовые характеристики золь-фракции ПФХ  
(образцы 1, 2, 7, 8, 9 в табл. 1), подвергнутых термообработке**

Образец, №	Количество геля, %	$[\eta]$ в МП, дл/г	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$m$
1'	1,0	$\frac{0,76^*}{0,76^*}$	$\frac{140}{140}$	$\frac{2,0}{2,0}$
2a'	4,6	$\frac{0,44}{0,40}$	$\frac{83}{83}$	$\frac{0,3}{0,3}$
26'	5,5	$\frac{0,17}{0,19}$	$\frac{22}{15}$	$\frac{1,2}{0}$
7'	10,0	$\frac{0,45}{0,35}$	$\frac{100}{45}$	$\frac{0,3}{0,1}$
8'	40,0	$\frac{0,42}{0,40}$	$\frac{190}{60}$	$\frac{1,4}{0,2}$
9'	20,0	$\frac{0,38}{-}$	$\frac{125}{-}$	$\frac{2,5}{-}$

\*  $[\eta]$  измерена в хлороформе.

*Примечание.* Условия термообработки: температура 380°; продолжительность для образца 1' 60 мин, для остальных — 10 мин; давление для образца 1' 10<sup>-4</sup> мм рт. ст., для остальных — 1000 атм.

Таблица 3

**Молекулярно-массовые характеристики ПФХ, экстрагированных горячей концентрированной серной кислотой из нерастворимой в хлороформе гель-фракции, полученной в результате термообработки образцов 1, 2, 7, 8, 9 (табл. 1)**

Образец, №	Количество гель-фракции, нерастворимой в H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %	Количество ПФХ, перешедшего в H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (в % от веса гель-фракции)	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$
1''	100	—	—
2a''	100	—	—
26''	80	20	15
7''	87	13	50
8''	89	11	54
9''	90	10	24
10'' *	93	7	4

\* Образец 10'' — смесь продуктов экстракции серной кислотой гель-фракций, полученных в результате термообработки нескольких образцов ПФХ, синтезированных в присутствии 30 вес.% графита.

о том, что во всех случаях рост макромолекул идет через 100%-ное замыкание хиноксалинового цикла. Более того, практически не меняется и средняя степень ветвления макромолекул (образец 6): ~4 центра ветвления на макромолекулу. Этот результат подтверждает сделанные ранее выводы о характере трехмерной поликонденсации модельных разветвленных ПФХ [8].

Совсем иные результаты получили при воздействии серной кислоты на разветвленные ПФХ, синтезированные в тех же условиях, но в присутствии наполнителя — графита (образцы 7—9). В этом случае  $[\eta]$  и  $M_w$  уменьшаются в ~2 раза, хотя степень ветвления макромолекул гораздо меньше, чем в случае образца 6 — в среднем 1 центр ветвления на 10 макромолекул, причем после обработки этих образцов серной кислотой разветвленность макромолекул исчезает ( $m=0$ ).

Все эти факты в совокупности указывают на активную роль графита в процессе синтеза ПФХ. В принципе в рассматриваемом процессе низко-

температурной поликонденсации наполнитель может оказывать влияние на структуру растущих макромолекул двояко: как за счет участия в реакции роста цепи поверхностных функциональных групп графита, так и за счет ограничения конформационной подвижности молекул мономеров или реагирующих концов олигомеров при их адсорбции на поверхности графита.

Известно, что на поверхности графита чаще всего встречаются карбоксильные и фенильные группы. Очевидно, они выступают в качестве донора протонов, так как конденсация активно протекает даже в отсутствие метанола в реакционной среде (образец 9). В этом случае влияние графита на формирование макромолекул особенно велико, так как в отсутствие метанола поликонденсация в реакционном объеме минимальна и проходит в основном на поверхности графита.

Далее реакция замыкания хиноксалинового цикла предполагает *циклическую* конформацию глиоксалильного фрагмента тетракетона (схема 1). Так как вращение вокруг одинарной связи между двумя карбоксильными углеродами в растворе происходит достаточно легко, то степень циклизации в растворе практически 100%-ная. Напротив, адсорбция плоских фрагментов олигомерных и мономерных молекул за счет взаимодействия их ароматических звеньев с поверхностью графита, безусловно, затрудняет превращение *транс*-глиоксалильных фрагментов в *циклическую* форму. Поэтому процесс циклизации в этом случае далек от количественного, и, более того, возрастает вероятность взаимодействия *транс*-глиоксалильного фрагмента с двумя молекулами тетраамина с образованием азометиновых группировок C=N, нестойких в серной кислоте. Этот процесс можно представить схемой 2.

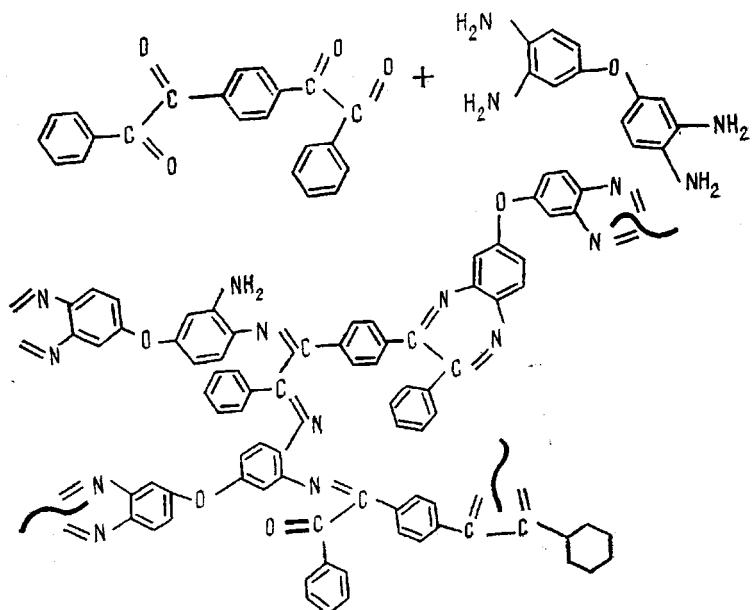


Схема 2

Такие дефектные звенья являются центрами ветвления, причем они неизбежно содержат свободные аминогруппы, способные и далее реагировать с кетонными группами, увеличивая функциональность центров ветвления. Экспериментальным доказательством этих рассуждений является неустойчивость растворов ПФХ, синтезированных в присутствии графита (образцы 7–9) в серной кислоте, в то время как образцы 1–6 выдерживают длительное воздействие горячей концентрированной серной кислоты.

Столь принципиальная разница в структуре и топологии макромолекул ПФХ, синтезированных в присутствии графита и без него, сохраняется при термической обработке полимеров в различных условиях (табл. 2). Как видно из этой таблицы, при 380° во всех случаях появляется гель-фракция, а золь-фракция характеризуется более высокими, чем у исход-

ных образцов, значениями  $\bar{M}_w$  и содержит разветвленные макромолекулы со степенями ветвления 0,3–2,5 центров ветвления на макромолекулу. Другими словами, при термообработке линейных ПФХ протекают процессы ветвления макромолекул независимо от условий (глубокий вакуум, 1 ч, образец 1') или на воздухе под давлением в течение 10 мин (образец 2а'), причем без разрыва основной цепи.

При термообработке механической смеси линейного ПФХ с 30 вес.% графита (образец 2б'), наоборот,  $\bar{M}_w$  золь-фракции снижается по сравнению с исходным полимером (табл. 1, образец 2). В этом случае процессы деструкции превалируют над процессом сшивания, причем деструкция идет главным образом с разрывом основной цепи —  $\bar{M}_w$  золь-фракции снижается практически в 3 раза. Тем не менее и в этом случае формируются разветвленные макромолекулы — среднее количество центров ветвления на макромолекулу  $m=1,2$ . При обработке золь-фракции этих образцов серной кислотой, разветвленность макромолекул практически исчезает ( $m=0$ ), т. е. разрушению подвергаются в первую очередь центры ветвления.

Термообработка разветвленных ПФХ, синтезированных в присутствии графита, приводит к увеличению количества гель-фракции, а золь-фракция (табл. 2, образцы 7'–9') содержит разветвленные макромолекулы с высокой  $\bar{M}_w$  и малыми степенями ветвления, неустойчивые в серной кислоте —  $[\eta]$  и  $\bar{M}_w$  золь-фракции резко уменьшаются. Но в этом случае ветвленность макромолекул сохраняется, уменьшается лишь среднее количество центров ветвления на макромолекулу. Этот факт, а также увеличение количества гель-фракции связаны, на наш взгляд, с тем, что в жестких условиях переработки наряду с образованием пространственной сетки вполне вероятна прививка полимерных цепей по поверхностным функциональным группам графита, а также другие химические превращения по дефектным незациклизованным звеньям полимерной цепи, ведущие к уменьшению растворимой части полимера и образованию гель-фракции.

Убедительным доказательством правильности такого предположения могут служить результаты обработки горячей серной кислотой нерастворимой в хлороформе гель-фракции, возникающей в результате термообработки ПФХ (табл. 3). Из данных этой таблицы отчетливо видно, что термообработка линейных ПФХ в отсутствие графита приводит к образованию геля, устойчивого к действию серной кислоты (образцы 1'', 2а''). В то же время количество геля, устойчивого к действию серной кислоты, уменьшается в случае обработки серной кислотой гель-фракции, возникающей в результате термообработки смеси линейного ПФХ с графитом (образец 2б'') и ПФХ, синтезированных в присутствии графита (образцы 7''–10''). При этом заметная доля ПФХ с достаточно высокой  $\bar{M}_w$  переходит в серную кислоту. На наш взгляд, это та самая часть ПФХ, которая прививается по поверхностным функциональным группам графита или возникает во время других химических превращений по дефектным незациклизованным звеньям полимерной цепи.

#### 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., Берлин А. М., Нейланд О. Я., Скуя Я. Н. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 8. С. 1770.
5. Archibald W. J. // J. Appl. Phys. 1947. V. 18. № 4. P. 362.
6. Reinisch G., Rafler G., Timofeyeva G. // Angew. Makromolek. Chemie. 1969. B. 7. № 81. S. 110.
7. Павлова С.-С. А., Тимофеева Г. И., Столярова Е. В. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 2. С. 124.
8. Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Тимофеева Г. И., Кроэн С. А., Кронгауз Е. С., Травников А. П., Раубах Х., Шульц Г., Гнаук Р. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1868.

9. Коршак В. В., Грибова И. А., Слонимский Г. Л., Хорошилова Е. Г., Гуреева Г. И.,  
Никольский О. Г., Кронгауз Н. М., Беломоина Н. М., Аскадский А. А., Казанцева  
В. В., Бабчиницер Т. М., Раубах Х., Крайнова Н. Ю. // Трение и износ. 1988.  
Т. 9. № 1. С. 26.

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

Поступила в редакцию  
02.07.90

S.-S. A. Pavlova, G. I. Timofeeva, Ye. V. Stolyarova,  
N. P. Ledneva

**SOME ASPECTS OF FORMATION OF BRANCHED MACROMOLECULES  
IN THE COURSE OF SYNTHESIS AND THERMAL TREATMENT  
OF POLYMERS FOR POLYPHENYLQUINOXALINES**

**S u m m a r y**

Regularities of formation of branched macromolecules in the course of synthesis and thermal treatment of the set of polyphenylquinoxaline samples have been studied by sedimentation, fractionation and viscometry methods, the topology of macromolecules has been studied. In conditions of the low-temperature polycondensation the chain propagation proceeds with practically 100% closure of the quinoxaline cycle not only for linear, but also for model branched polyphenylquinoxalines. For the case of the low-temperature polycondensation of the polymer in the presence of graphite filler the macromolecules of the low degree of branching are formed. The branching centres in this case are the defective fragments with the uncomplete closure of the quinoxaline cycle resulting in the formation of azomethine groups unstable in sulfuric acid. At elevated temperatures of thermal treatment of linear and branched polyphenylquinoxalines the branching processes proceed with branching centres being also unstable in sulfuric acid.