

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1999, том 41, № 7, с. 1191–1194

УДК 541.64.532.72

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНА ЧЕРЕЗ РАСТВОР¹

© 1999 г. Т. Е. Князева*, Н. В. Карякин**, С. А. Рябов**,
А. Н. Сысоев***, Ю. Д. Семчиков**

*Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

**Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2

***Нижегородский исследовательский физико-технический институт
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 3

Поступила в редакцию 11.06.98 г.

Принята в печать 02.02.99 г.

Изучена возможность физической модификации полифенилхиноксалина через раствор путем оптимизации состава смешанного растворителя и введением малых добавок второго полимера – ПК. В последнем случае образуются прозрачные пленки, однако, согласно данным диэлектрической спектрометрии, композиция является двухфазной. На основании данных калориметрических и вискозиметрических исследований предположено, что увеличение прочности пленок модифицированного полифенилхиноксалина связано с эффектом сорасторимости в первом случае и с возникновением интерполимерного взаимодействия во втором.

Известно, что полифенилхиноксалины (**ПФХ**) растворимы во многих органических растворителях, что делает возможным модификацию указанного класса полимеров через раствор.

В настоящей работе была изучена возможность физической модификации ПФХ через раствор в двух направлениях – путем варьирования состава смешанного растворителя, используемого при формировании пленок полимера, и путем добавок малых количеств второго полимера – ПК. В обоих случаях об эффективности модификации судили по прочности пленок полимера или полимерной композиции. Для интерпретации наблюдаемых эффектов привлекали калориметрические и вискозиметрические данные, для смесей полимеров – метод диэлектрической спектрометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза ПФХ подробно описана в работах [1, 2]. Энталпии растворения полимеров определяли в адиабатическом калориметре конструкции Скуратова, принципы работы которого подробно изложены в работе [3]. Все эксперименты проводили в тонкостенной тефлоновой ампуле, состоящей из двух сосудов: внутреннего (объем 5 см³), куда помещали навеску полимера (0.05 г), и внешнего (объем 15 см³) с растворителем (10 см³). Внешняя поверхность ампулы тщательно притерта к внутренней поверхности тонкостенного медного цилиндра, где расположены нагреватель и спаи шести медь-константановых термобатарея. Другие шесть спаев размещены на внутренней поверхности медного стакана с крышкой. Стакан помещали в адиабатическую оболочку – сосуд, наполненный водой и снабженный мешалкой и нагревателем. Измерение температуры калориметра за время опыта проводили платиновым термометром сопротивления с

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной Государственной научно-технической программы “Новые принципы и методы получения химических веществ и материалов” (проект Н02054).

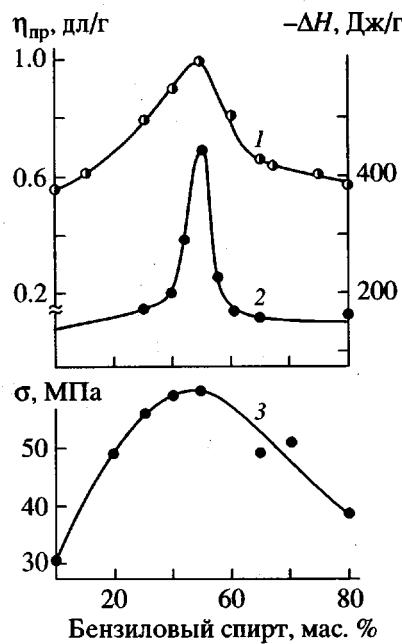


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости растворов ПФХ (1) и его энталпии растворения (2), а также разрывного напряжения при растяжении полимерных пленок на основе ПФХ (3) от состава смешанного растворителя. $T = 298$ К.

помощью цифрового вольтметра постоянного тока.

В каждом опыте находили энергетический эквивалент калориметра, для чего использовали стандартную схему измерения работы электрического тока. Время определяли с точностью 0.1 с, что составляло менее 0.02% от периода пропускания тока. Падение напряжения находили с погрешностью 0.05%. Ошибка определения массы вещества была менее 0.01%. Изменение температуры калориметрической ампулы измеряли с погрешностью 0.002 К или около 0.2%. Для оценки случайной ошибки калориметрического опыта определяли энталпию растворения KCl (квалификация ос. ч.) в воде при 298.15 К (0.278 моля в 1000 мл воды). Среднее значение из одиннадцати опытов составило 17.49 ± 0.10 кДж/моль (соответствующее литературное значение равно 17.58 ± 0.34 кДж/моль [4]).

Вязкость растворов полимеров определяли на вискозиметре Уббелоде. Разрывное напряжение при растяжении оценивали на разрывной машине марки РМИ-2. Ошибка в измерении составляла около 5%.

Диэлектрические потери ($\operatorname{tg} \delta$) в полимерах ПФХ, ПК и их смесях измеряли на приборе ТСДР (термоскансирующий спектрометр дипольной релаксации) при частоте 1 кГц и скорости нагрева-

ния 1 град/мин от 295 до 573 К. Образцы для исследования готовили отливом пленок из растворов полимеров и их смесей 5%-ной концентрации в хлороформе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общим растворителем для изученных полимеров ПФХ и ПК является хлороформ. Добавление к растворам ПФХ в хлороформе полярного растворителя – бензилового спирта приводит к увеличению абсолютного значения энталпии растворения (рис. 1). Из рис. 1 видно, что зависимости приведенной вязкости растворов ПФХ и энталпии растворения от состава смешанного растворителя симметричны, и имеют экстремальный характер с максимумом при одинаковом составе смешанного растворителя (50 мас. % бензилового спирта и 50% хлороформа).

Этому же составу отвечает максимальная прочность на разрыв пленок ПФХ. Величина наблюдаемого эффекта – примерно двукратное увеличение прочности пленок полимера, полученных из смешанного растворителя по сравнению с пленками из растворов полимера в индивидуальных растворителях, – представляет, на наш взгляд, практический интерес.

Совокупность приведенных фактов позволяет предположить, что ответственным за наблюдаемый эффект является хорошо известное явление со растворимости. Во-первых, приведенная вязкость раствора полимера в смешанном растворителе выше по сравнению с растворами в индивидуальных растворителях, что характерно для явления со растворимости. Во-вторых, согласно теории последнего, $e_{12n} > e_{1n} + e_{2n}$, т.е. энергия “тройных” контактов мономерного звена полимера с двумя молекулами разных растворителей больше, чем энергия “двойных” контактов мономерных звеньев с молекулами каждого из растворителей [5]. Калориметрические данные рис. 1 полностью согласуются с этим допущением.

В свете приведенного объяснения наблюдаемое возрастание прочности пленок может быть связано с усилением межмолекулярного взаимодействия между более вытянутыми макромолекулами в пленках, сформированных из наиболее “хорошего” смешанного растворителя.

Перспективным приемом создания новых материалов с улучшенными свойствами является использование смесей полимеров.

Основным компонентом изученной смеси полимеров служил ПФХ, вторым – ПК. Общий растворитель для смеси полимеров – хлороформ.

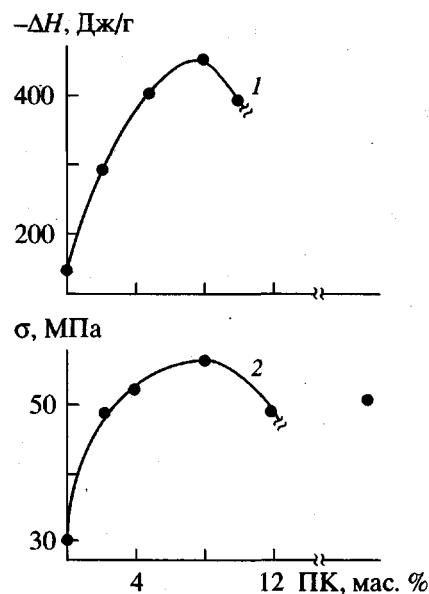


Рис. 2. Зависимость энталпии совместного растворения смеси полимеров ПФХ и ПК (1) и разрывного напряжения при растяжении полимерных пленок на основе смеси полимеров (2) от соотношения гомополимеров в смеси. Растворитель хлороформ, $T = 298$ К.

Из рис. 2 следует, что прочность на разрыв пленок для смеси ПФХ–ПК примерно вдвое превосходит прочность исходного ПФХ, при этом максимальная прочность наблюдается при содержании ПК, равном 8%. Пленки смесей ПФХ–ПК являются прозрачными (в тонком слое) в изученном интервале составов и мутными при содержании ПК более 12%. Известно, что разрывная прочность и прозрачность смесей относятся к тем свойствам, которые являются наиболее чувствительными к их однородности [6]. Поэтому эффект упрочнения ПФХ малыми добавками ПК можно было бы связать с достаточно высоким уровнем интерполимерного взаимодействия, о чем косвенно свидетельствуют данные по энталпиям совместного растворения полимеров. С этими результатами хорошо согласуются данные диэлектрической спектрометрии для смесей полимеров.

На рис. 3 приведены зависимости $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ от температуры для всех изученных композиций. Во всех случаях на кривых четко проявляются максимумы, соответствующие возможным α -переходам, что однозначно свидетельствует о наличии двух температур стеклования в смесях (таблица) и, следовательно, об их гетерогенности. С учетом этого обстоятельства и обсужденных выше факторов можно предположить, что наблюдаемый эффект упрочнения двухфазной смеси связан с образованием промежуточного переходного

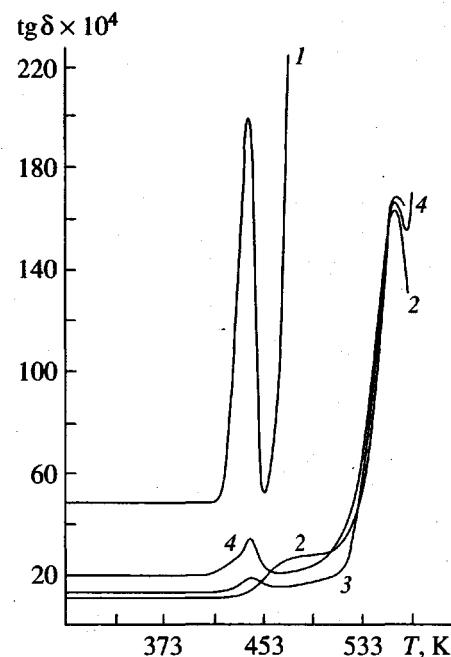


Рис. 3. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ диэлектрических потерь от температуры для гомополимеров ПК (1), ПФХ (2) и их смесей, содержащих 5 (3) и 8 мас. % ПК (4).

слоя, для которого характерно специфическое интерполимерное взаимодействие макромолекул. Известно, что при наличии такого взаимодействия температура стеклования смеси и ее компонентов может смещаться, а интенсивность вторичных релаксационных максимумов – уменьшаться [7–11]. В нашем случае наблюдается некоторое повышение температуры стеклования для ПК и вырождение максимумов, отвечающих β -переходам ПФХ и ПК (рис. 3). Таким образом, полученные данные свидетельствуют об увеличе-

нии температуры, соответствующей максимуму дипольных потерь T_{\max} , от состава смеси ПФХ–ПК

Состав смеси ПФХ–ПК, мас. %	Temperatura α -перехода, К	
	ПК	ПФХ
100 : 0	–	556
98 : 2	433	556
97 : 3	433	556
95 : 5	443	556
92 : 8	443	556
90 : 10	441	556
0 : 100	433	–

ний степени структурированности ПК в смеси за счет интерполимерного взаимодействия с матричным полимером ПФХ, что в конечном итоге приводит к увеличению прочности пленок на их основе.

Авторы выражают благодарность А.Л. Русанову и Н.М. Беломоиной (ИНЭОС РАН) за предоставленные образцы ПВХ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлин А.М., Коршак В.В., Кронгауз Е.С., Никитина Р.Л., Кофман Н.М. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 209. № 6. С. 1333.
2. Кронгауз Е.С. // Высокомолек. соед. 1984. Т. 26. № 2. С. 227.
3. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. М.: МГУ, 1964. Ч. 1.
4. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. М.: Наука, 1981. Вып. 10.4.2.
5. Cowie J.M.G., McCrindle J.T. // Eur. Polym. J. 1972. V. 8. P. 1325.
6. Полимерные смеси / Под ред. Поля Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981.
7. Fried J.R. Ph. D. Thesis. Univ. of Massachusetts, 1976.
8. Yee A.F. // Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. 1976. V. 17. № 1. P. 145.
9. Hichman J.J., Jkeda R.M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1973. V. 11. № 9. P. 1713.
10. Koleske J.V., Lundberg R.L. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1969. V. 7. № 5. P. 795.
11. Welinghoff S., Baer E. // Am. Chem. Soc., Liv. Org. Coatings Plast. Chem. Pap. 1976. V. 36. № 1. P. 140.

Modification of Poly(phenylquinoxaline) through Solution

T. E. Knyazeva*, N. V. Karyakin, S. A. Ryabov**, A. N. Sysoev***, and Yu. D. Semchikov****

*Research Institute of Chemistry, Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603600 Russia

**Lobachevskii State University,
pr. Gagarina 23/2, Nizhni Novgorod, 603600 Russia

***Nizhni Novgorod Research Physicotechnical Institute, Lobachevskii State University,
pr. Gagarina 23/3, Nizhni Novgorod, 603600 Russia

Abstract—It was established that the physical modification of poly(phenylquinoxaline) through solution can be achieved by optimizing the composition of a mixed solvent or by introducing small amounts of a second polymer, for example, polycarbonate. The latter method yields transparent films; however, as evidenced by dielectric spectrometry, the resulting composition is two-phase. On the basis of calorimetry and viscometry data, it is suggested that the enhanced strength of films made of modified poly(phenylquinoxaline) is explained by the cosolubility effect when the polymer is modified according to the first method, while in the second case, this phenomenon is attributed to appearance of interpolymer interactions.