

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-
 МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИФЕНИЛХИНОКСА-
 ЛИНОВ ЛИНЕЙНОГО И РАЗВЕТВЛЕННОГО СТРОЕНИЯ

В. В. КОРШАК, С. А. КРОЯН, С.-С. А. ПАВЛОВА, Г. И. ТИМОФЕЕВА,
 И. А. РОНОВА, Е. С. КРОНГАУЗ и А. П. ТРАВНИКОВА

Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва

Поступило 24 VIII 1979

Проведено сравнительное исследование молекулярно-массовых характеристик полифенилхиноксалинов линейного и разветвленного строения, полученных одностадийной низкотемпературной поликонденсацией 1,4-бис(фенилглиоксаль)бензола с 3,3',4,4'-тетраминодифениленоксида с добавкой различного количества ветвящего компонента (гексакетона).

Показано, что полидисперсность полимеров чувствительна даже к очень небольшим количествам ветвящего компонента. Наблюдается некоторое отклонение молекулярно-массовых характеристик от теоретических. Это объясняется незавершенностью реакции по группам, находящимся в реакционной смеси в меньшем количестве, а также возможной внутримолекулярной циклизацией, роль которой возрастает с увеличением доли ветвящего компонента.

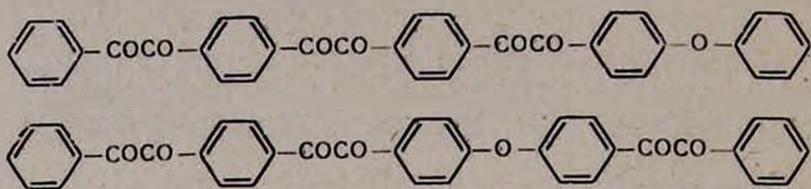
Рис. 4, табл. 2, библиографические ссылки 14.

В литературе имеются многочисленные данные по исследованию свойств полимеров, имеющих разветвленное строение. Однако существующие в литературе экспериментальные данные относятся чаще всего к оценке критической точки гелеобразования [1—5]. Замеченные при этом несовпадения с теоретической точкой гелеобразования объясняют влиянием внутримолекулярной циклизации или тем, что по тем или иным причинам топология разветвленной макромолекулы формируется в условиях синтеза, отличающихся от тех, которые лежат в основе теории образования разветвленных макромолекул из полифункциональных компонентов при поликонденсации.

Целью настоящей работы является изучение молекулярно-массового распределения разветвленных полифенилхиноксалинов с относительно малым количеством центров ветвления, а также его сравнение с молекулярно-массовым распределением полифенилхиноксалинов линейного строения.

В качестве объектов исследования были выбраны полифенилхиноксалины линейного (ПФХ-1) и разветвленного строения (ПФХ-2-5), по-

лученные одностадийной низкотемпературной поликонденсацией. При синтезе линейного образца исходными компонентами служили 1,4-бис-(фенилглиоксалилбензол) и 3,3',4,4'-тетраминодифениленоксид. Для получения ПФХ-ов разветвленного строения в реакционную смесь в качестве ветвящего трифункционального компонента вводился гексакетон, состоящий из изомеров следующего строения:



Синтез полимеров проводили в растворе (концентрация раствора 0,365 моль/л) в среде хлороформа с добавкой 11 об. % метанола по методике [6] при эквимольном соотношении бифункциональных компонентов. Для получения разветвленных образцов в эквимольную смесь бифункциональных компонентов вводилось различное количество трифункционального компонента (γ). Значения γ для ПФХ-2-5 приведены в табл. 1. Таким образом, мольные соотношения компонентов

A

$$A-A : B-B : A-A = 1 : 1 : \gamma.$$

При этом предельная степень завершенности реакции по группам $A-P_A = \frac{2}{2 + 3\gamma}$, а по группам $B-P_B = 1$.

Компоненты реакции тщательно перетирались, чтобы свести до минимума неомогенность реакционной смеси в начале реакции. Отсутствие геля в продукте реакции служило критерием того, что синтез проведен в условиях, близких к гомогенным.

Полимеры из реакционной массы выделяли без переосаждения простым испарением растворителей и сушили до постоянного веса. Выход полимера во всех случаях количественный.

Образцы расфракционированы методом распределения между двумя жидкими фазами в системе фенол : ТХЭ : гелтан (1 : 1). Для всех образцов проведены два параллельных фракционирования на 10—15 фракций.

После выделения каждой фракции проводили испарение маточников с последующим переосаждением остатка в большом количестве осадителя. Для подавляющего большинства фракций осадки в маточных растворах отсутствовали. Для некоторых, особенно низкомолекулярных фракций, вес осадка прибавляли к весу фракции. Потери при фракционировании составили 1—3%. Для фракций и нефракционированных образцов измерены вязкости в N-метилпирролидоне и хлороформе при $25 \pm 0,05^\circ$, в модифицированном вискозиметре Убеллоде с «висячим» уровнем. Измерения проводили для 4—5 концентраций в диапазоне 0,2—2,0 г/дл. Двойной графической экстраполяцией на бесконечное раз-

Таблица 1

Молекулярно-массовые характеристики линейного и разветвленных полифенилхиноксалинов

Шифр полимера	τ , моль	$[\eta] bN$ —МП, дЛ/г измерен.	$[\eta] bN$ —МП, дЛ/г из кривой ММР	\bar{V} , см ³ /г	\bar{X}_n		\bar{X}_w			\bar{X}_w/\bar{X}_n эксперим.	\bar{X}_w/\bar{X}_n расчети.
					из кривой ММР	по Штокмееру [2]	измерен. (седимент)	из кривой ММР	по Штокмееру [2]		
ПФХ-1	0,0	0,58	0,60	0,726	130	—	200	208	—	1,6	—
ПФХ-2	0,0067	0,51	0,52	0,716	164	301	305	314	$40,2 \cdot 10^3$	1,91	3,02
ПФХ-3	0,01	0,42	0,41	0,712	134	301	278	285	$20,0 \cdot 10^3$	2,13	3,24
ПФХ-4	0,02	0,35	0,37	0,703	109	101	244	241	$4,1 \cdot 10^3$	2,21	4,30
ПФХ-5	0,04	0,30	0,27	0,693	$\frac{*59}{59}$	51	122	114,0	$1,22 \cdot 10^3$	1,94	3,91

* Цифра в знаменателе — экспериментальное значение \bar{X}_n , найденное эбуллиоскопией.

бавление $\frac{\tau_{уд}}{C}$ и $\frac{\ln \tau_{отн.}}{C}$ находили характеристическую вязкость $[\eta]$. Для фракций и нефракционированных образцов полимеров определены молекулярные массы из седиментационных данных методом неуставившегося равновесия [7].

Исследования проведены на ультрацентрифуге 3170Б (фирма МОМ, Венгрия) в N-МП при $25 \pm 0,1^\circ$. Кажущиеся молекулярные массы

($M_w^{ каж.}$), найденные для 4–5 концентраций, экстраполированы на бесконечное разбавление для нахождения истинной молекулярной массы. Все расчеты и экстраполяции проводили на ЭВМ с учетом поправок на секториальное разбавление и гидродинамическое сжатие [9].

Удельный парциальный объем \bar{V} и плотность растворителя ρ_0 , необходимые для расчета M_w , определены пикнометрически. Плотность N-МП при 25° равна $1,032 \text{ г/см}^3$. Значения \bar{V} для линейных и разветвленных полифенилхиноксалинов приведены в табл. 1. Для образца ПФХ-5 была измерена среднечисловая молекулярная масса \bar{M}_n методом эбуллиоскопии (табл. 1).

По данным фракционирования и по измеренным молекулярным массам построены кривые молекулярно-массового распределения (рис. 1). Интегральные кривые ММР построены по методу Шульца [9],

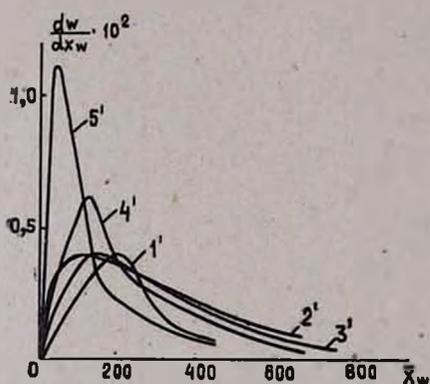
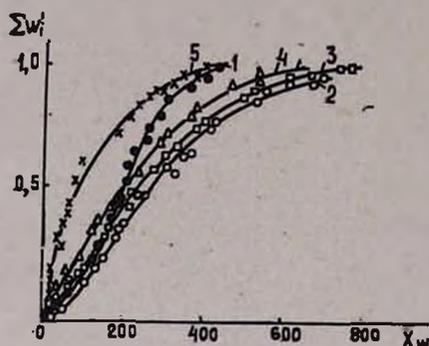


Рис. 1. Интегральные и дифференциальные кривые ММР для линейного (1, 1') и разветвленных (2–5) и (2'–5') полифенилхиноксалинов.

дифференциальные — методом числового дифференцирования интегральной кривой [10].

Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, кривые ММР линейного и разветвленных полифенилхиноксалинов унимодальны, и наблюдается хорошее совпадение экспериментально измеренных и рассчитанных из кривых ММР значений $[\eta]$ и $\bar{X}_w = \bar{M}_w/M_0$ (табл. 1), где M_0 — молекулярная масса повторяющегося звена, рассчитанная по уравнению

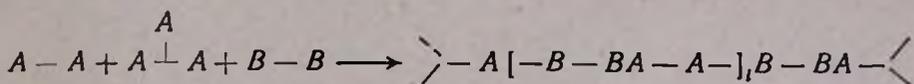
$$M_0 = \frac{M_A + M_B}{2}$$

где

$$M_A = \frac{\sum_i M_i f_i N_{A_i}}{\sum_i f_i N_{A_i}}; \quad M_B = \frac{\sum_j M_j g_j N_{B_j}}{\sum_j g_j N_{B_j}}$$

Это означает, что при фракционировании существенных потерь не было. Ранее нами было показано, что фракционирование полифенилхиноксалинов линейного строения из более разбавленных растворов обеспечивает хорошую селективность как в низко-, так и в высокомолекулярной области. Это позволяет с достаточной точностью определить среднечисловую молекулярную массу.

Реакция образования разветвленных полифенилхиноксалинов относится к процессу трехмерной поликонденсации, протекающей по схеме



Теория таких процессов разработана в работах Флори и Штокмеера [1, 2]. В ее основе лежат предположения о равной реакционной способности всех функциональных групп и отсутствии внутримолекулярного циклообразования. Если вероятность того, что прореагировала группа A , есть P_A , а группа $B - P_B$, то выражение для средневесовой молекулярной массы по Штокмееру [2] можно привести к виду (при условии $N_A = N_B$)

$$X_w = 1 + \frac{P_B \cdot P_A [P_A (f_e - 1) + P_B (g_e - 1) + 2]}{[1 - P_A P_B (f_e - 1)(g_e - 1)] (P_B K_1 + P_A K_2)}$$

$$K_1 = \frac{\sum_i N_{A_i}}{\sum_i f_i N_{A_i}}; \quad K_2 = \frac{\sum_j N_{B_j}}{\sum_j g_j N_{B_j}}$$

где X_w — среднее на макромолекулу, суммарное число звеньев A, B ,

$A \overset{A}{\perp} A$; $f_e = \frac{(\sum_i f_i^2 N_{A_i})}{(\sum_i f_i N_{A_i})}$ и $g_e = \frac{(\sum_j g_j^2 N_{B_j})}{(\sum_j g_j N_{B_j})}$ эффективные функцио-

нальности компонента A и компонента B с функциональностями 2 и 3; N_{A_i} — стехиометрическое количество компонента A с функциональностями 2 и 3; N_{B_j} — компонента B с функциональностью 2. Для расчета среднечислового коэффициента полимеризации \bar{X}_n мы поль-

зовались известным соотношением $\bar{X}_n = \frac{1}{1 - P_B \frac{2}{2 + \gamma}}$.

Поскольку компонент B представлен в меньшем количестве, то при полной завершенности реакции $P_B = 1$. В этом случае \bar{X}_w , вычисленные по Штокмееру, оказались на два порядка выше измеренных (табл. 1).

Исследованные нами полифенилхиноксалины содержат малые количества ветвящего компонента и для них полная степень завершенности реакции ($P_B = 1$) кинетически недостижима, как и при получении линейных полимеров. Поэтому можно предположить, что в нашем

случае реакция не пошла до конца и $P_B < 1$, а $P_A < \frac{N_B q_1}{\sum_j N_{A_j} f_j}$.

Нами были найдены истинные значения P_B .

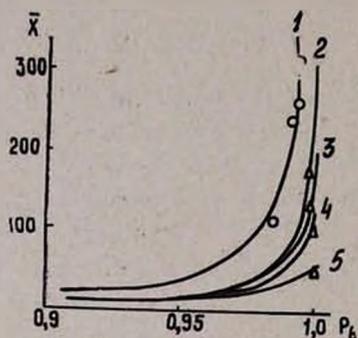


Рис 2. Зависимость средневесового (1) и среднечислового (2) коэффициентов полимеризации от степени завершенности реакции P_B для полимеров с различными γ .

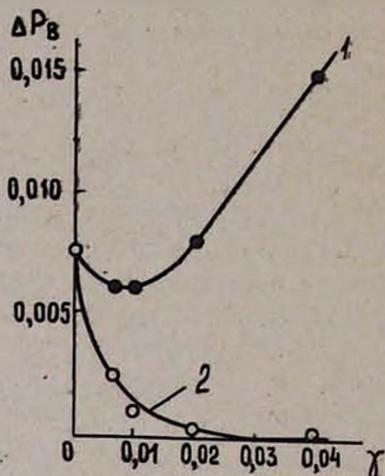
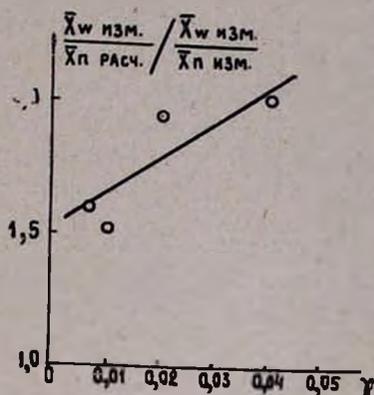


Рис 3. Зависимость степени недозавершенности реакции ΔP_B по \bar{X}_w (1) и \bar{X}_n (2) от доли ветвящего компонента.

С этой целью для полимеров с различными γ были построены зависимости $\bar{X}_w(P_B)$ и $\bar{X}_n(P_B)$ и по графику (рис. 3) найдены значения P_B , соответствующие экспериментальным значениям \bar{X}_w и \bar{X}_n (рис. 2), которые оказались ниже предельных значений P_B . На рис. 3 приведена зависимость ΔP_B , найденная по \bar{X}_w эксп. и \bar{X}_n эксп., от γ . Как видно из рис. 3, эта зависимость антибатна, что отражается и на зависимости коэффициента полидисперсности от γ (разница между экспериментальными и теоретическим коэффициентом полидисперсности увеличивается с ростом γ) (рис. 4). Это означает, что с ростом доли ветвящего компонента возрастает разница в топологии разветвленной макромолекулы.

Полученные данные можно объяснить тремя причинами. Причиной, объясняющей как «недозавершенность» реакции, так и одновременное сужение ММР, может быть внутримолекулярная циклизация, роль которой, естественно, должна возрастать с увеличением γ . С увеличением доли ветвящего компонента γ возрастает плотность клубка и соответственно вероятность внутримолекулярных контактов, что, в свою очередь, приводит к возрастанию роли внутримолекулярной циклизации. В литературе такое объяснение является наиболее общепринятым при анализе аналогичных отклонений [13, 14].

Рис. 4. Зависимость $\frac{\bar{X}_w \text{ изм.}}{\bar{X}_n \text{ расч.}} \cdot \frac{\bar{X}_w \text{ изм.}}{\bar{X}_n \text{ изм.}}$ от γ для разветвленных полифенилхиноксалинов.



Однако могут быть и другие причины, например, меньшая реакционная способность III функциональной группы трехфункционального компонента, т. е. какая-то часть трифункционального компонента ведет себя как бифункциональный, например, из-за стерических препятствий. Наконец, может быть нарушена статистика образования макромолекул, т. е. распределение по длинам ветвей отличается от того, которое лежит в основе теории разветвленных макромолекул, в силу негомогенности исходных условий синтеза.

Теоретические рассуждения процесса трехмерной поликонденсации исходят из того предположения, что в этих же условиях синтеза формируется полимер линейного строения с наиболее вероятным распределением [1]. В случае полифенилхиноксалинов (табл. 1) линейный образец (ПФХ-1), синтезированный в одинаковых условиях с разветвленными, имеет узкое ММР ($\frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = 1,6$). Причины сужения распределения линейного ПФХ будут рассмотрены в отдельной работе. Здесь важно подчеркнуть, что полидисперсность разветвленных образцов формируется в тех же самых условиях, в которых для линейного сформировалось узкое распределение. Поэтому увеличение степени полидисперсности от 1,6 до 2,2 следует рассматривать как результат процесса трехмерной поликонденсации. Очень важно отметить, что даже такие малые количества трифункционального компонента, как 1 моль на 150 молей бифункционального, заметно сказывается на полидисперсности

полифенилхиноксалинов. Значит, полидисперсность чувствительна даже к небольшим количествам ветвящего компонента.

Таблица 2

Значения степеней завершенности реакций для линейного и разветвленных полифенилхиноксалинов

Шифр полимера	\bar{X}_w	\bar{X}_n	P_A		$P_B(X_w)$ эксп.	$\Delta P_B = 1 - P_B(\bar{X}_w)$ эксп.	$P_B(X_n)$ эксп.	$\Delta P_B = 1 - P_B(\bar{X}_n)$ эксп.
	эксп.	эксп.	Флорн	эксп.				
ПФХ-1	208	130	1,0	0,9923	0,9923	0,0077	0,9923	0,0077
ПФХ-2	314	164	0,9901	0,9873	0,9940	0,0060	0,9975	0,0025
ПФХ-3	285	134	0,9852	0,9827	0,9940	0,0060	0,9990	0,0010
ПФХ-4	241	109	0,9709	0,9716	0,9920	0,0080	1,0	0
ПФХ-5	114	59	0,9434	0,9458	0,9850	0,0150	1,0	0

Таким образом, проведенные исследования показали, что макромолекула полифенилхиноксалина формируется в условиях, отличных от тех, которые лежат в основе теории разветвленных полимеров.

ԳԾԱՅԻՆ ԵՎ ՃՅՈՒՂԱՎՈՐ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔ ՈՒՆՆՑՈՂ ՊՈԼԻՖԵՆԻԼՔԻՆՈՔՍԱԼԻՆՆԵՐԻ ՄԱՍՍ-ՄՈԼԵԿՈԼԱՅԻՆ ԲՆՈՒԹԱԳՐԵՐԻ ՀԱՄԵՄԱՏԱԿԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

Վ. Վ. ԿՈՐՇԱԿ, Ս. Ա. ԿՐՈՅԱՆ, Ս.-Ս. Ա. ՊԱՎԼՈՎԱ, Գ. Ի. ՏԻՄՈՅՅԵՎԱ,
Ի. Ա. ՌՈՆՈՎԱ, Ե. Ս. ԿՐՈՆԳԱՌԻՋ և Ա. Պ. ՏՐԱՎՆԻԿՈՎԱ

Անցկացված է 1,4-բիս-ֆենիլզիտրոքսալիլբինդուլի, 3,3',4,4'-տետրամինո-դիֆենիլին օքսիդի և տարբեր քանակի ճյուղավորող կոմպոնենտի (հեքսակետոնի) միափուլ, ցածրջերմաստիճանային պոլիկոնդենսացիայի մեթոդով յտացված գծային և ճյուղավոր կառուցվածք ունեցող պոլիֆինիլբինոքսալիլինների մասս-մոլեկուլային բնութագրերի համեմատական հետազոտում:

Ցույց է տրված, որ պոլիմերների պոլիդիսպերսությունը զգալուն է ճյուղավորող կոմպոնենտի անգամ շատ փոքր քանակությունների նկատմամբ:

Դիտվում են նրանց մասս-մոլեկուլային բնութագրերի որոշ շեղումներ տեսականից: Դա բացատրվում է ռեակցիայի անավարտելիությամբ այն խմբերով, որոնք ռեակցիոն խառնուրդում գտնվում են ավելի փոքր քանակություններով, ինչպես նաև հնարավոր միջմոլեկուլային ցիկլիզացիայով, որի դերը աճում է ճյուղավորող կոմպոնենտի քանակի ավելացման հետ միաժամանակ:

A COMPARATIVE STUDY OF MASS-MOLECULAR CHARACTERISTICS OF LINEAR AND BRANCHED POLYPHENYLQUINOXALINES

V. V. KORSHAK, S. A. KROYAN, S.-S. A. PAVLOVA, G. I. TIMOFEEVA,
I. A. RONOVA, Ye. S. KRONGAUZ and A. P. TRAVNIKOVA

A comparative study of mass-molecular characteristics of linear and branched polyphenylquinoxalines synthesised by a method of one-stage low-temperature polycondensation of 1,4-*bis*-phenylglyoxalylbenzene with 3,3',4,4'-tetraminodiphenyleneoxide has been carried out with the addition of various amounts of the branched component (hexaketone).

It has been shown that the polymer polydispersion is sensitive to minute amounts of the branched component.

Some deviations of mass-molecular characteristics from theory have been observed. This may be explained by the reaction incompleteness of such groups which are found in less amounts in the reaction mixture, and also by a possible intermolecular cyclization whose role increases with the increase in the amount of the branched component.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. J. Flory, G. Reinsh, Principles of polymer chemistry, 361, N. Y., 1953.
2. W. H. Stockmayer, J. Polym. Sci., 9, 69 (1952); J. Polym. Sci., 11, 424 (1953).
3. C. D. Thurmond, B. H. Zimm, J. Polym. Sci., 8, 477 (1952).
4. R. W. Kilb, J. Phys. Chem., 62, 969 (1958).
5. R. F. T. Stepto, Faraday Disc. Chem. Soc., 57, 69 (1974).
6. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, О. Я. Нейланд, Я. Н. Скуя, Высокомолекул. соед., А16, 1770 (1974).
7. W. J. Archibald, J. Appl. Phys., 18, 362 (1947).
8. И. К. Некрасов, Высокомолекул. соед., А17, 439 (1975).
9. G. V. Schulz, A. Dillinger, Z. Phys. Chem., В43, 47 (1939).
10. M. Teichgräber, Faserforsch. und Textiltech., 19, 249 (1968).
11. G. Reinsh, C. Rafler, G. Timofeeva, Angew. Macromolekul. Chemie, 7, 110 (1969).
12. Г. И. Тимофеева, С. А. Кроян, И. А. РONOVA, С.-С. А. Павлова, Е. С. Кронгауз, А. П. Травникова, В. В. Коршак, Высокомолекул. соед., А21, 60 (1979).
13. В. И. Иржак, А. Н. Кузуб, Н. С. Ениколопан, ДАН СССР, 201, 1382 (1971).
14. В. И. Иржак, И. Я. Ерухимович, В. Г. Ростиаивили, Высокомолекул. соед., Б18, 486. (1976).