

оксазолы), в которых более вероятно сопряжение между звеньями, чем в полициромеллитимидах, окрашены менее глубоко, чем последние. Хотя окраска полиимидов зависит также от чистоты исходных веществ, особенно диаминов, и от условий термообработки, основным фактором, определяющим окраску, является донорно-акцепторное взаимодействие между макромолекулами. Однако для окончательного подтверждения этого предположения необходимо спектроскопическое изучение КПЗ модельных соединений (пиromеллитимида и др.) и сравнение с соответствующими данными для полимеров.

Выводы

Методом электронной спектроскопии показано, что ароматические полиимиды, содержащие электронодонорные остатки диаминов $-C_6H_4-X-$ ($X=NH, NCH_3, NC_6H_5, O, S, CH_2$), образуют комплексы с переносом заряда с низкомолекулярными акцепторами электронов. На основании полученных данных высказано предположение о том, что окраска самих полиимидов обуздана образованию КПЗ между электроноакцепторными имидными фрагментами и электронодонорными остатками диаминов.

Научно-исследовательский физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
31 VIII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Organic Semiconducting Polymers, Ed. J. E. Katon, M. Dekker Inc., N. Y., 1968.
2. M. M. Labes, J. Polymer Sci., C17, 95, 1967.
3. T. Sulzberg, R. J. Cotter, Macromolecules, 2, 146, 1969.
4. G. M. Bowler, L. W. Frost, J. Polymer Sci., A1, 3135, 1963.
5. C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramato, C. E. Berg, W. M. Edwards, K. L. Oliver, J. Polymer Sci., A3, 1373, 1965.
6. M. Takei, A. Hiroshi, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 271, 1968.
7. M. Slifkin, Nature, 195, 693, 1962; 198, 1301, 1963.
8. M. Chondhury, J. Phys. Chem., 66, 353, 1962.
9. Б. Р. Бриксон, Я. Ф. Фрейманис, Высокомолек. соед., А12, 69, 1970.

УДК 541.64:539.107

О СКЛАДЫВАНИИ МАКРОМОЛЕКУЛ В БЛОЧНЫХ ПОЛИМЕРАХ

**В. П. Привалко, Ю. В. Пасечник, Л. И. Безрук,
Ю. С. Липатов**

В настоящее время существует два различных мнения о структуре блочных аморфных полимеров. Согласно представлениям, развиваемым школой Каргина [1—3], в аморфных полимерах должна существовать ярко выраженная ближняя упорядоченность, обусловленная требованиями оптимальной упаковки цепных молекул. Предполагается [1—3], что значительная часть объема полимера образует «пачки», представляющие собой участки параллельной ориентации сегментов соседних макромолекул. В работах Флори с сотр. [4—6] приводятся доводы в пользу предположения о том, что полимерные цепи в блочной аморфной фазе находятся в «невозмущенном» состоянии, т. е. обладают конформационными характеристиками изолированной цепи в идеальном растворителе. Имеются экспериментальные данные, подтверждающие обе указанные точки зрения [7—9], однако, как показал Робертсон [10], они не исключают друг друга, если допустить, что макромолекулы полимеров в аморфном состоянии находятся в складчатой конформации. В данной работе сделана по-

пытка развить представления Робертсона применительно к некоторым свойствам полимеров в блоке.

Обоснование гипотезы о складывании макромолекул в блочных аморфных полимерах. В настоящее время представление о кристаллизации полимеров по механизму складывания цепей является общепринятым [11]. В то же время в последние годы были получены экспериментальные результаты, свидетельствующие о возможности складывания макромолекул и в аморфном состоянии полимера. Например, в результате исследования магнитной восприимчивости в *n*-парафинах и различных полиэтиленовых фракциях было обнаружено [12], что резкое возрастание значений удельной восприимчивости, сопровождающее переход из вытянутой в складчатую конформацию в образцах, закристаллизованных из расплава, проявляется также и в расплаве. Далее, при исследовании кинетики кристаллизации некоторых полимеров рентгенографическим методом наблюдали появление малоуглового рефлекса на меридиане, в то время как кристаллические рефлексы на широкоугловой рентгенограмме полностью отсутствовали [13]. Наконец, электронно-микроскопические исследования морфологии полиэтилентерефталата в стеклообразном аморфном состоянии выявили существование сферических структур, в которых макромолекулы, по мнению авторов [14], находятся в нерегулярно сложенных конформациях («паракристаллическом» состоянии). Это дает основание считать складывание цепей в расплавах полимеров вполне вероятным и, таким образом, показывает, что аморфное состояние полимеров, в отличие от низкомолекулярных жидкостей, не может считаться «бессструктурным».

Представляло интерес выявить связь между размерами складчатых образований в расплаве полимера и его молекулярными характеристиками. Предположим, что выше температуры плавления полимера макромолекулы находятся в невозмущенном состоянии [4–6]. Тогда среднеквадратичное расстояние между концами изолированной цепи в расплаве может быть выражено формулой

$$\langle h^2 \rangle = N \cdot b^2 \sigma^2 \text{ при } N \geq 10^3, \quad (1)$$

где N — число связей главной цепи, b — длина единичной связи, σ — стерический фактор, отражающий заторможенность внутреннего вращения в реальной цепи по сравнению с модельной цепью, обладающей свободным внутренним вращением. В рамках гипотезы о складывании цепей в аморфном состоянии [10] среднее расстояние между концами цепи приблизительно равно (рис. 1)

$$\langle h \rangle = n \cdot a, \quad (2)$$

где a — «толщина» цепи *, $(n - 1)$ — число складок при данной высоте складывания $\langle l \rangle$. Сравнивая выражения (1) и (2), получаем

$$A \cdot n \cdot a = N^{1/2} b \cdot \sigma, \quad (3)$$

где A — некоторая безразмерная константа. Поскольку длина полностью вытянутой цепи $L \approx n\langle l \rangle = Nb'$ (где $b' = a \cdot b$ — кристаллографический период идентичности в расчете на единичную связь, $\alpha < 1$ — константа), можно записать окончательное выражение для периода складывания $\langle l \rangle$ складчатого образования в изотропном расплаве полимера

$$\langle l \rangle = \text{const} \cdot N^{1/2} a / \sigma \quad (4)$$

Полученное выражение может быть справедливым только когда складчатые структуры в расплаве проявляют свойства невозмущенных статистических клубков. Физически такую ситуацию можно представить следующим образом. Совершенно очевидно, что в результате теплового

* Приближенно определяется как $a^2 = S$, где S — площадь поперечного сечения цепи в кристалле.

движения длина и расположение областей ближнего порядка* в расплаве полимера будут зависеть от температуры и времени наблюдения. Другими словами, складчатые образования в аморфных полимерах могут рассматриваться как гигантские «гетерофазные флуктуации» [15], стабильность которых, однако, намного выше, чем в случае низкомолекулярных жидкостей. Следовательно, мгновенная картина структуры расплава будет соответствовать реализации лишь одной из множества

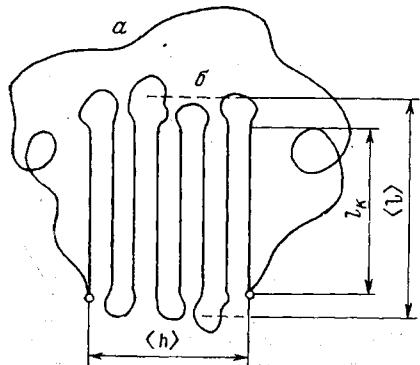


Рис. 1

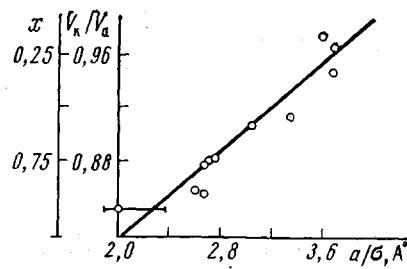


Рис. 2

Рис. 1. Схематическое изображение макромолекулы полимера в неупорядоченной (а) и складчатой конформации (б)

Рис. 2. Зависимость отношения V_k / V_a и степени кристалличности x от характеристического параметра цепи a / σ

возможных складчатых конформаций цепи. С другой стороны, при больших значениях времени наблюдения, например при измерении равновесного модуля упругости в сетчатых полимерах [16], происходит усреднение во времени различных конформаций макромолекулы, которая ведет себя подобно невозмущенному гауссовому клубку. Эти упрощенные представления качественно согласуются с результатами недавней работы Шольца и Штокмайера [17], которые показали, что мгновенная форма статистического клубка является в высокой степени асимметричной, тогда как при длительном наблюдении клубок проявляет сферическую симметрию.

Влияние молекулярного строения полимера на его свойства в блоке. Как видно из рис. 1, величина $\langle l \rangle$ может считаться мерой локальной сегментальной упорядоченности в расплаве полимера. Поскольку степень остаточной упорядоченности в расплаве пропорциональна отношению мольных объемов полимера в кристаллическом и аморфном состояниях V_k / V_a [10], следует ожидать существования корреляции между отношением V_k / V_a и характеристическим параметром полимера a / σ , входящим в выражение (4). На рис. 2 показана зависимость отношения V_k / V_a ($V_k = v_k M$, $V_a = v_a M$, M — молекулярный вес повторяющегося звена цепи, v_k и v_a — удельные объемы полимера в кристаллическом и аморфном состоянии соответственно при 20°) от параметра a / σ , построенная по данным, приведенным в таблице. Как видно из рис. 2, экспериментальные точки удовлетворительно описываются линейной зависимостью

$$V_k / V_a = B(1 + c \cdot a / \sigma), \quad (5)$$

где $B = 0,655$ и $c = 0,127 \text{ \AA}^{-1}$. Можно показать, что коэффициент B в уравнении (5) обладает вполне определенным физическим смыслом. Во-первых, как показал Робертсон [10], отношение V_k / V_a равно 0,652 в случае полного отсутствия корреляции во взаимном расположении соседних

* В данной работе областями ближнего порядка («пачками») считаются участки параллельной ориентации сегментов в складчатом образовании.

полимерных сегментов, т. е. при полном отсутствии ближнего порядка, Эта величина совпадает со значением коэффициента B в приведенном выше уравнении. Отсюда следует, что для всех полимеров отношение V_k / V_a должно быть, согласно уравнению (5), всегда больше, чем 0,655, поскольку всегда $(a/\sigma) > 1$. Иначе говоря, степень ближней упорядоченности в аморфных полимерах намного выше, чем в соответствующих низкомолекулярных жидкостях, что согласуется с представлениями Каргина [1–3].

Значения v_k , v_a , a и σ для некоторых полимеров [20, 21]

Полимер	v_k	v_a	$a, \text{ \AA}$	σ	$V_0, \text{ см}^3/\text{моль}$	K_k , рассчитанный по	
	$\text{см}^3/\text{г}$					V_0	a/σ
Полиэтилен	1,0	1,169	4,25	1,63	20,6	0,735	0,750
Политетрафторэтилен	0,418	—	5,54	3,3*	17,2	0,825	0,825
Полипропилен	1,068	1,170	6,0	1,87	31,1	0,695	0,700
Полибутен-1 (форма II)	1,129	1,163	7,45	1,82	41,4	0,655	0,658
Полихлортифтотрэтилен	0,457	0,519	5,6	2,03	39,9	0,750	0,745
Полистирол	0,900	0,949	8,4	2,3	66,0	0,705	0,685
Полиметилметакрилат	0,814	0,840	7,95	2,14	58,5	0,720	0,680
Полизопрен-1,4-цис	1,0	1,105	5,3	1,67	38,8	0,719	0,715
Полибутадиен-1,4-цис	0,999	1,105	4,7	1,75**	49,3	0,726	0,745
Полизабутилен	1,068	1,093	6,45	1,8	41,6	0,695	0,688
Полиамид-66	0,82	0,935	4,45	1,63	139,2	0,752	0,745
Полизиленгликольадипинат	0,745	0,830	4,45	1,68***	95,5	0,746	0,750
Политетраметиленоксид	0,894	1,02	4,45	1,68***	46,9	0,730	0,750
Полипропиленоксид	0,908	1,0	4,95	1,62***	35,2	0,670	0,720
Полиметиленоксид	0,670	0,800	4,46	1,8****	16,1	0,802	0,805
Полиэтиленоксид	0,752	0,885	4,35	1,63***	26,4	0,796	0,758

* [23], ** [24], *** [27], **** [26], ***** [27].

С другой стороны, можно заметить, что значение $B = 0,655$ весьма близко к средней величине коэффициента упаковки для аморфных полимеров $K_a = N_A V_0 / V_a \approx 0,68$ [18], где V_0 — собственный (ван-дер-ваальсов) объем повторяющегося звена полимера; N_A — число Авогадро. Предполагая, что коэффициент B в уравнении (5) действительно имеет физический смысл K_a , можно записать

$$V_k / V_a = K_a (1 + c \cdot a / \sigma) \quad (5a)$$

Разделив обе части уравнения (5a) на K_a , получим выражение для коэффициента упаковки полимеров в кристаллическом состоянии K_k

$$K_k = N_A V_0 / V_k = (1 + c \cdot a / \sigma)^{-1}, \quad (5b)$$

откуда

$$V_k / V_a = K_a / K_k \quad (5b)$$

Из уравнения (5b) следует важный вывод о том, что в отличие от K_a , который считается универсальной константой для аморфных полимеров [18], значение K_k закономерно изменяется в зависимости от характеристического параметра цепи a / σ . Значения K_k , рассчитанные по табулированным инкрементам V_0 [18] и по a / σ (уравнение (5b)), также приведены в таблице. Как видно из полученных данных, для большинства полимеров наблюдается совпадение между величинами K_k , полученными обоими методами. Отметим, что эти соотношения позволяют предсказывать значения удельного объема расплава при 20° для полимеров, у которых прямое измерение этой величины связано с экспериментальными трудностями. Например, подстановка в уравнения (5a) и (5b) значений

$a = 5,54 \text{ \AA}$, $\sigma = 3,3$ и $v_k = 0,418 \text{ см}^3/\text{г}$ для политетрафторэтилена (таблица) дает $v_a = 0,524 \text{ см}^3/\text{г}$, что хорошо согласуется с оценкой, проведенной другим методом [11].

Интересно отметить, что уравнения (5) – (5б) предсказывают, что отношение $V_k / V_a > 1$, если величина a / σ станет больше 4,15. Другими словами, при $a / \sigma > 4,15$ плотность полимера в аморфном состоянии будет превосходить его плотность в кристалле. Такой несколько неожиданный вывод, разумеется, требует экспериментальной проверки, однако имеются данные, по крайней мере, для одного полимера, поли-4-метилпентена-1, которые качественно согласуются с этим результатом. Для этого полимера $V_k / V_a = 1,03$ [19]. Подставляя это значение в уравнение (5), получаем $a / \sigma = 4,55$. Далее, используя экспериментальное значение $a \approx 9,3 \text{ \AA}$ [19], находим окончательно $\sigma \approx 2,1$. Это ожидаемое значение σ представляется вполне разумным для поли-4-метилпентена-1, исходя из общих представлений о зависимости σ от молекулярного строения полимера [20].

Как указывалось выше, в соответствии с уравнением (5б) плотность упаковки полимеров в кристаллическом состоянии должна закономерно понижаться с возрастанием характеристического параметра a/σ , достигая плотности упаковки в аморфном состоянии при $a/\sigma = 4,15$. Это означает, что полимер с $a/\sigma = 4,15$ по определению обладает нулевой степенью кристалличности, поскольку, согласно (5в), $V_k = V_a$. Таким образом, в принципе можно построить приближенную шкалу зависимости оптимальной (т. е. наиболее вероятной) объемной степени кристалличности x_v линейных полимеров от a/σ . Пусть нулевой кристалличностью обладает полимер, для которого $V_k/V_a = 1,0$. Далее предположим, что значение $x_v = 1,0$ соответствует полимеру с $V_k/V_a = 0,84^*$. Учитывая уравнения (5) – (5в), получаем следующие соотношения для расчета оптимальной степени кристалличности:

$$x_v = 6,25(1 - K_a/K_k) \quad (6а)$$

$$x_v = 2,18(1 - 0,24a/\sigma) \quad (6б)$$

Шкала кристалличности, полученная по уравнениям (6а) и (6б), показана на рис. 2. Полученные выражения отражают принципиальную трудность достижения высоких степеней кристалличности полимерами с громоздкими боковыми группами (например, полистирол, полиметилметакрилат и т. п.) даже при условии их высокой стереорегулярности. В рамках модели складывания макромолекул такое явление можно объяснить возрастанием доли некристаллизующихся участков цепи ($\langle l \rangle - l_k$), образующих области перегиба на рис. 1, т. е. понижением малоугловой рентгенографической степени кристалличности $x_p = l_k/\langle l \rangle$ [22] (l_k – высота кристаллического компонента общего периода складывания $\langle l \rangle$). Считая, что $x_v = x_p^{**}$, находим, что при $N = 10^4$ высота неупорядоченной части в кристаллите $(\langle l \rangle - l_k)/2$, например для полиэтилена и полистирола, обладающих значениями x_v , согласно уравнению (6б), равными 0,82 и 0,26, составляет для этих полимеров 23 и 135 \AA соответственно, т. е. число звеньев в областях перегибов равно 9 и 37. Аналогичные данные можно привести и для других полимеров.

Таким образом, на основании данных, полученных в этой работе, может быть сделан общий вывод о том, что реализация складывания цепей в блочных аморфных полимерах является вполне возможной.

* Значение для полиоксиметилена, который может быть получен со 100%-ной кристалличностью [21].

** Это равенство соответствует предположению о неизменности периода складывания $\langle l \rangle$ при кристаллизации из расплава.

Выводы

1. Приведены данные, подтверждающие возможность складывания макромолекул в блочных аморфных полимерах.

2. Получены эмпирические зависимости, связывающие значения коэффициента плотности упаковки полимера в кристаллическом состоянии и степени кристалличности с характеристическим параметром цепи a/σ .

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
2 IX 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.
2. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд-во МГУ, 1960.
3. В. А. Каргин, З. Я. Берестнева, В. Г. Калашникова, Успехи химии, 36, 203, 1967.
4. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
5. P. J. Flory, Statistical Mechanics of Chain Molecules, Wiley, 1969.
6. A. E. Tonelli, J. Chem. Phys., 53, 4339, 1970.
7. Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А11, 329, 1969.
8. W. H. Krigbaum, R. W. Godwin, J. Chem. Phys., 43, 4523, 1965.
9. F. Bueche, B. J. Kinzig, C. J. Coven, J. Polymer Sci., B3, 399, 1965.
10. R. E. Robertson, J. Phys. Chem., 69, 1575, 1965.
11. Ф. Джейл, Полимерные монокристаллы, изд-во «Химия», 1969.
12. F. J. Balta-Calleja, J. Polymer Sci., C16, 4311, 1969.
13. K. Katayama, T. Amano, K. Nakamura, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 226, 125, 1968.
14. G. S. Y. Yeh, P. H. Geil, J. Macromolec. Sci., B1, 235, 251, 1967.
15. С. Я. Френкель, Физический энциклопедический словарь, т. 4, 1965.
16. A. Ciferrini, C. A. J. Hoeve, P. J. Flory, J. Amer Chem. Soc., 83, 1015, 1961.
17. K. Solc, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 56, 2756, 1971.
18. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., А12, 494, 1970.
19. D. W. Van Krevelen, P. J. Hoflyzer, J. Appl. Polymer Sci., 13, 871, 1969.
20. M. Kurata, W. H. Stockmayer, Fortsch. Hochpol. Forsch., 3, 196, 1963.
21. G. Cagazzolo, N. Mammi, Industr. Plast. Mod., 19, 165, 1967.
22. Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 6, 2083, 1964.
23. T. W. Bates, W. H. Stockmayer, Macromolecules, 1, 17, 1968.
24. F. Danusso, G. Moraglio, G. Gianotti, J. Polymer Sci., 51, 475, 1961.
25. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., Б12, 102, 1970.
26. V. Kokle, F. W. Billmeyer, J. Polymer Sci., B3, 47, 1965.
27. W. H. Stockmayer, L.-L. Chan, J. Polymer Sci., 4, A-2, 437, 1966.

УДК 541.64:543.422

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ РОДАМИНА 6Ж С ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

**М. А. Камибников, И. М. Гулис, И. Г. Боровая,
Б. Н. Каськов**

Цель настоящей работы — рассмотрение возможных причин зависимости степени поляризации (P) красителя от концентрации полизелектролита в растворе.

В качестве объектов исследования использовали полиметакриловую кислоту (ПМАК) и родамин 6Ж(Р-6).