

С другой стороны, скорость олигомеризации ЭХГ может быть описана уравнением

$$w = \frac{dM}{dt} = -k_p[M][A] \quad (4)$$

($[A]$ — концентрация активных центров, k_p — константа скорости роста цепи). Комбинируя уравнения (2), (3) и (4), можно получить зависимость, характеризующую изменение концентрации активных центров во времени

$$[A] = \frac{k}{k_p c_0} \frac{\alpha}{at+1} \quad (5)$$

Из уравнения (5) следует, что концентрация активных центров не зависит от концентрации мономера. После преобразования уравнения (5) и дифференцирования получаем уравнение скорости гибели активных центров

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{k_p}{kc_0} [A]^2 \quad (6)$$

Из уравнения (6) видно, что реакция дезактивации растущих цепей имеет второй порядок по активным центрам, что представляется несколько неожиданным для реакции, протекающей по ионному механизму. Можно предположить, что второй порядок реакции по активным центрам имеет лишь формально-кинетический характер и не доказывает их гибель по бимолекулярному механизму.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
27 IX 1976

ЛИТЕРАТУРА

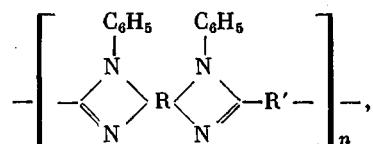
1. Катионная полимеризация, под ред. П. Плещ, «Мир», 1966, стр. 341.
2. Я. И. Эстрин, С. Г. Энтегис, Высокомолек. соед., A10, 2589, 1968.
3. Я. И. Эстрин, С. Г. Энтегис, Высокомолек. соед., A11, 1133, 1969.
4. Лабораторная техника в органической химии, под ред. Б. Кейла, «Мир», 1966, стр. 594.
5. Н. М. Геллер, В. А. Кропачев, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., 8, 450, 1966.

УДК 541(64+14):537

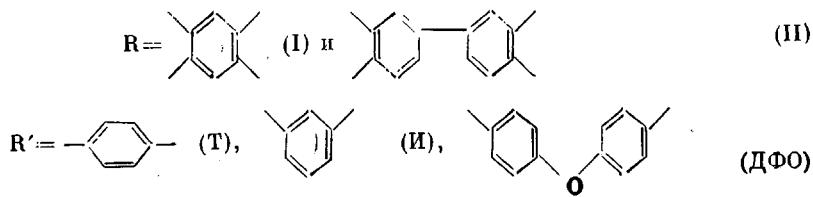
ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ФОТОПРОВОДИМОСТЬ И ПАРАМАГНЕТИЗМ ПОЛИ-(N-ФЕНИЛ)БЕНЗИМИДАЗОЛОВ

*В. С. Воищев, О. В. Колников, Б. В. Котов,
В. И. Берендейев, Н. Н. Вознесенская, А. Н. Праведников,
Б. Н. Сажин*

Исследование электрофизических свойств термостойких полигетероариленов посвящены работы [1—3]. В данной работе указанные свойства изучали на примере поли-(N-фенил)бензимидазолов (ПФБИ) следующей структуры:



где



Эти полимеры были ранее получены двухстадийным способом [4], они образуют прочные и гибкие пленки и, как и незамещенные полибензимидазолы, выделяются среди других полигетероариленов исключительной стойкостью к щелочному и кислотному гидролизу, высокой термостойкостью, хорошими адгезионными свойствами. Если изучению электрофи-

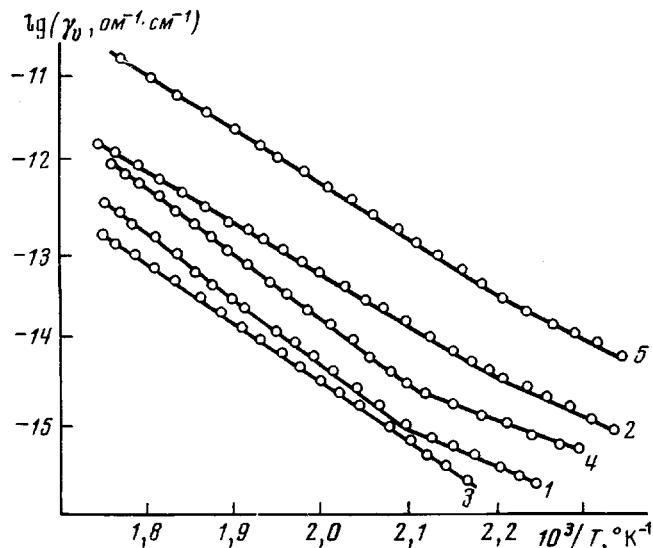


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности поли-(N-фенил) бензимидазолов: 1 — I-И; 2 — I-T; 3 — I-ДФО; 4 — II-И; 5 — II-T

зических свойств незамещенных полибензимидазолов посвящен ряд работ [5–7], то эти свойства ПФБИ совершенно не изучены. Замена атома Н в бензимидазольном цикле на фенильный остаток должна существенным образом изменить весь комплекс физических свойств полимеров, в том числе и электрические свойства, так как при этом исчезают водородные связи [8] и связанная с наличием протонов возможность ионной проводимости. Особый интерес представляет исследование роли сопряжения в полимерных цепях для процессов электропроводности и фотопроводимости. В ПФБИ могут быть реализованы как различные виды полисопряжения, так и полное отсутствие полисопряжения.

Для измерений использовали ПФБИ в виде пленок толщиной 18–20 мкм, полученные согласно [4], на них вакуумным напылением наносили серебряные электроды. Методики измерения электропроводности γ_0 , тангенса угла диэлектрических потерь $\tg \delta$, диэлектрической проницаемости ϵ' и определения концентрации парамагнитных центров $N_{\text{ПМЦ}}$ описаны в [1–3, 9]. Фотоэлектрические измерения проводили по методикам, описанным в [10].

На рис. 1 приведены температурные зависимости электропроводности ПФБИ, на которых в области 180–210° наблюдаются перегибы, указывающие на изменение энергии активации. Анализ температурных изменений диэлектрических характеристик этих полимеров (рис. 2) не позволяет

связать эти перегибы с какими-либо переходами, обязанными изменению характера теплового движения макромолекул, и наблюдавшиеся перегибы в зависимостях $\lg \gamma_v$, $1/T$ следует, по-видимому, объяснить изменением характера процесса проводимости. Температуры точек перегиба и энергии активации электропроводности при температурах ниже (E_{T-1}) и выше (E_{T-2}) точки перегиба приведены в табл. 1.

Низкотемпературная энергия активации E_{T-1} практически не зависит от химического строения полимерной цепи и много ниже E_{T-2} , которая существенно зависит от структуры элементарного звена полимера и является наименьшей для тех ПФБИ, в которых имеется возможность сопряжения в полимерной цепи (I-T, II-T). Сопоставление удвоенной величины термической энергии активации E_{T-2} с минимальной энергией фотонов, поглощаемых полимером $E_{\text{опт}}$, определенной путем экстраполяции длино-

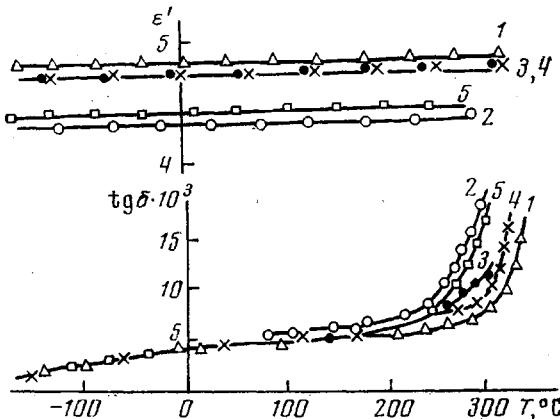


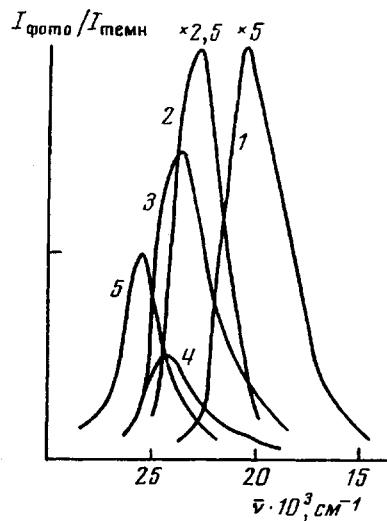
Рис. 2

Рис. 2. Температурные зависимости $\tan \delta$ и ϵ' для поли-(N-фенил)бензимидазолов на частоте 1 кГц: 1—5 те же, что и на рис. 1

Рис. 3. Спектры фотопроводимости поли-(N-фенил)бензимидазолов: 1 — I-T; 2 — II-T; 3 — I-ДФО; 4 — I-II; 5 — II-II

волнового края оптического поглощения к нулевому коэффициенту поглощения, показывает, что эти величины совпадают в пределах ошибки определения.

Все исследованные ПФБИ обнаруживают заметную фотоэлектрическую чувствительность. На рис. 3 приведены спектры фотопроводимости этих полимеров с учетом относительной величины фотоэлектрического отклика. Из спектров фотопроводимости оценены величины оптической энергии активации проводимости по Моссу $E_{\lambda_{1/2}}$ [11], приведенные также в табл. 1. Можно видеть, что значения $E_{\lambda_{1/2}}$ совпадают в пределах $\pm 0,1$ эВ со значениями $2E_{T-2}$ и $E_{\text{опт}}$. Совпадение этих величин показывает, что ПФБИ являются высокоомными полупроводниками с электропроводностью (при повышенных температурах) и фотопроводимостью собственного типа. Величина энергетической щели, определяемая величинами $2E_{T-2}$, $E_{\text{опт}}$ и $E_{\lambda_{1/2}}$, уменьшается с появлением возможности сопряжения в полимерной цепи. Щель наименьшая в полимерах I-T и II-T, в которых хотя и нет непрерывного чередования двойных и простых связей, полисопряжение возможно через электроны неподеленных пар третичных атомов азота. Цепи сопряжения в этих полимерах не могут иметь большую



протяженность из-за искажения плоской структуры макромолекул вследствие стерических затруднений.

Еще более отчетливо влияние полисопряжения прослеживается в величинах удельного электрического сопротивления, фотоэлектрического отклика и сигнала ЭПР, как можно видеть из данных табл. 2 и рис. 3. Полимеры с сопряжением в цепи (I-Т, II-Т) имеют существенно более низкое сопротивление, больший сигнал ЭПР и более высокую относительную фотоэлектрическую чувствительность, т. е. отношение фототока к темновому, при этом максимум спектра фотопроводимости смещается в сторону более длинных волн. Абсолютные величины фототоков для этих

Таблица 1

Термические и оптические (по Моссу) энергии активации проводимости и граница оптического поглощения поли-(N-фенил)бензимидазолов

Полимер	$T_{\text{перегиба}}, ^\circ\text{C}$	$2E_{T-1}, \text{ эв}$	$2E_{T-2}, \text{ эв}$	$E_{\text{ОПТ}}, \text{ эв}$	$E_{\lambda_{1/2}}, \text{ эв}$
I-Т	180	1,86	2,36	2,39	2,26
I-И	200	1,84	2,94	3,01	2,80
I-ДФО	—	—	2,70	2,74	2,73
II-Т	182	1,90	2,68	2,78	2,66
II-И	205	1,96	3,00	3,10	3,01
II-ДФО					2,72

Таблица 2

Электрическое сопротивление, фотопроводимость и парамагнетизм поли-(N-фенил)бензимидазолов

Полимер	$\lg \rho_v (180^\circ)$	$\lambda_{\text{макс}} \text{ фототока, нм}$	$N_{\text{ПМЦ}}, \text{ } \text{с}^{-1}$
I-Т	14,51	490	$2,2 \cdot 10^{18}$
I-И	15,57	410	$3,5 \cdot 10^{17}$
I-ДФО	15,81	420	$1,9 \cdot 10^{17}$
II-Т	13,59	440	$9,2 \cdot 10^{18}$
II-И	15,03	390	$4,0 \cdot 10^{17}$

полимеров на несколько порядков выше, чем для ПФБИ, в которых полисопряжение невозможно (I-И, II-И). Можно ожидать, что в случае ПФБИ и других полибензазолов с непрерывным чередованием двойных и простых связей, т. е. с цепью истинного π,π -полисопряжения, и с минимальными стерическими препятствиями эти эффекты будут усилены.

По знакам термо- и фото-ЭДС было найдено, что основными носителями тока в ПФБИ являются дырки. Природа сигнала ЭПР детально не исследована, но, по-видимому, она такая же, как и в других полимерах с системой сопряжения [12, 13]. Следует отметить высокие концентрации парамагнитных центров в ПФБИ, на 2–3 порядка большие, чем в незамещенных полибензимидазолах близкого строения [6], причина этого различия неясна. ПФБИ обнаруживают более высокое удельное сопротивление, чем незамещенные полимеры. Диэлектрические характеристики ПФБИ даны в [4].

Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ и ϵ' ПФБИ представлены на рис. 2. ПФБИ характеризуются мало меняющимися в широком интервале температур диэлектрическими параметрами. Сравнительно резкое увеличение в области 220 – 300° , по-видимому, связано с возрастанием сквозной проводимости, при этом полимеры I-Т и II-Т, имеющие более высокую электропроводность, обладают и наиболее низкими температурами резко-

го увеличения $\text{tg } \delta$. Эти же полимеры обнаруживают и несколько пониженную электрическую прочность.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Воронежский государственный университет
им. Ленинского комсомола

Поступила в редакцию
28 IX 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Воищев, Б. И. Сажин, Б. И. Михантьев, О. В. Колников, В. С. Якубович, Б. В. Котов, Высокомолек. соед., Б15, 775, 1973.
2. В. С. Воищев, Б. И. Михантьев, Б. И. Сажин, Н. Д. Малегина, Б. В. Котов, Т. А. Гордина, Высокомолек. соед., Б15, 361, 1973.
3. В. С. Воищев, Б. И. Сажин, Б. И. Михантьев, В. С. Якубович, И. Ф. Гайнулин, Пласт. массы, 1973, № 9, 44.
4. Н. Н. Вознесенская, В. И. Берендеев, Б. В. Котов, В. С. Воищев, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., Б16, 114, 1974.
5. В. В. Коршак, В. М. Мамедов, Г. Е. Голубков, Высокомолек. соед., А14, 2329, 1972.
6. T. Noguchi, T. Koyame, National Technical Report, 14, 476, 1968.
7. H. A. Pohl, R. P. Chartoff, J. Polymer Sci., A2, 2787, 1964.
8. М. М. Котон, Высокомолек. соед., А13, 1348, 1971.
9. В. С. Воищев, Б. И. Михантьев, Б. И. Сажин, В. П. Шуваев, В. С. Якубович, Пласт. массы, 1972, № 8, 39.
10. В. С. Воищев, О. В. Колников, Т. А. Гордина, Б. В. Котов, Б. И. Сажин, Б. И. Михантьев, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., Б16, 295, 1974.
11. Органические полупроводники, под ред. В. А. Каргина, «Наука», 1968, стр. 315.
12. A. A. Berlin, J. Macromolec. Sci., A5, 1187, 1971.
13. A. A. Berlin, G. A. Vinogradov, A. A. Ovchinnikov, Chem. Phys. Letters, 23, 406, 1973.

УДК 541.64:534.6

АКУСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛУПРОНИЦАЕМЫХ ПОЛЫХ ВОЛОКОН

Я. Р. Рейбарх, Л. П. Перепечкин, Г. А. Будницкий,
Б. Л. Бiber

Исследование структуры полупроницаемых мембран, в частности полупроницаемых полых волокон (ППВ), предназначенных для разделения жидких смесей, представляет собой сложную задачу, поскольку эти материалы в ряде случаев сильно импрегнированы водой, и ее удаление приводит к изменению структуры. Поэтому число методов исследования структуры этих материалов весьма ограничено.

Для изучения структуры ППВ нами предпринята попытка использовать акустический метод, который позволяет вести изучение не только готового материала, но и исследовать структуру на различных стадиях процесса его получения [1].

Учитывая, что ППВ обладают специфическими особенностями, отличающими их от волокон конструкционного и текстильного назначения (высокая пористость, незначительная ориентация, наличие центрального канала), требуется применение акустической аппаратуры, позволяющей измерять малые скорости распространения ультразвука v с повышенной разрешающей способностью. Обычно в волокнах удается зафиксировать различия в v , равные $\approx 50 \text{ м/сек}$, при скорости ультразвука 1400 м/сек и выше [2, 3]. Трудности измерения более низких скоростей ультразвука связаны с повышенным затуханием акустического сигнала, которое может быть в значительной степени компенсировано чувствительностью приемника акустической установки и подбором частоты и базы измерений.

В работе использовали установку, состоящую из ультразвукового дефектоскопа ДУК-20, измерительной линии с оптимальной базой и частотой измерения с согласующими устройствами между пьезопреобразователями и волокном. Установка позволяет определять v в диапазоне от 500 до 5000 м/сек с ошибкой не более 1% как в мокрых волокнах, так и в процессе сушки последних. При этом сушка во-