

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1980

УДК 541.64 : 542.952

ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИДИФЕНИЛБУТАДИНА И ЕГО ФРАКЦИЙ

Мисин В. М., Фартунин В. И., Фомин А. М.,
Черкашин М. И.

Проведено фракционирование полидифенилбутадина, полученного анионной полимеризацией мономера, и построены интегральная и дифференциальная кривые ММР. На основании рассмотрения электронных спектров поглощения и спектров люминесценции фракций показано, что величины блоков сопряжения достигаются в первой фракции. Отмечено подчинение растворов полимера закону Ламберта – Бера. Проведено электронно-микроскопическое исследование полимеров дифенилбутадина и толана, полученных анионной и термической полимеризацией, и установлена их глобуллярная структура. Для ряда фракций полидифенилбутадина выявлена зависимость между концентрацией и размером глобул. Рассмотрена связь строения полимеров с их электрофизическими свойствами.

Надмолекулярная организация полимеров с системой сопряжения оказывает существенное влияние на их магнитные, спектральные и другие специфические свойства [1].

При исследовании электрофизическими свойств некоторых полиарилвиниленов методом токов, ограниченных пространственным зарядом [2], нами было высказано предположение о возможной связи уровней захвата в изученных полимерах с существованием надмолекулярных образований, наблюдаемых методом электронной микроскопии. В данной работе проведены электронно-микроскопические исследования полимеров толана и дифенилбутадина (ДФБ), а также полимергомологических фракций полидифенилбутадина. Поскольку электрофизическкие свойства полимеров с системой сопряжения изучали на пленках, полученных из раствора [2], то и электронно-микроскопические исследования были проведены на полимерных пленках, полученных аналогичным образом из раствора на подложках. Выявление морфологии пленок было осложнено тем, что обычные методики травления непригодны для полимеров с системой сопряжения. Например, из-за малой массы макромолекул при травлении пленок таких полимеров в парах растворителя происходит быстрое растворение всего образца. Нами была использована ранее не применявшаяся для полимеров с системой сопряжения методика травления пленки в плазме высокочастотного кислородного разряда [3, 4].

Полимеры толана и ДФБ получены анионной [5] и термической [6, 7] полимеризацией мономеров. Фракционирование полидифенилбутадина с $M_n=1090$, полученного в присутствии анионного инициатора – натрийнафталинового комплекса (ПДФБА) в растворе ТГФ, проводили методом дробного растворения при температуре 20° [8]. Фракции выделяли испарением растворителя. Электронно-микроскопические исследования проводили на микроскопе «Tesla BS-500». Образцы готовили в виде пленок на стеклянных подложках и травили в плазме высокочастотного кислородного разряда в течение 20 мин при напряжении 420 в, силе тока – 20 ма и давлении $6 \cdot 10^{-2}$ тор. С травленой поверхности снимали угольную реплику, оттеняющую затем платиной под углом 15°. Электронные спектры поглощения и спектры люминесценции снимали на приборах «Specord» и «Spectrofluorimetre».

Условия фракционирования ПДФБА и некоторые характеристики выделенных фракций приведены в таблице. Доказательством полимеромонологичности фракций служит полное совпадение ИК-спектров исходного полимера [5] и выделенных фракций, одинаковое соотношение С : Н в элементном анализе для фракций с различным \bar{M}_n , а также монотонное возрастание температуры размягчения с ростом молекулярной массы.

По результатам фракционирования были построены интегральная и дифференциальная кривые ММР, которые приведены на рис. 1. По методу

Результаты фракционирования ПДФБА

Фракция, №	Состав смеси, об. %		\bar{M}_n	$T^{\circ\text{* тек}}$	$[\eta], \text{дл/с}^{**}$	$d, \text{г/см}^3$
	ацетон	метанол				
1	20	80	780	269—272	0,028	—
2	30	70	1040	277—282	—	1,30
3	40	60	1260	290—295	0,017	1,31
4	50	50	1480	290—296	0,016	1,23
5	60	40	1560	293—297	—	1,15
6	70	30	1750	296—304	0,018	1,14
7	80	20	1920	>305	0,018	—
8	90	10	2590	>305	—	—
9 ***	0	0	3300	>305	—	—

* Определяли на столике Беотиуса.

** Растворитель бензол.

*** В ацетоне не растворяется, элюент бензол.

Шульца [8] была определена степень неоднородности V , которая характеризует полидисперсность полимеров. Эта величина для ПДФБА составляла 0,045. Следует указать, что и для ПДФБ, полученного термоиницированием (ПДФБТ), наблюдали также малое значение величины $V=0,048$ [7]. Плотность, определенная для некоторых фракций (табл. 1), отличается от плотности нефракционированного полимера ($d=1,21 \text{ г/см}^3$). Она меняется в интервале $1,31—1,14 \text{ г/см}^3$ и имеет тенденцию к уменьшению с увеличением \bar{M}_n фракций. Это, вероятно, связано с влиянием стерических факторов и улучшением упаковки для низкомолекулярных фракций по сравнению с более высокомолекулярными фракциями. При измерениях вязкости возникли значительные экспериментальные трудности вследствие малых значений величины $\eta_{\text{отн}}$, особенно для низкомолекулярных полимеров. Наблюдаемые отклонения зависимости $\eta/c - c$ от прямолинейной (рис. 2) связаны, по-видимому, с погрешностями эксперимента, а не с предполагаемым для полимеров с системой сопряжения [9] распадом ассоциатов, доля которых должна быть мала в случае их существования. Это подтверждается и величинами \bar{M}_n полимеров, определенными методом тепловых эффектов конденсации, так как полученные значения не допускают существования большого числа ассоциатов, состоящих даже из малого числа молекул (5—10). С помощью метода наименьших квадратов по начальным точкам была определена характеристическая вязкость для нескольких фракций, а по уравнению Марка — Хаувинка значение параметров K и a , величины которых составляли соответственно $0,5 \cdot 10^{-4}$ и 0,79.

Дополнительным доказательством отсутствия возможно существующих в малом количестве ассоциатов или по крайней мере их большой устойчивости служит подчинение закону Ламберта — Бера сильно разбавленных растворов ПДФБА в бензole или CCl_4 . Видно (рис. 3), что линейная зависимость между концентрацией полимера и оптической плотностью раствора для ряда частот выполняется в широком интервале концентраций $c=0,03—0,003\%$, причем верхняя граница его совпадает с нижней границей интервала концентраций на рис. 2.

Была предпринята попытка определения длины блока в изученных полимерах [10, 11]. Электронные спектры поглощения фракций (рис. 4) представляют собой семейство кривых приблизительно одинаковой интенсивности во всей спектральной области. В спектре низкомолекулярной части полимера с $\bar{M}_n = 590$, которая получена высаживанием раствора маточника, оставшегося при выделении полимера, интенсивность длинноволновой части спектра меньше, чем для фракций 1, а в коротко-

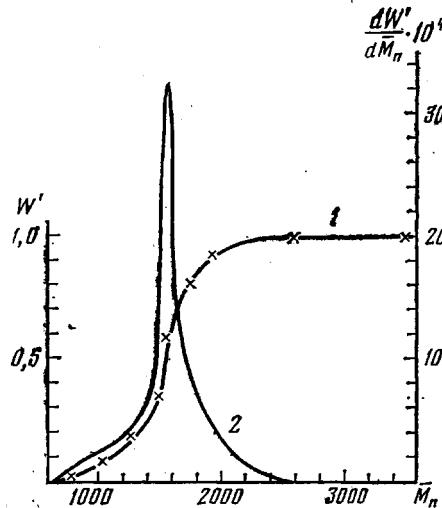


Рис. 1

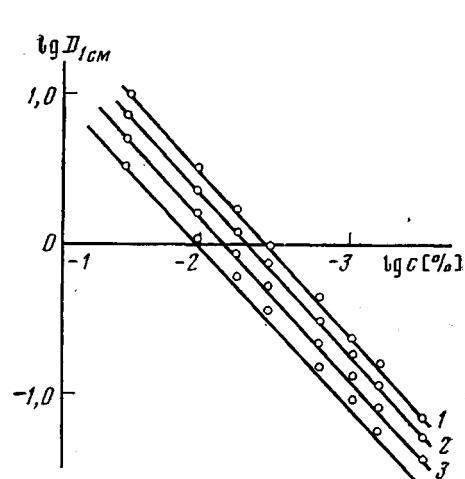


Рис. 3

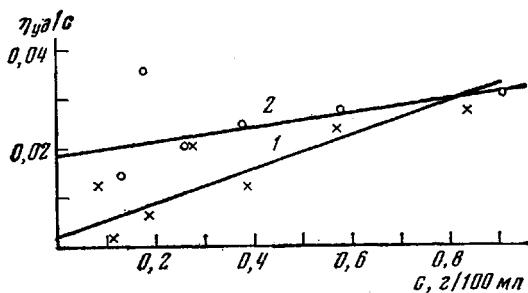


Рис. 2

Рис. 1. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые ММР для ПДФБА
Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости η_{sp}/c от концентрации для фракции 2 (1) и 7 (2) ПДФБА

Рис. 3. Изменение оптической плотности растворов ПДФБА с изменением концентрации для частот $30 \cdot 10^3$ (1), $28 \cdot 10^3$ (2), $26 \cdot 10^3$ (3) и $24 \cdot 10^3$ см $^{-1}$ (4)

волновой части спектра интенсивность сильно растет за счет значительного увеличения доли коротких цепей в образце. Таким образом, длина блока сопряжения достигается уже в первой фракции и составляет $n_c \approx 4$.

Спектры люминесценции полимеров представляют собой «бессструктурные» кривые с двумя максимумами в области $\lambda_{\max} \approx 470 \text{ нм}$, и $\lambda_{\max} \approx 520 \text{ нм}$. (рис. 5). Положение этих максимумов совпадает с положением максимумов нефракционированного полимера и не меняется при переходе от фракции к фракции, что также свидетельствует о длине блока сопряжения $n_c \approx 4$.

Отсутствие тонкой структуры и уширение полос во всех изученных спектрах связано с существованием в полимерах распределения по длинам блоков сопряжения.

Таким образом, исследование фракций ПДФБА показало полную идентичность их внутримолекулярного строения, включая величину блока сопряжения.

Особый интерес представляло электронно-микроскопическое исследование полученных фракций полимеров, а также ряда других полимеров, изученных для сравнения. На типичных электронно-микроскопических фотографиях термических полимеров толана (ПТТ-300) и ДФБ (ПДФБТ) наблюдается сплошной фон из глобул размером 0,03—0,05 мкм (300—500 Å), собирающихся в цепочки, которые ориентированы в каком-либо преимущественном направлении (рис. 6, а). Подобная глобулярная структура является типичной для аморфных полимеров [12]. Тем не менее

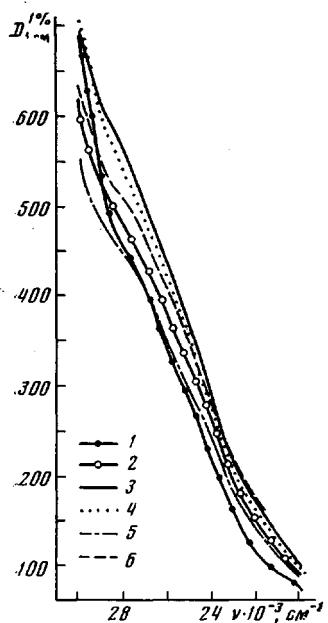


Рис. 4

Рис. 4. Электронные спектры поглощения растворов в бензоле нефракционированного ПДФБА (1) и фракций 2 (2), 3 (3), 4 (4), 5 (5) и 6 (6)

Рис. 5. Спектры люминесценции фракций 1 (1), 8 (2) и 5 (3) ПДФБА в CCl_4

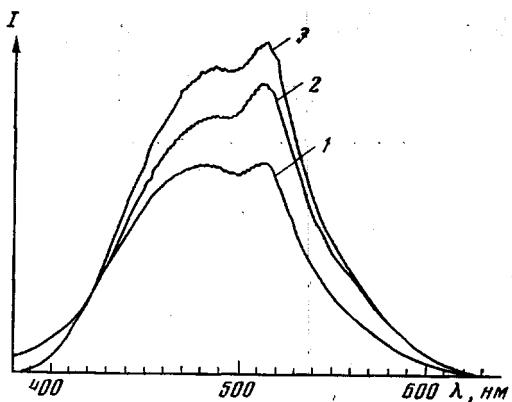


Рис. 5

картина существенным образом отличается от микрофотографий аморфных полимеров, приведенных в работах [13, 14]. Полученные в упомянутых работах реплики с поверхности порошкообразных частиц, вероятно, характеризуют не внутреннюю структуру вторичных образований, а рельеф поверхности и форму частиц самых различных размеров, образующихся непосредственно при высаживании полимеров. В работе [13] прессование полимера не сопровождалось нагреванием образца выше температуры размягчения. Скол такого образца проходит по границам частиц спрессованного порошка, и реплика с поверхности скола характеризует лишь картину, полученную в результате деформации поверхности высаженных частиц полимера.

Электронно-микроскопические картины образцов, полученных упариванием сильно разбавленных (0,01—0,005%) растворов на подложке с последующим снятием реплики [15, 16], тем более не могут служить доказательством существования в твердых образцах полисопряженных полимеров глобулярной структуры.

На микрофотографиях полимеров толана, полученных анионной полимеризацией, на сплошном фоне мелких глобул появляются более крупные с размерами 0,015—0,4 мкм (рис. 6, б), а также большие (1,4—2,6 мкм) плоские симметричные эллипсоидальные образования, внешне напоминающие ламели. Следует подчеркнуть, что крупные надмолекулярные обра-

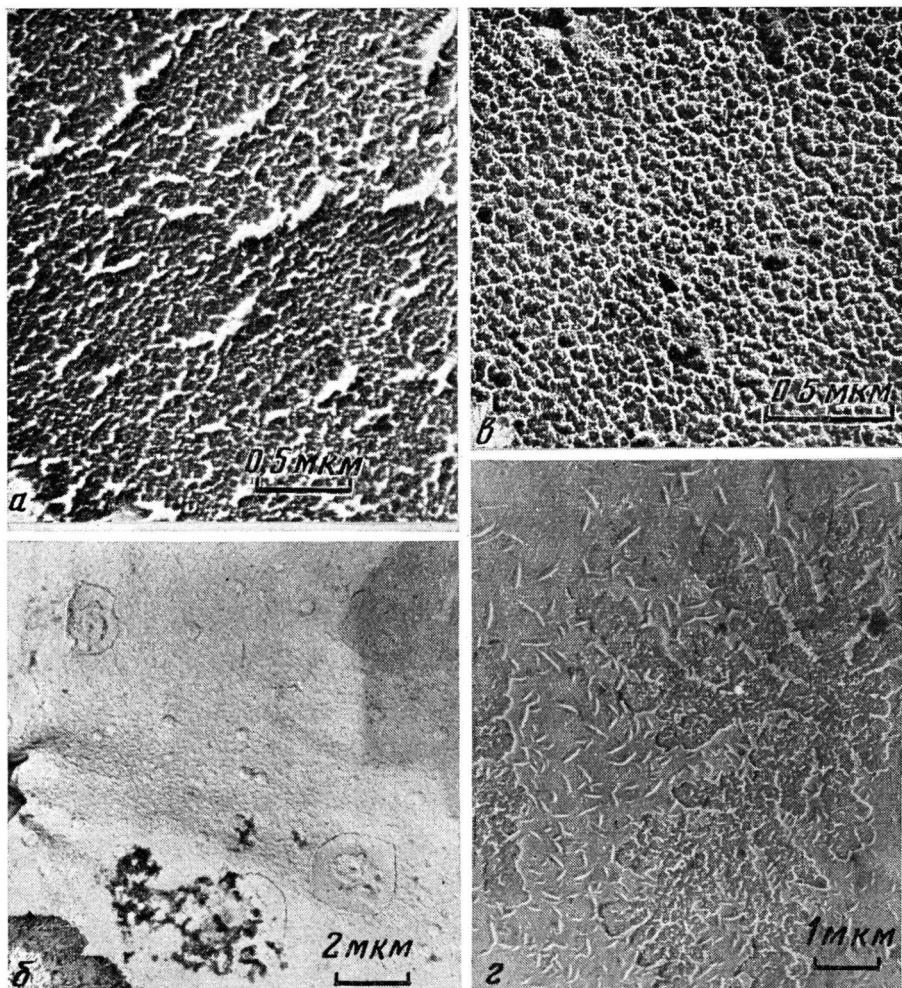


Рис. 6. Электронно-микроскопические снимки полимера толана, полученного термической (а) и анионной полимеризацией (б), а также ПДФБА (фракция 5) (в, г)

зования неоднородны по структуре. В них хорошо различаются центральная и краевая области.

В случае ПДФБА на фоне малых глобул размером 0,03—0,05 мкм также появляются более крупные образования, представляющие собой крупные глобулы или небольшие плотные группы глобул (рис. 6, в). Кроме того, на некоторых снимках встречаются дендритоподобные структуры (рис. 6, г), причина появления которых будет изучена.

По микрофотографиям для нескольких фракций была проведена оценка концентрации глобул. При расчете за величину анизодиаметрической частицы принимали максимально возможный ее размер. Все частицы делили по величинам на несколько групп. Среднюю концентрацию глобул определяли путем прямого неоднократного подсчета числа глобул каждой группы на нескольких микрофотографиях для каждой фракции. Из предположения о равномерном распределении глобул по всему объему образца была подсчитана их средняя объемная концентрация и построены гистограммы, преобразованные затем [17] в функцию распределения числа глобул $N(D)$ по размерам D (рис. 7). Координатами точек являются относительная доля частиц, определенная по формуле $\Delta N/N_{\text{общ}} \Delta D$, а также среднее значение диаметра частиц для каждого интервала размеров.

Величина $N_{\text{общ}}$ получена суммированием числа глобул во всем исследованном интервале размеров. В интервале $D \approx 0,03 - 0,15 \text{ мкм}$ экспериментальные зависимости достаточно хорошо описываются выражением

$$N(D) \frac{1}{N_{\text{общ}}} = \frac{1}{D_0} \exp\left(-\frac{D}{D_0}\right),$$

где D_0 характеризует скорость изменения величины $N(D)$ в зависимости от изменения величины D , а $D=0,015 \text{ мкм}$ соответствует низшей границе исследованного интервала размеров, за которой следует ожидать резкое уменьшение концентрации глобул.

С целью проведения контрольных измерений были повторно получены электронно-микроскопические снимки для нефракционированного полимера, подсчитана концентрация глобул N для тех же интервалов размеров,

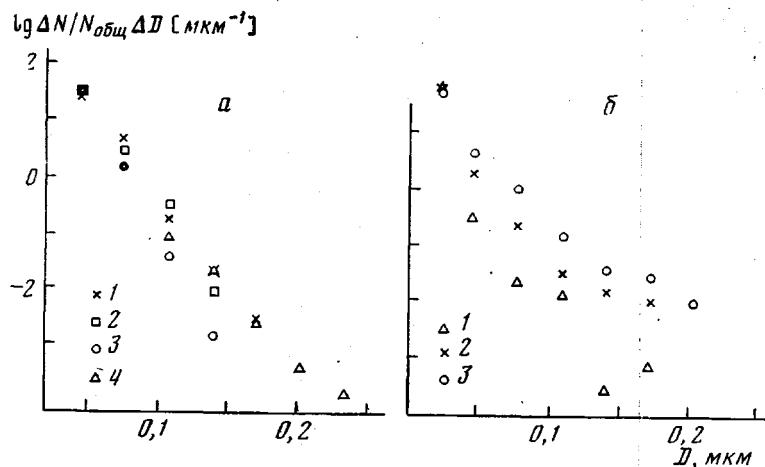


Рис. 7. Распределение глобул ПДФБА по размерам:

а: 1, 2 — ПДФБА-91 нефракционированный (1 — первая, 2 — вторая серия измерений); 3 — ПДФБА низкомолекулярный; 4 — ПДФБА-91, фракция 5; б: 1 — ПДФБА-91, фракция 1, 2 — фракция 4 и 3 — фракция 7

а затем определены значения величины $N_{\text{общ}}$. Зависимости $N(D) - D$ для нефракционированного ПДФБА практически совпадали для обоих случаев (рис. 7, а).

Отклонение от линейности зависимости $N(D) - D$ для крупных надмолекулярных образований, размер которых превышает $0,14 - 0,16 \text{ мкм}$, может быть вызвано отсутствием достаточно большого числа микрофотографий.

Для выяснения вопроса о возможности существования нижней границы размеров глобул имеющиеся электронно-микроскопические снимки были увеличены в 3 раза. Рассмотрение увеличенных снимков показало, что количество глобул размером $\leq 100 \text{ \AA}$ резко уменьшается.

Таким образом, приведенные результаты по электронно-микроскопическим исследованиям характеризуют действительную внутреннюю структуру ряда аморфных полимеров замещенного ацетилена, полученных термической полимеризацией и полимеризацией в присутствии анионных инициаторов. Отмечена тенденция к увеличению упорядоченности в анионных полимерах и в образцах фракционированного ПДФБА, причем для нескольких фракций установлена зависимость между концентрацией и размером надмолекулярных образований.

Для ряда образцов ПДФБА были проведены исследования некоторых электрофизических свойств. В частности, изучалась температурная зависимость темновой проводимости в интервалах напряжений, при которых

выполнялся закон Ома для каждого из исследованных образцов [2]. Полученные значения энергий активации для ПДФБА изменялись от величины 0,22 эв до 0,63 эв при изменении \bar{M}_n от 580 до 1090. Учитывая идентичность внутримолекулярной структуры фракций, этот результат может быть связан с разницей в надмолекулярной организации изученных образцов ПДФБА.

Авторы выражают благодарность Л. С. Любченко за обсуждение результатов работы.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
12 VII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Г. П. Карпачева, Б. А. Кренцель, Г. В. Хугарева, Химия полисопряженных систем, «Химия», 1972.
2. А. М. Фомин, В. М. Мисин, Л. А. Беркович, М. И. Черкашин, Высокомолек. соед., A19, 1454, 1977.
3. К. З. Гумаргалиева, В. М. Лукьянович, Е. М. Белавцева, Э. И. Евко, М. Р. Киселев, Высокомолек. соед., A8, 1742, 1966.
4. А. Е. Чалых, И. И. Петрова, Н. А. Щипачева, Э. И. Евко, В. М. Лукьянович, Ж. физ. химии, 7, 1775, 1972.
5. В. М. Мисин, П. П. Кисилица, Н. И. Болондаева, М. И. Черкашин, Высокомолек. соед., A18, 1726, 1976.
6. П. П. Кисилица, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1959.
7. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, М. Г. Чаусер, Р. Р. Шифрина, Высокомолек. соед., A9, 2219, 1967.
8. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, А. И. Жданов, А. Л. Изюмников, Практическое руководство по определению молекулярных весов и МВР полимеров, «Химия», 1964.
9. В. П. Парини, З. С. Окладникова, М. Н. Окорокова, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A3, 402, 1961.
10. И. А. Драбкин, В. И. Царюк, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, М. Г. Чаусер, А. Н. Чигирь, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A10, 1727, 1968.
11. В. Ф. Гаиковский, П. П. Кисилица, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A10, 528, 1968.
12. Л. И. Безрук, Ю. С. Липатов, Синтез и физикохимия полимеров, «Наукова думка», 1974, вып. 13, стр. 95.
13. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, С. И. Передереева, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 2416.
14. В. А. Григоровская, В. Е. Басин, Л. С. Любченко, Д. К. Хакимова, Е. С. Черепанова, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A18, 2590, 1976.
15. Хр. Симионеску, Св. Думитреску, И. Негулеску, В. Перчек, М. Григораш, И. Диакону, М. Лянкэ, Л. Гораш, Высокомолек. соед., A16, 790, 1974.
16. Cr. Simionescu, S. Dumitrescu, M. Leanca, M. Darinda, M. Grovu, Rev. Roum. chim., 17, 303, 1972.
17. С. С. Вуюцкий, Р. М. Панич, Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии, «Химия», 1974, стр. 191.

STUDY OF SOME PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF POLYDIPHENYLBUTADIENE AND OF ITS FRACTIONS

Misin V. M., Fartunin V. I., Fomin A. M., Cherkashin M. I.

Summary

Fractionation of polydiphenylbutadiene produced by anionic polymerization has been carried on and integral and differential MMD curves have been built. Due to a consideration of absorption electron spectra and luminescence spectra of fractions it was shown that the sufficient length of conjugation blocks are reached in the first fraction. The polymer solutions follow the Lambert — Bare's law. Electron-microscopic study of diphenylbutadiene and tolane produced by thermal and anionic polymerization was carried on and a globular structure of these polymers was established. For a number of polydiphenylbutadiene fractions the dependence between concentration and dimensions of globules was revealed. The relation between structure of polymers and their electrophysical properties was considered.