

О ВЛИЯНИИ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ КОРРЕЛЯЦИИ  
В РАСПОЛОЖЕНИИ МАКРОМОЛЕКУЛ НА ТОЧКУ  
ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ

Грудской Я. Л., Ельяшевич А. М.

В теории гелеобразования Флори — Штокмайера [1] предполагается, что спшивание может происходить между любыми макромолекулами независимо от расстояния между ними; гель при этом должен образоваться при значении индекса спшивания (среднего числа спивок в одной макромолекуле)  $\gamma_c = 1$ . Экспериментальные значения  $\gamma_c$  оказываются несколько выше [2], что обычно объясняют образованием внутримолекулярных циклов [3].

Мы хотим обратить внимание на тот факт, что предположение, лежащее в основе теории Флори — Штокмайера, не выполняется, и необходимо учитывать пространственную корреляцию в расположении макромолекул, поскольку в конденсированном состоянии подвижность макромолекул ограничена, а спивки могут образоваться только между звеньями макромолекул, сблизившимися в пространстве.

Если спшивание происходит в отсутствие или при очень малом содержании растворителя, статистический клубок каждой макромолекулы перекрывается статистическими клубками многих других макромолекул, а вероятность встречи звеньев двух макромолекул, необходимой для осуществления спшивания этих макромолекул, тем больше, чем в большей степени перекрываются статистические клубки. В настоящей работе излагаются

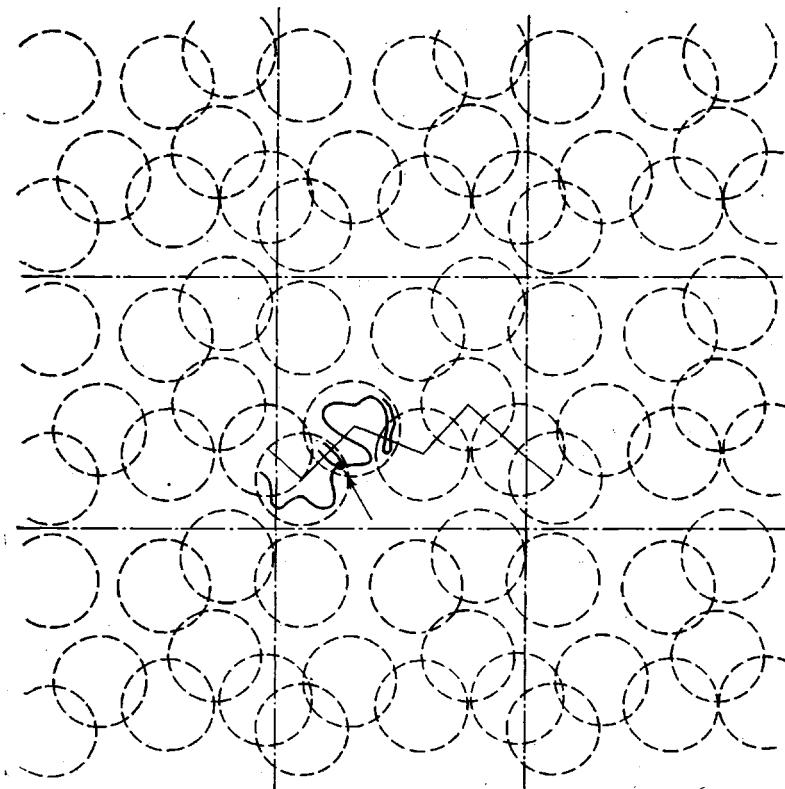


Рис. 1. Сшивание в двумерной системе из 8 макромолекул

результаты расчета, проведенного с помощью ЭВМ для модели, в которой это обстоятельство учитывается.

Считалось, что каждая макромолекула занимает сферу некоторого радиуса  $R$ , центр сферы находится в центре инерции макромолекулы, и плотность звеньев, способных к спшиванию, в этой сфере постоянна. В кубической ячейке объема  $V$  размещались центры  $N$  таких сфер. Для исключения влияния границ ячейки мы применяли периодические граничные условия, обычно используемые при моделировании свойств макроскопических систем, т. е. считали, что ячейка, в которой размещаются макромолекулы, окружена точно такими же ячейками, в которых центры инерции макромолекул точно повторяют расположение центров инерции мак-

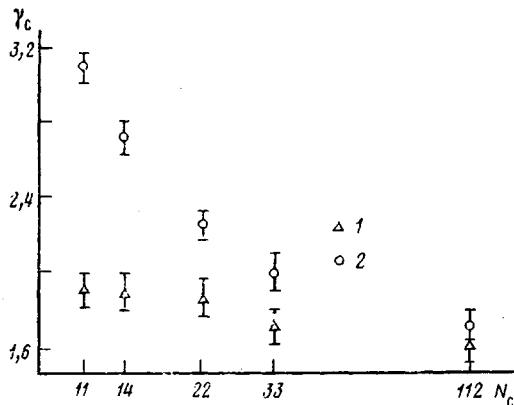


Рис. 2. Зависимость индекса спшивания в точке гелеобразования от числа макромолекул, попадающих в сферу взаимодействия: 1 — размещение центров инерции макромолекул на простой кубической решетке; 2 — хаотическое размещение центров инерции

ромолекул в основной ячейке. Имитировали процесс образования сетки последовательным случайнм спшиванием макромолекул, находящихся в основной ячейке, с макромолекулами, находящимися в той же или соседних ячейках. Вероятность спшивания двух макромолекул, центры инерции которых находились на расстоянии, меньшем  $2R$ , считали пропорциональной объему перекрывания сфер. Макромолекулы, центры инерции которых находились на расстоянии, большем  $2R$ , спиться не могли. Образование каждой связи в основной ячейке влекло за собой одновременное образование соответствующих связей в соседних ячейках.

На рис. 1 показан двумерный аналог исследованной системы. Центры инерции попарно спищих макромолекул соединены отрезками. Определяли степень спшивания, при которой какая-нибудь из макромолекул основной ячейки оказывалась спитой с макромолекулами, находящимися в ячейках, соприкасающихся с основной ячейкой противоположными гранями. В этом случае основная ячейка оказывалась пронизанной связями — наступало протекание или перколяция системы. Доказано, что для достаточно большой системы среднее значение степени спшивания, при которой наступает перколяция, совпадает с точкой гелеобразования [4—6]. В системе на рис. 1 перколяция наступила в результате образования спивки, обозначенной стрелкой.

При хаотическом расположении макромолекул среднее число макромолекул  $N_c$ , с которыми могла спиться каждая макромолекула, зависело от параметров модели следующим образом:

$$N_c = \frac{32\pi}{3} \cdot \frac{N-1}{V} \cdot R^3$$

и служило мерой пространственной корреляции в расположении клубков.

Для того чтобы выяснить, насколько способ расположения макромолекул в пространстве влияет на точку гелеобразования, мы располагали центры макромолекул двумя различными способами: в узлах простой кубической решетки и хаотически. Для каждого значения  $N$  и  $N_c$  осуществ-

лялось от 50 до 1000 реализаций процесса спшивания для получения надежных средних значений  $\gamma_c$ . Из рис. 2, на котором представлены результаты расчета, выполненного для системы из 125 сфер, видно, что при сильном перекрывании клубков (большие значения  $N_c$ ) результаты для хаотического и регулярного расположения клубков близки, а при малых  $N_c$  существенно различаются. Поэтому при малом перекрывании клубков важен правильный учет ближнего порядка в расположении макромолекул.

Система из 125 макромолекул является малой. Для хаотического расположения клубков мы провели расчеты для больших значений  $N$  и, следуя принятой в переколяционной теории процедуре [7], путем экстраполяции к  $N \rightarrow \infty$  определяли значения, отвечающие при разных  $N_c$  макроско-

**Индексы спшивания в точке гелеобразования при хаотическом заполнении объема макромолекулярными клубками**

Число макромолекул в сфере взаимодействия	Число макромолекул в ячейке	Число реализаций	$\gamma_c$
11	125	100	$3,10 \pm 0,06$
	216	100	$3,00 \pm 0,06$
	1000	50	$2,92 \pm 0,06$
	$\infty^*$		$2,8 \pm 0,1 *$
33	125	100	$2,00 \pm 0,04$
	216	100	$1,92 \pm 0,03$
	1000	50	$1,83 \pm 0,09$
	$\infty^*$		$1,6 \pm 0,1 *$
112	125	100	$1,72 \pm 0,03$
	216	100	$1,51 \pm 0,03$
	1000	50	$1,45 \pm 0,07$

\* Экстраполированное значение.

нической системе. Как видно из таблицы, при попадании в сферу перекрывания даже нескольких десятков клубков имеется заметное отличие  $\gamma_c$  от значения, предсказываемого теорией Флори – Штокмайера. Для значения  $N_c = 112$  провести корректную экстраполяцию не удалось, но тенденция к убыванию  $\gamma_c$  с ростом размера системы очевидна. Следует ожидать, что по мере включения в сферу перекрывания все большего числа макромолекул ( $N_c \rightarrow \infty$ ) величина  $\gamma_c$  будет стремиться к 1.

Чтобы получить представление о том, для каких систем существует исследованный эффект, рассмотрим систему, в которой статистические клубки макромолекул в отсутствие растворителя имеют размеры гауссовых клубков. Приняв для  $N_c$  оценку Флори [8], получим, что при числе сегментов в макромолекуле  $n < 100$  в сферу перекрывания попадает менее 30 клубков, а при  $n < 10$  менее 10 клубков. Следовательно, в случае спшивания макромолекул небольшой степени полимеризации и олигомеров учет пространственной корреляции в расположении макромолекул необходим для правильного описания процесса гелеобразования.

При введении в систему растворителя величина  $N_c$  уменьшается во столько же раз, во сколько раз уменьшилась объемная доля полимера, однако при больших степенях разбавления макромолекулы в процессе спшивания могут изменять свое положение в пространстве [9, 10], и поэтому в этом случае приведенными оценками надо пользоваться с осторожностью.

Авторы благодарят Б. И. Шкловского за обсуждение работы и ценные замечания.

## ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, Principles of Polymer chemistry, N. Y., 1953.
2. М. Гордон, В кн. Труды международной конференции по каучуку и резине, «Химия», 1971.
3. В. И. Иржак, Высокомолек. соед., A17, 529, 1975.
4. D. Stauffer, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 72, 1354, 1976.
5. P. G. de Gennes, J. Phys. Letters, 38, 355, 1977.
6. A. Coniglio, H. E. Stanley, W. Klein, Phys. Rev. Letters., 42, 518, 1979.
7. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, Электронные свойства легированных полупроводников, «Наука», 1979, гл. 5.
8. P. J. Flory, Proc. Roy. Soc., A351, 351, 1976.
9. Н. К. Бонецкая, В. И. Иржак, А. М. Ельяшевич, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 222, 140, 1975.
10. А. М. Ельяшевич, Высокомолек. соед., A20, 951, 1978.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
6.III.1980

УДК 541.64:547.53

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИШИФФОВЫХ ОСНОВАНИЙ ИЗ 4,4'-ДИХЛОРДИБЕНЗОИЛА

Лесяк Т., Новаковски Е.

При изучении возможностей использования 1,1,1-трихлор-2,2-бис-(4-хлорфенил)этана ранее мы доказали, что полученный на его основе 4,4'-дихлордибензоил (ДХДБ) в среде ДМСО реагирует с дифенолятами щелочных металлов (нуклеофильное замещение), образуя продукты типа олигомеров [1]. Эти соединения характеризуются полезными эксплуатационными качествами, прежде всего высокой термостойкостью и способностью к самоугасанию [1].

В ходе дальнейших исследований нами было доказано, что ДХДБ является также подходящим соединением для синтеза полишиффовых оснований (ПШО). Из литературы известно, что ПШО обладают, как правило, повышенной термостойкостью [2–4] и другими цennыми свойствами, такими как катализическая активность [5, 6] и стабилизирующая эффективность [7]. В ряде работ было также показано, что эти полимеры с системой сопряженных связей C=C и C=N обладают интересными электрофизическими свойствами, в частности полупроводниковыми свойствами и высокой магнитной восприимчивостью [8–12]. Проводимость ПШО обусловлена наличием в основной цепи полисопряжения атомов азота с их неподеленными электронами [13].

Обычным методом синтеза полишиффовых оснований (полиазометинов) является сплавление диаминов (чаще всего ароматических) с дикетонами или диальдегидами в атмосфере инертного газа с отгонкой выделяющейся при поликонденсации воды [14, 15]. В патенте [16] описан способ синтеза полиазометинов путем поликонденсации в ДХДБ с бензидином в присутствии кислотных катализаторов. Полученные таким образом соединения обладают полупроводниковыми свойствами и низким удельным сопротивлением в области высоких температур.

В настоящей работе приводятся результаты синтеза новых ПШО, полученных поликонденсацией ДХДБ с ароматическими диаминами (4,4'-диаминодифенилметаном, 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметаном, 1,4-диаминобензолом (*n*-фенилендиамином) и 4,4'-диаминодифенилсульфоном), а также результаты исследования свойств ПШО. Поликонденсация