

**О ХАРАКТЕРЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ДВИЖЕНИЙ
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ
В СЛОЯХ ПОЛИФЕНИЛЕНОВ**

Треушиников В.М., Телепнева Т.В., Олейник А.В.

Ранее сообщалось, что некоторые из полифениленов могут быть использованы при создании термостойких негативных фоторезистов, представляющих собой композиции полимеров с ароматическими диазидами в качестве фотосчитывающих агентов [1, 2]. Характер фотохимической реакции и ее кинетические особенности в слоях системы полимер – азид определяются жесткостью и структурными характеристиками полимерной матрицы [3]. В связи с этим представляют интерес данные, позволяющие выявить особенности молекулярных движений растворенных в слоях по-

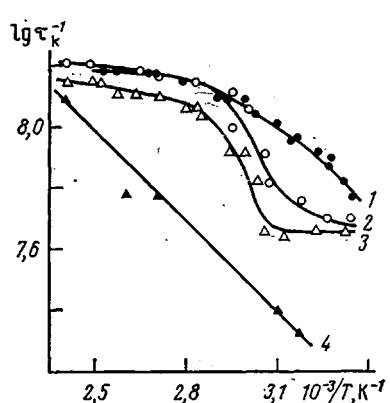


Рис. 1

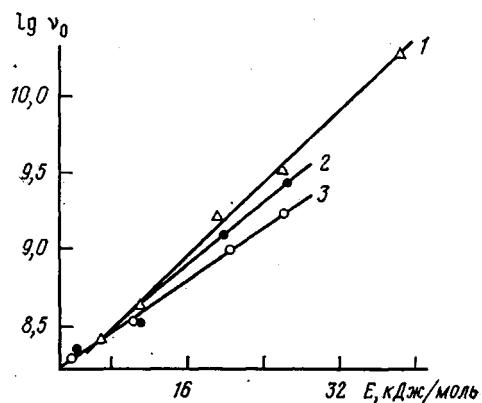


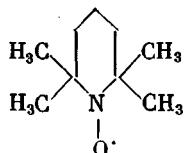
Рис. 2

Рис. 1. Зависимость времени корреляции от температуры для полифениленов ПФ-1 (1), ПФ-3 (2, 4) и ПФ-2 (3)

Рис. 2. Зависимость предэкспонент от эффективных значений энергий активаций для полифениленов ПФ-1 (1), ПФ-3 (2) и ПФ-2 (3)

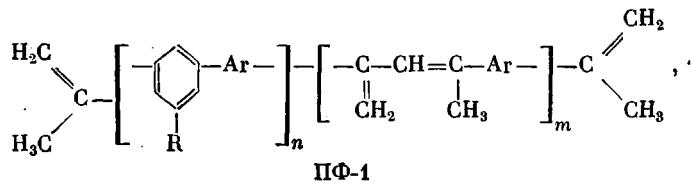
лифениленов низкомолекулярных веществ. Такие данные могут быть получены методом спинового зонда [4].

В данной работе в качестве спинового зонда использовали стабильный азотокисный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил

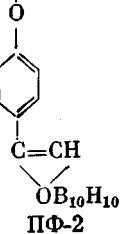
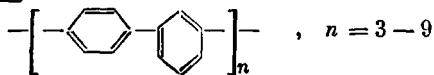


Указанный радикал в слои полифениленов (ПФ) вводили следующим образом: 1,5 г ПФ растворяли в 8–10 мл хлороформа и добавляли 15 мг радикала. Полученный раствор наносили центрифугированием на пленки из лавсана и сушили при 80° в течение 30 мин с целью удаления растворителя. Толщину слоев ПФ варьировали в пределах 1,2–1,5 мкм. Для снятия спектров ЭПР пленки из лавсана с нанесенным слоем ПФ сворачивали в трубочку и помещали в специальную ампулу. Спектры ЭПР снимали при температурах 20–180°. На основании спектров ЭПР определяли время корреляции вращательного движения спинового зонда τ_k . Времена корреляции рассчитывали по соответствующим формулам и рекомендациям, изложенным в работе [4]. Полученные экспериментальные данные приведены на рис. 1 в виде зависимости τ_k^{-1} от температуры в координатах $\lg \tau_k^{-1}-T^{-1}$.

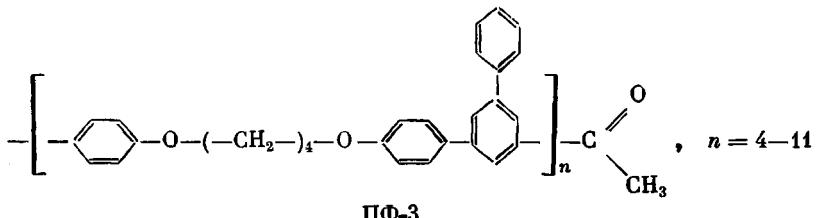
В качестве ПФ использовали полифенилены типа «Ацефен» следующего строения:



где $R = Ph$; $Ar = -\text{C}_6\text{H}_4-$; $n = 4-10$; $m = 1-8$.



ПФ-2

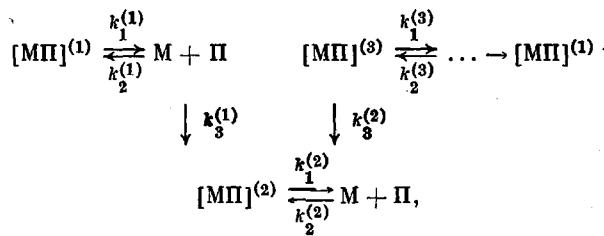


На рис. 1 видно, что для большинства взятых нами ПФ зависимости τ_k^{-1} от T имеют значительно более сложный вид, чем зависимости, определяемые уравнением Аррениуса. Определяемые энергией активации вращения радикала и предэкспоненциальные множители не имеют явного физического смысла и являются эффективными. Данные величины зависят от температуры. Логарифмы предэкспонент возрастают с увеличением эффективных значений энергий активаций в случае всех ПФ. Связь между логарифмом предэкспоненты и эффективным значением энергии активации близка к линейной, т. е. наблюдается компенсационный эффект (рис. 2).

Мы считаем, что наблюдаемые изгибы на кривых зависимости $\tau_k^{-1}(T)$ в координатах $\lg \tau_k^{-1} - T^{-1}$ обусловлены не протеканием каких-либо химических процессов в слоях ПФ, приводящих к изменению сегментальной подвижности в полимерах, а изменением физического состояния слоя полимера, точнее, состояния слоя в микрообласти, включающей азотокислый радикал. Данный вывод сделан на основании того, что в случае всех ПФ в указанном выше интервале температур изменение времени корреляции вращения спинового зонда обратимо.

Отличительная особенность полученных данных в том, что предэкспоненциальные множители на некоторых участках кривых зависимости $\tau_k^{-1}(T)$ не превышают 10^8 — 10^9 с $^{-1}$. Эти значения много ниже частоты ориентационных качаний частиц в конденсированной фазе. Мы полагаем, что этим данным может быть дано объяснение. Представим вра-

щательное движение спинового зонда в слоях ПФ в виде следующей схемы:



где $[\text{МП}]^{(1)}$, $[\text{МП}]^{(2)}$...— равновесные ориентации зонда в слоях ПФ, остающиеся неизменными в течение времени, значительно превышающего период вращательных качаний. Равновесные ориентации зонда можно рассматривать как некие ассоциаты зонда с функциональными группами полимера. $k_1^{(1)}, k_1^{(2)}, \dots$ — константы скоростей разрушения ассоциатов; $k_2^{(1)}, k_2^{(2)}, \dots$ и $k_3^{(1)}, k_3^{(2)}, \dots$ — константы скоростей образования старого и нового ассоциатов соответственно. Если $k_i^{(1)} = k_i^{(2)} = \dots = k_i$ для всех значений i , то среднее время $\tau_{i \rightarrow i}$ (время, необходимое для одного оборота) может быть представлено в виде

$$\tau_{i \rightarrow i} = \frac{\bar{n}}{k_i P\left(\frac{k_3}{k_2}\right)},$$

где \bar{n} — среднее число равновесных ориентаций, которое проходит зонд за время одного оборота; $P(k_3/k_2)$ — вероятность смены равновесной ориентации зонда.

В первом приближении можно считать, что

$$\tau_{i \rightarrow i} \sim \frac{1}{\bar{n}} k_i P\left(\frac{k_3}{k_2}\right)$$

Рассмотрим три случая.

1. Обе реакции (образования старого и нового ассоциатов) представляют собой реакции первого порядка, т. е. время жизни состояния $M + \Pi$ описывается показательным законом распределения.

2. Обе реакции определяются конфигурационной диффузией в направлении к переходному состоянию.

3. Реакция образования старого ассоциата определяется реакцией первого порядка, а реакция образования нового ассоциата — конфигурационной диффузией в направлении к переходному состоянию.

В первом случае имеем

$$P\left(\frac{k_3}{k_2}\right) = \frac{k_3}{k_2 + k_3}$$

Если зависимости обеих констант скоростей реакций от температуры нормальные (с предэкспонентами $\sim 10^{12} - 10^{14} \text{ с}^{-1}$), то ясно, что данный случай не может быть объяснением наблюдаемых аномально низких значений предэкспонент.

Во втором случае в приближении одномерной конфигурационной диффузии соответствующая вероятность равняется [5]

$$P\left(\frac{k_3}{k_2}\right) = \frac{x}{\alpha},$$

где x и α – расстояния, которые необходимо преодолеть зонду М, чтобы возвратиться после разрушения ассоциата в старое положение и перейти из старого в новое соответственно.

Величины x и α не зависят так сильно от температуры, как константы скоростей реакций (зависимость этих величин от температуры определяется тепловым расширением и в большинстве случаев соответствует линейному соотношению). Значения предэкспонент, меньшие, чем 10^{12} – 10^{14} с⁻¹, могут быть обусловлены тем, что $x \ll \alpha$. Последнее соответствует малым амплитудам качаний низкомолекулярных веществ в слоях ПФ. Такое объяснение является лишь качественным. Трудно представить, что угловые отклонения при качании низкомолекулярных веществ в слоях ПФ не превышают 1°.

В последнем случае соответствующая вероятность может быть представлена в виде

$$P\left(\frac{k_3}{k_2}\right) = \int_0^{\infty} \frac{z}{2(\pi D t^3)^{1/2}} e^{-\frac{z^2}{4Dt}} \left(\int_t^{\infty} k_2 e^{-k_2 \xi} d\xi \right) dt,$$

где

$$f(z, t) = \frac{z}{2(\pi D t^3)^{1/2}} e^{-\frac{z^2}{4Dt}},$$

z – параметр, соответствующий расстоянию, которое необходимо преодолеть зонду М, чтобы перейти после разрушения ассоциата в новое положение ($z = \alpha - x$), D – коэффициент конфигурационной диффузии, $f(z, t)$ описывает плотность распределения времени жизни частиц, гибнущих в результате реакции, определяемой конфигурационной диффузией, $f(t) = -k_2 e^{-k_2 t}$ – плотность распределения времени жизни частиц, гибнущих по реакции первого порядка.

Вывод и анализ данного соотношения проведен в специальной работе. Здесь отметим, что эффективное значение предэкспоненты резко уменьшается с увеличением отношения

$$x = \frac{z^2 k_2}{4D} \approx \frac{\tau_3}{\tau_2}$$

Здесь τ_3 и τ_2 – средние времена, необходимые зонду М для перехода в новое и возвращение в старое положения соответственно.

Значениям предэкспонент, меньшим нормальных на 3–5 порядков, соответствуют значения x в интервале 12–25. Эти значения вполне приемлемы для реально малых амплитуд качаний низкомолекулярных веществ в полимерных матрицах (допускают угловые отклонения при качании много больше чем 1°). Другая особенность последнего выражения для $P(k_3/k_2)$ состоит в том, что оно допускает линейную связь логарифма предэкспоненты с эффективным значением энергии активации, т. е. компенсационный эффект.

Может быть представлен и четвертый случай: реакция образования старого ассоциата определяется конфигурационной диффузией в направлении к переходному состоянию, а нового – реакцией первого порядка. В этом случае следует ожидать аномально большие значения предэкспонент (много большие частот ориентационных качаний частиц в конденсированной фазе) и наличие компенсационного эффекта. Последний случай соответствует помещению зонда в «клетку с подвижными стенками». Вероятно, это то же самое, что называют кооперативным молекулярным движением [6].

На основании вышеизложенного движение низкомолекулярных веществ в слоях ПФ может быть охарактеризовано как качание частиц

в клетках с практически неподвижными стенками с малыми амплитудными отклонениями частиц от положения равновесия.

Сложный вид зависимости $\tau_k(T)^{-1}$ может быть объяснен изменениями физического состояния полимера, приводящими к изменению частотных и амплитудных характеристик движения зонда в матрице. Делать какие-то выводы относительно влияния структуры полимера на характер движения считаем пока нецелесообразным. Характеристики движения зонда, видимо, настолько чувствительны к малейшим изменениям структуры полимера, что часто даже незначительные в обычном понимании изменения в методике синтеза полимера приводят к совершенно различным зависимостям $\tau_k(T)^{-1}$. На рис. 1 приведены данные зависимости для полимера ПФ-З, полученные на разных партиях образцов (кривые 2, 4). Эти зависимости не похожи друг на друга, несмотря на то, что ПФ имеют одну и ту же структуру. Вероятно, решающее значение на характер движения частиц в слоях ПФ оказывают наличие разнозвездности, дефектности и других возможных нарушений в структуре полимера и степень совмещения этих нарушений со спиновым зондом.

Авторы благодарят В. В. Коршака и М. М. Теплякова за предоставление образцов ПФ и интерес к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Олейник А. В., Каракина Л. Н., Сергеев В. А., Черномордик Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 1, с. 48.
2. Треушников В. М., Кудрявцева Т. В., Олейник А. В., Сергеев В. А., Черномордик Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 4, с. 830.
3. Треушников В. М., Фролова Н. В., Олейник А. В. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, № 3, с. 620.
4. Кузнецов А. Н. Метод спинового зонда. М.: Наука, 1976, с. 210.
5. Феллер В. Введение в теорию вероятностей и ее приложения. М.: Мир, 1967, с. 498.
6. Бучаченко А. Л., Вассерман А. М. Свободные радикалы. М.: Химия, 1973, с. 408.

Горьковский государственный
университет им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
22.III.1982

УДК 541.64 : 542.952 : 547.39

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА В ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЕ ПОЛИМЕРОВ, ДЕФОРМИРОВАННЫХ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

Штанчаков А. Ш., Сергеев В. Г., Барановский В. Ю.,
Луковкин Г. М., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф.,
Кабанов В. А.

Недавно [1] было показано, что низкомолекулярные вещества, введенные в пористую структуру полимера, возникающую при его растяжении в активных жидких фазах, кристаллизуются с образованием упорядоченных текстур. Такие упорядоченные фазы обладают необычными теплофизическими свойствами [2], видимо, благодаря их особому состоянию, связанному с высокой дисперсностью и упорядоченностью. Описанным выше способом удается ввести в полимеры самые разнообразные органические и неорганические вещества, в том числе и мономеры [3].

Можно ожидать, что упорядоченный мономер способен полимеризоваться в полимерной матрице, как например, при полимеризации мономеров в канальных комплексах [4], в результате чего возникает возможность получения полимерных композиций. Данная работа посвящена изу-