

квантовой области в классическую для каждого из осцилляторов, что и наблюдается в эксперименте.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лифшиц И. М. Журн. эксперим. и теорет. физики, 1952, т. 22, № 4, с. 475.
2. Займан Дж. Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1966. 416 с.
3. Маделунг О. Теория твердого тела. М.: Наука, 1980. 416 с.
4. Титенков Л. С., Веттегрень В. И. В кн.: Современные проблемы развития текстильной промышленности и задачи подготовки инженерных кадров. М.: МТИ, 1983, с. 121.
5. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976, ч. 1. 370 с.
6. Vettegren V. I., Novak I. I., Friedland K.-J. Internat. J. Fracture, 1975, v. 11, № 5, p. 789.
7. Сакурада И., Ито Т., Накамае К. Химия и технология полимеров, 1964, № 10, с. 19.
8. Гинзбург Б. М. Дис. на соискание уч. ст. докт. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР. 524 с.
9. Веттегрень В. И., Прокопчук Н. Р., Коржавин Л. Н., Френкель С. Я., Котон М. М. Докл. АН СССР, 1976, т. 230, № 6, с. 1343.
10. Новикова С. И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 292 с.
11. Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982. 280 с.
12. Дезант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976. 472 с.
13. Safford G. J., Naumann A. W. Advances Polymer Sci., 1967, v. 5, № 1, p. 1.
14. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983. 248 с.

Московский текстильный
институт им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию
17.I.1985

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

УДК 541(64+14):547.792

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФТАЛОЦИАНИНОВ В СОПОЛИМЕРАХ НА ОСНОВЕ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА — МОДЕЛЯХ СВЕТСОБИРАЮЩЕЙ АНТЕННЫ ФОТОСИНТЕТИЧЕСКОГО АППАРАТА

*Рахнянская А. А., Ярославов А. А., Пишежецкий В. С.,
Татарова Л. А., Лопырев В. А.*

В работе [1] по моделированию светособирающей антенны фотосинтетического аппарата описаны свойства пространственно-сшитых пигмент-полимерных систем, полученных радикальной полимеризацией стирола, 1-винил-1,2,4-триазола (ВТ), 1,4-дивинилбензола (ДВБ) в присутствии флуоресцирующего пигмента — тетра-трет-бутилфталоцианина цинка (ТТФ). Доля ВТ в этих системах составляла 50 мол.%. Особенность таких систем — высокий квантовый выход флуоресценции: ее относительный квантовый выход $0,8 \pm 0,1$ при $(\text{ТТФ}) = 10^{-2}$ моль/л. Причина этого — образование координационной связи между атомами азота триазольных фрагментов сополимера и ионами цинка пигмента, что препятствует появлению в системе нефлуоресцирующих ассоциатов ТТФ [1, 2].

Поскольку мономерное состояние пигмента в исследованных сополимерах было следствием образования его комплекса с триазолом, важно было определить, насколько можно уменьшить содержание триазольного компонента в сополимере без ухудшения флуоресцентных свойств такой системы.

Исследование флуоресценции ТТФ в смеси толуол — 1-этил-1,2,4-триазол (ЭТ) (низкомолекулярных аналогов стирола и ВТ) показало, что высокий квантовый выход флуоресценции ($\varphi/\varphi_0=0,9$) сохраняется при содер-

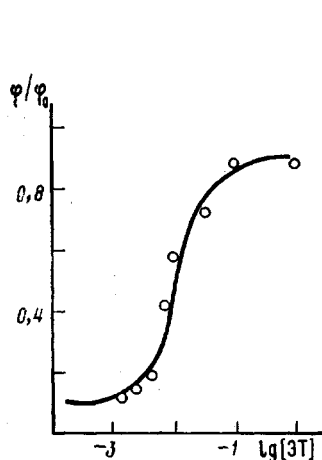


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость относительно квантового выхода флуоресценции φ/φ_0 ТТФ, растворенного в смеси толуол — ЭТ, от концентрации ЭТ. $[ТТФ]=10^{-2}$ моль/л; 25°

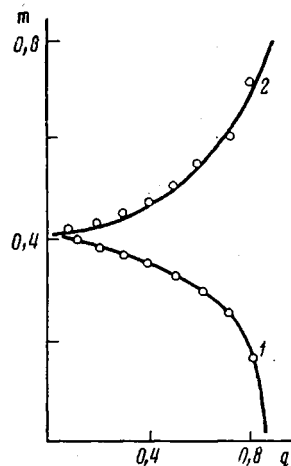


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость текущего состава сополимеров ВТ — стирол (1) и ВТ — ВП (2) от степени конверсии q . Исходное молярное соотношение мономеров ВТ: стирол или ВТ: ВП составляет 1:9 (m — доля звеньев стирола (1) и ВП (2) в сополимере)

жании ЭТ ≥ 10 мол. % (рис. 1). Аналогичная картина наблюдается и для сополимеров ВТ со стиролом и N-винилпирролидоном (ВП): изменение содержания ВТ в них от 50 до 10 мол. % не приводит к изменению величины φ/φ_0 , которая остается на уровне 0,9—1,0 (табл. 1).

Таблица 1

Состав и флуоресцентные характеристики полимерных пленок, содержащих ТТФ *

Системы	Состав полимерных пленок, мол. %			φ/φ_0^{**}
	M_1	M_2	ДВБ	
ВТ — стирол — ДВБ	50	47	3	1,0
	20	77	3	0,9
	10	87	3	0,9
ВТ — ВП — ДВБ	50	47	3	1,0
	20	77	3	0,9
	10	87	3	1,0

* Концентрация ТТФ составляла 10^{-2} моль/л.

** Квантовый выход флуоресценции определялся относительно значения квантового выхода флуоресценции раствора ТТФ в 1-этил-1, 2, 4-триазоле в концентрации 10^{-2} моль/л.

Получение шитых сополимеров с распределенным в них пигментом описано в работе [1]. Спектры флуоресценции регистрировали на спектроанализаторе «ВМ-Spectronics» (ФРГ), флуоресценцию возбуждали гелий-неоновым лазером ($\lambda_{возб} = 633$ нм).

Сополимеризацию ВТ со стиролом проводили в блоке, а ВТ с ВП – в присутствии ДМФА в предварительно вакуумированных ампулах при 60°. Инициатором служил ДАК ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Степень превращения доводили до 8–10%. Состав сополимеров ВТ – стирол определяли методом УФ-спектроскопии по поглощению фенольной группы при 270 нм и ИК-спектроскопии по соотношению интенсивностей полос поглощения триазольных (1260 см $^{-1}$) и фенольных колец (1580 см $^{-1}$). Состав сополимеров ВТ – ВП определяли методом ИК-спектроскопии по соотношению интенсивностей полос поглощения триазольных колец и карбонильных групп (1680 см $^{-1}$). Константы сополимеризации рассчитывали аналитическим методом [3].

Так как для формирования модельной полимерной светособирающей антенны с высокими параметрами флуоресценции достаточно ввести в систему не более 10 мол. % триазольного компонента, координационно связывающегося в комплекс с ТТФ, возникает вопрос о характере распределения ВТ в объеме заподимеризованного образца. При равномерном распределении ВТ и соответственно связанного с ним ТТФ в результате полимеризации должна получиться однородная пленка с концентрацией ТТФ, равной исходной. При неравномерном распределении ВТ в сополимере можно ожидать существенного повышения локальной концентрации пигмента в отдельных областях полимерной сетки, которая будет отличаться от средней по объему. В таком случае структура конечного сополимера будет напоминать структуру природной светособирающей антенны, в которой молекулы хлорофилла объединены в кластеры, содержащие 250–500 молекул пигмента [4].

Для ответа на вопрос о сравнительной активности мономеров в системах ВТ – стирол и ВТ – ВП и характере распределения триазольных звеньев в образующихся сополимерах была изучена кинетика сополимеризации в обеих системах и определены константы сополимеризации мономеров. Специальными экспериментами было установлено, что введение в полимеризующую систему ТТФ в концентрации 10^{-3} моль/л не сказывается на скорости процессов и составах образующихся сополимеров. Поэтому

Таблица 2

Состав сополимеров и константы сополимеризации стирола и ВТ, ВП и ВТ в зависимости от состава мономерной смеси *

Система	Содержание мономеров в исходной смеси, мол. %		Содержание M_2 в сополимере, полученном в отсутствие ТТФ, определенное методом		Содержание стирола в сополимере, полученном в присутствии ТТФ (10^{-3} моль/л) **	Константы сополимеризации	
	M_1	M_2	УФ	ИК		r_2	r_1
ВТ–стирол	77	23	—	—	85	$1,4 \pm 0,2$	$0,23 \pm 0,08$
	66	34	80	78	84		
	55	45	65	65	64		
	45	55	60	58	60		
	36	64	55	52	51		
	17	83	44	39	—		
ВТ – ВП	78	22	—	51	—	$0,045 \pm 0,01$	$2,2 \pm 0,2$
	59	41	—	30	—		
	36	64	—	22	—		
	28	72	—	20	—		
	19	81	—	14	—		

* Конверсия до 10%, [ДАК] = $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, полимеризацию проводили в массе.

** Состав сополимера определен методом ИК-спектроскопии.

в дальнейшем все исследования сополимеризации проводили в отсутствие пигмента. Состав сополимеров и значения r_1 и r_2 для обеих пар мономеров приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, для первой пары мономеров ВТ — стирол $r_1 < r_2$, для второй пары ВТ — ВП наблюдается обратная картина: $r_1 > r_2$. Это означает, что полимеризация как первой, так и второй пары мономеров приводит к образованию сополимеров, обогащенных одним из сомономеров, в первом случае — стиролом, во втором — ВТ. При глубоких конверсиях полностью исчерпывается один из мономеров, и процесс заканчивается гомополимеризацией второго менее активного мономера. Эту картину отражает зависимость текущего состава образующихся сополимеров от степени конверсии q (рис. 2). Кривые рассчитаны в предположении постоянства величин r_1 и r_2 при различных значениях q . Справедливость такого предположения подтверждается экспериментальными данными по составу сополимеров при глубоких степенях конверсии, совпадающими с расчетной зависимостью. Необходимо отметить, что в ходе полимеризации обеих систем происходит их микрорасплавление, приводящее к появлению мутности при достаточно больших значениях q .

Все сказанное выше свидетельствует о происходящей сегрегации сомономеров в обеих системах. Как следствие этого молекулы пигмента, координационно связанные с ВТ, неоднородно распределяются по объему сополимеров.

Картина формирования полимерной пространственно-сшитой пленки, содержащей пигмент, по-видимому, выглядит следующим образом. Уже с самого начала полимеризации из-за большого различия в величинах констант r_1 и r_2 образующийся сополимер значительно обогащен одним из мономеров. При этом второй менее активный мономер, являющийся плохим растворителем для образовавшегося полимера, вытесняется в микрообласти и концентрируется там. В основном его полимеризация начинается после того, как значительная доля активного мономера переходит в полимер. Наличие в системе сшивающего агента — ДВБ затрудняет взаимопроникновение полимерных цепей, т. е. диффузионные ограничения в полимеризующемся блоке наступают при невысоких степенях конверсии. В результате в сформировавшейся пленке имеются области, в которых локальная концентрация одного из мономеров может быть существенно выше средней по объему и приближаться к концентрации гомополимера в блоке. Такое микрорасплавление в системе тем резче, чем больше различие в константах сополимеризации мономеров.

Учитывая тенденцию пигмента ТТФ координационно связываться с триазольными циклами и, следовательно, концентрироваться в областях, обогащенных триазольным сомономером, можно оценить локальную концентрацию пигмента в сополимере. Она зависит от соотношения концентраций сомономеров и тем выше, чем меньше доля ВТ в мономерной смеси. Так, например, для сополимера ВТ — стирол состава 1 : 9 (для этого сополимера величина $\varphi/\varphi_0 = 0,6$ при средней концентрации ТТФ в реакционной смеси, равной 10^{-2} моль/л) локальная концентрация пигмента может приближаться к 10^{-1} моль/л, что соответствует средним концентрациям хлорофилла в светособирающих антеннах хлоропластов.

Таким образом, сшитые полимер-пигментные пленки на основе ТТФ и сополимеров ВТ воспроизводят некоторые особенности строения светособирающих антенн фотосинтетического аппарата растений, представляющего собой пигмент-белковый комплекс, в котором пигмент в высокой концентрации неоднородно распределен по белковой матрице.

Литература

1. Пшежецкий В. С., Ярослав А. А., Разнянская А. А., Брагинская О. В., Баргнев В. Я., Лукьянец Е. А., Калия О. Л., Рубин Л. Б. Докл. АН СССР, 1983, т. 271, № 2, с. 466.

2. Брагинская О. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1984.
3. Езриелев А. И., Брозина Е. Л., Роскин Е. С. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 7, с. 1670.
4. Anderson S. M. *Febbs Letters*, 1980, v. 117, p. 327.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
18.I.1985

УДК 541.65:539.3

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМИРОВАНИЯ НА СКОРОСТЬ СТРУКТУРИРОВАНИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОГО ОЛИГОМЕРА

Малкин А. Я., Шувалова Г. И.

Как правило, «живучесть» отверждаемых олигомерных материалов и композиций на их основе, как и скорость их отверждения, определяют либо в статических условиях (например, различными спектральными методами по изменению концентрации реакционноспособных групп), либо при очень небольшой скорости деформирования (по нарастанию вязкости материала или характеризующего ее крутящего момента при испытаниях материала методом ротационной реометрии). Между тем известны экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что живучесть отверждаемых олигомеров и композиций сокращается по мере роста скорости деформации. При этом под живучестью понимают период t^* , в течение которого вязкость (или касательное напряжение τ_0) сохраняется постоянной при заданной постоянной скорости сдвига. Вопрос о характере и причинах наблюдаемой зависимости t^* от $\dot{\gamma}$ тем более важен, что в реальных технологических условиях при переработке материала различными методами возникают довольно высокие скорости деформации, так что материал может потерять текучесть гораздо раньше, чем ожидается по t^* , измеренному в статических (или почти статических) условиях.

В принципе можно представить два возможных механизма влияния деформирования на скорость структурирования. Так, известны факты, когда повышение скорости сдвига явно влияло на скорость полимеризации, причем с ростом $\dot{\gamma}$ скорость реакции падала [1]. Известно также, что периодические деформации, осуществляемые с большими амплитудами, влияют на ход процесса отверждения эпоксидных олигомеров [2]. Однако было также показано [3–5], что деформирование при отверждении фенолформальдегидных смол влияет на t^* только потому, что при высоких скоростях сдвига происходит интенсивное тепловыделение, приводящее к ускорению реакции из-за повышения температуры отверждаемого олигомера. Хотя этот вывод полностью исключал «кинетическую» роль деформирования (в изотермических условиях), оставалось неясным, носит ли этот вывод частный характер применительно только к фенолформальдегидным олигомерам, или он имеет более общее значение, относясь к различным структурируемым олигомерам.

В настоящей работе исследовано влияние деформирования на скорость структурирования материалов совершенно другого типа, отверждаемых по иному механизму, а именно композиций на основе кремнийорганического олигомера.

Взятый в качестве объекта исследования материал ПР-4С представляет собой композицию на основе полиметилфенилсилоксанового олигомера (связующее) со стекловолокнистым и порошкообразным наполнителями [6]. Отверждение происходило под действием каталитической системы. Скорость отверждения определяли пластометрическим методом на ротационном приборе ППР-1 типа пластометра Ка-