

15. *Lochmann L., Pospisil J., Lim D.* Tetrahedron Letters, 1966, v. 7, № 2, p. 257.
16. *Самоцветов А. Р., Кирчевская И. Ю., Шалганова В. Г., Семенова Н. М., Хитров А. П., Проскуриня Н. П., Корбанова З. Н.* Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 1, с. 89.
17. *Cardona N., Figueruelo J. E.* An. quim. Real Soc. esp. fis y quim., 1972, v. 68, № 7/8, p. 967.
18. *Wardell J. L.* In: Comprehensive Organometallic Chemistry. Oxford: Pergamon Press, 1982, v. 1, p. 65.
19. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 111.
20. *Varsayi G.* Assignments for Vibrational Spectra of Benzene Derivatives. Budapest: Akademiai Kiado, 1973.

Научно-исследовательский
физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
11.X.1985

УДК 541.64:539.199

БЕЗДЕСТРУКТИВНОЕ ИСПАРЕНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИХОЛЕСТЕРИЛ- ω -МЕТАКРИЛОИЛОКСИУНДЕКАНОАТА

Григоров Л. Н., Шклярова Е. И.

Разработка методов бездеструктивного испарения труднолетучих соединений представляет значительный интерес и весьма важна для дальнейшего развития аналитической масс-спектрометрии [1]. Среди таких соединений особое место занимают макромолекулы и полимеры с $M > (1 - 2) \cdot 10^4$, бездеструктивное испарение которых считается сейчас принципиально невозможным [2]. По-видимому, это устоявшееся представление устарело в связи с появлением описываемого ниже метода испарения макромолекул с $M > 10^5$.

Все предшествовавшие попытки испарения приводили к деструкции макромолекул, так как требовалось одновременно разорвать все адсорбционные связи молекулы с поверхностью твердого тела. Однако поскольку полная энергия адсорбции макромолекулы значительно больше энергии ее отдельных внутримолекулярных связей, при сильном нагревании или бомбардировке частицами высокой энергии [3, 4] молекуле термодинамически выгоднее сначала деструктировать, а затем испариться в виде отдельных фрагментов.

Предлагаемый метод принципиально отличается от предшествующих тем, что при сравнительно низкой температуре, гарантирующей от термодеструкции полимера, позволяет последовательно разрывать адсорбционные связи макромолекулы вплоть до момента ее испарения. Для этого поверхность надо подготовить в виде подложки из легко сублимирующего вещества и адсорбировать на нее макромолекулы в виде изолированных, практически не взаимодействующих глобул. Тогда уже при слабом нагревании в вакууме подложка начнет быстро разрушаться, что приведет к снижению энергии адсорбции за счет уменьшения площади контакта

макромолекулы с поверхностью. Когда энергия адсорбции станет меньше энергии отдельных внутримолекулярных связей, термодинамически выгодным будет испарение макромолекулы как целого.

Очевидно, такой процесс может происходить, когда поверхностная концентрация глобул заметно меньше монослойной. Только в этом случае подложка может достаточно свободно сублимироваться, а испарение макромолекул не тормозится когезионными связями между ними.

В качестве легко сублимирующегося вещества подложки выбрали SeO_2 , давление паров которого возрастает от 10^{-5} Па до 10 Па при повышении температуры от 290 до 420 К. Диоксид селена удобен тем, что он в вакууме быстро сублимируется при 360–420 К, т. е. в диапазоне температур, исключающих возможность деструкции молекул полимера; стоеч в воздушной атмосфере; практически не сублимируется в процессе приготовления образцов при атмосферном давлении и комнатной температуре: не растворяется в органических растворителях при адсорбции на подложку молекул полимера из раствора.

Эксперимент состоял из нескольких перечисленных ниже стадий, после каждой из которых состояние поверхности образцов контролировалось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [5] с помощью электронного спектрометра ЭС-2401.

1. Медную пластинку площадью 1 cm^2 тщательно очищали от загрязнений и окислов сначала механически, а затем с помощью ионного травления.

2. В вакууме 10^{-3} Па напыляли на пластинку слой SeO_2 толщиной $\sim 30\text{--}50$ нм.

3. На поверхность SeO_2 адсорбировали гептан, нанося на нее стеклянной палочкой несколько капель гептана, с последующим высушиванием на воздухе при 290 К. Эта операция нужна для контрольных целей.

4. Адсорбировали полимер, нанося на подложку несколько капель раствора полихолестерил- ω -метакрилоилоксиундеканоата (**ПХМ-10**) в гептане (концентрация $10^{-3}\%$) с последующим высушиванием растворителя на воздухе при 290 К.

ЖК-полимер ПХМ-10 [6] со средней $M=4\cdot 10^5$, определенной по светорассеиванию, был выбран потому, что его молекулы принимают глобулярную конформацию уже при растворении в гептане. Это должно способствовать их адсорбции на SeO_2 также в виде глобул.

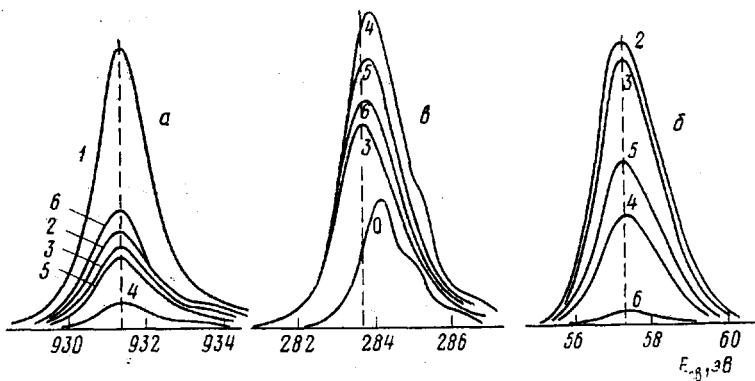
5. Помещали приготовленный образец в вакуумную камеру спектрометра ЭС-2401, откачивали при 290 К до давления 10^{-3} Па, после чего нагревали в течение 10 мин, во время которых температура почти линейно возрастала до 360 К.

6. Продолжали нагревание еще 10 мин, к концу которых температура достигала 400 К.

На рисунке представлены электронные спектры аналитических линий $\text{Cu } 2p_{\frac{1}{2}}$, $\text{Se } 3d$ и $\text{C } 1s$, отражающие динамику изменения состояния поверхности после каждой из перечисленных стадий. Благодаря чувствительности метода РФЭС к химической структуре молекул углерод молекул ПХМ-10 легко отличить от углерода гептана и углеводородного фона прибора, поскольку эти линии заметно различаются по форме и положению максимума. Неизменность глобулярной конформации молекул ПХМ-10 при $T \leq 400$ К, лежащий ниже температуры плавления полимера, обеспечивает постоянство этих спектральных различий и их независимость от химической природы поверхности, на которой адсорбированы глобулы. Эта независимость обусловлена тем, что большой диаметр глобул ПХМ-10 существенно превышает толщину слоя ~ 1 нм, в котором адсорбционное взаимодействие может приводить к появлению спектральных различий.

Из рисунка хорошо видно, как нанесение на поверхность каждого последующего слоя экранирует нижележащие слои, что приводит к снижению интенсивности линии Cu при напылении SeO_2 , и далее линий Cu

и Se в результате адсорбции гептана и молекул ПХМ-10. Видно также, что после адсорбции глобул ПХМ-10 линия C 1s возрастает почти вдвое, так как крупные глобулы полимера, даже занимающие незначительную часть поверхности, содержат больше углеродных атомов, чем маленькие молекулы гептана, адсорбированные на поверхности SeO_2 , практически монослоем. Следует подчеркнуть, что линия, полученная вычитанием спектра углерода 3 из спектра углерода 4, по форме и положению максимума точно совпадает с линией углерода полимера ПХМ-10 в кристаллическом состоянии. Это доказывает, что превышение спектра углерода 4 над спектром 3 обусловлено адсорбцией именно полимерных, а не каких-



Кинетика изменения спектральных линий меди $\text{Cu} 2p_{\frac{1}{2}}$ (a), селена $\text{Se} 3d$ (b) и углерода C 1s (c) при бездеструктивном испарении ПХМ-10. Цифры у кривых соответствуют состоянию поверхности последующих стадий: 1 — очистка меди; 2 — нанесение слоя диоксида селена; 3 — адсорбция гептана и углеводородов из остаточных газов прибора ЭС-2401; 4 — последующая адсорбция молекул ПХМ-10; 5 — первое нагревание до 360 К; 6 — второе нагревание до 400 К. 0 — спектр линии углерода кристаллического образца полимера ПХМ-10, строго совпадающий с разностью спектров углерода 4 и 3. Вертикальные штриховые линии помогают следить за изменением положения максимумов спектральных линий в ходе процесса

либо иных молекул. Концентрация полимерных глобул после стадии 4 заметно меньше монослойной, так как при монослойном покрытии поверхности крупными глобулами интенсивность линий Cu и Se упала бы до нуля.

Даже кратковременное и сравнительно слабое нагревание до 360 К уже вызывает некоторое разрушение сублимирующегося слоя SeO_2 , приводящее к испарению примерно половины адсорбированных молекул ПХМ-10. Это следует из спектра углерода 5, который менее интенсивен чем спектр 4, а по положению максимума занимает промежуточное положение между спектрами 4 и 3. Испарение части молекул полимера уменьшает экранировку нижележащих слоев, в связи с чем возрастает интенсивность линий Cu и Se.

Продолжение нагревания до 400 К приводит практически к полному испарению молекул ПХМ-10, как видно из спектра углерода 6, который уже почти не отличается от спектра 4 адсорбированного гептана и углеводородного фона. Одновременно почти заканчивается и сублимация SeO_2 , что следует из резкого снижения интенсивности линии Se. Значительное возрастание сигнала Cu свидетельствует об очистке поверхности от полимера и SeO_2 .

Таким образом, результаты эксперимента показывают, что возможно создание таких условий, при которых крупные полимерные молекулы приобретают способность испаряться и переходить в газовую фазу без термической деструкции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полякова А. А. Молекулярный масс-спектральный анализ органических соединений. М.: Химия, 1983, с. 147.
2. Регель В. Р., Амелин А. В. В кн.: Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1974, т. 2, с. 149.
3. Torgerson D. F. Internat. J. Mass Spectrom. and Ion Phys., 1983, v. 53, p. 27.
4. Танцырев Г. Д., Клейменов Н. А. Докл. АН СССР, 1973, т. 213, № 3, с. 649.
5. Карлсон Т. Фотоэлектронная и оже-спектроскопия. Л.: Машиностроение, 1981.
6. Freidzon Y. S., Haritonov A. V., Shibaev V. P., Platé N. A. Europ. Polymer J., 1985, v. 21, № 3, p. 211.

Институт синтетических
полимерных материалов АН СССР

Поступила в редакцию
11.X.1985

УДК 541.64:536.7

МЕХАНИЧЕСКИ ОБРАТИМОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ФАЗ В СИСТЕМЕ ПОЛИСТИРОЛ, СШИТЫЙ ДИВИНИЛБЕНЗОЛОМ,— ЦИКЛОГЕКСАН

Вшивков С. А., Лубягин М. Н.

Хорошо известно, что растяжение каучуков и резин часто сопровождается их кристаллизацией. Однако сведения о влиянии деформации растяжения или сжатия на аморфное фазовое разделение отсутствуют. В этой связи цель настоящей работы — изучение влияния деформаций растяжения и сжатия на фазовое равновесие в системе ПС, шитый ди-винилбензолом (ДВБ),— циклогексан (ЦГ).

ПС получали полимеризацией стирола при 75°, в качестве инициатора использовали перекись бензоила. Сшивющим агентом служил ДВБ с содержанием мета- и пара-изомеров: 2/1. ММ линейного ПС, полученного в отсутствие ДВБ в этих условиях, составляла $\bar{M}_n = 1,03 \cdot 10^5$. Образцы шитого ПС в виде цилиндров длиной ~3 см и диаметром ~0,5–0,6 см выдерживали в ЦГ при 60° в течение нескольких суток до равновесного набухания. Было обнаружено, что образцы с содержанием ДВБ > 7% практически не набухают в ЦГ, при содержании ДВБ от 1 до 7% — немного набухают, но они практически не обладают высокогибкими свойствами, присущими образцам с содержанием ДВБ 0,3–0,5% в набухшем состоянии.

Образцы набухшего ПС помещали в ванну с ЦГ, которую медленно охлаждали до температур ниже температур помутнения образцов. Затем при фиксированных температурах образцы термостатировали в течение 15–20 мин и подвергали деформациям растяжения и сжатия, наблюдая за изменением их оптических свойств. При этом было обнаружено интересное явление: при растяжении или сжатии мутные образцы становились прозрачными и оставались такими в течение ≥ 20 мин до снятия напряжения. После прекращения деформирования образцы снова мутнели. Обнаруженное явление было полностью обратимо и многократно повторялось при деформациях растяжения или сжатия. При более низких температурах явление механически обратимого фазового разделения наблюдалось при больших деформациях ϵ . В исследованном диапазоне деформаций (рис. 1) обнаружена линейная связь между ϵ и ΔT (где ΔT —