

Равновесные свойства адсорбированного участка, кольца и моста при $\alpha l_p \ll h$

Области изменения сорбционных свойств поверхности	Z^I	l_I	w_I	Z^K	l_K	w_K	Z^M	l_M	w_M
$h \ll h_{\text{эфф}}$	1	αl_p	1	1	$2h$	$\sqrt{\frac{h}{5l_p}}$	$\frac{2l_p}{h}$	$\frac{h^2}{2l_p}$	$\sqrt{\frac{2}{5}}$
$l_p \ll h_{\text{эфф}} \ll h$	1	αl_p	1	1	$6h_{\text{эфф}}$	$\sqrt{\frac{h_{\text{эфф}}}{l_p}}$	$\frac{2l_p}{h_{\text{эфф}}} e^{-h/2h_{\text{эфф}}}$	$3h_{\text{эфф}} l_p$	$\sqrt{\frac{2h_{\text{эфф}}}{h}}$
$a \ll h_{\text{эфф}} \ll l_p$	$2\left(\frac{l_p}{h_{\text{эфф}}}\right)^2$	$\frac{\alpha l_p}{2}\left(\frac{l_p}{h_{\text{эфф}}}\right)^2$	1	$\frac{1}{2}\left(\frac{h_{\text{эфф}}}{l_p}\right)^2$	$4h_{\text{эфф}}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$e^{-h/2h_{\text{эфф}}}$	h	$2\sqrt{\frac{h^3_{\text{эфф}}}{l_p^2 h}}$

сорбированного участка и кольца даже при $l_I, l_K \gg a$. В то же время для моста по мере увеличения энергии сорбции (или уменьшения $h_{\text{эфф}}$) относительные флуктуации длины уменьшаются и становятся малыми $w_M \ll 1$ при $h_{\text{эфф}} \ll h$.

Автор благодарит А. М. Косевича за обсуждение результатов работы и ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

- Лифшиц И. М. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1968. Т. 55. № 6. С. 2408.
- Лифшиц И. М., Гросберг А. Ю., Ходлов А. Р. // Успехи физ. наук. 1979. Т. 127. № 3. С. 353.
- Гросберг А. Ю. // Биофизика. 1979. Т. 24. № 1. С. 32.
- Косевич А. М., Ковалев А. С., Поляков М. Л. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1980. Т. 79. № 4. С. 1385.
- Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. 368 с.
- Di Marzio E. A., Rubin R. I. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 9. P. 4318.
- Birshtein T. M. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 4. P. 715.
- Бирштейн Т. М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1828.
- Birshtein T. M. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 1. P. 45.
- Birshtein T. M., Zhulina E. B., Skvortsov A. M. // Biopolymers. 1979. V. 18. № 5. P. 1171.
- Zhulina E. B., Gorbunov A. A., Birshtein T. M. // Biopolymers. 1982. V. 21. № 6. P. 1021.
- Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М., 1976. Ч. 1. 584 с.

Физико-технический институт
низких температур АН УССР

Поступила в редакцию
28.V.1986

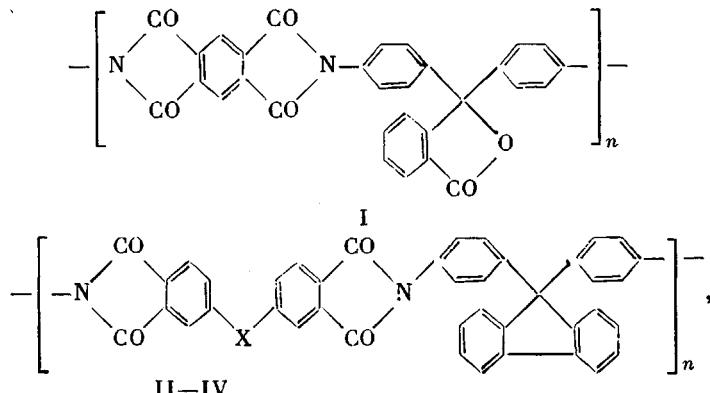
УДК 541(64+183.12)

КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА РАСТВОРИМЫХ КАРДОВЫХ ПОЛИИМИДОВ С НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ДОНОРАМИ ЭЛЕКТРОНА

Ламская Е. В., Пебалк Д. В., Котов Б. В.,
Выгодский Я. С., | Праведников А. Н. |

Ароматические полииимиды образуют комплексы с переносом заряда (КПЗ) как с акцепторами [1], так и с донорами [2] электрона, однако количественное изучение затрудняется нерастворимостью, присущей большинству полимеров этого класса.

В настоящей работе для проведения такого исследования акцепторами электрона служили растворимые кардовые ПИ [3] структуры



где $X=CO$ (II), SO_2 (III) и O (IV).

Эти ПИ растворимы в амидных и некоторых хлорированных растворителях; для изучения КПЗ использовали 1,1,2,2-тетрахлорэтан (ТХЭ) и N-метилпирролидон (МП). Электроакцепторные свойства кардовых ПИ были изучены ранее [4] методом полярографического восстановления в амидных растворителях; из потенциалов полуводяного восстановления оценены абсолютные значения сродства к электрону E_A , которые составляли 1,66 (I); 1,47 (II, III) и 1,12 эВ (IV) при использовании в качестве стандарта известного абсолютного значения E_A *n*-хлоранила, равного 2,46 эВ [5]. Модельными низкомолекулярными акцепторами служили пиромеллитовый диангидрид (V), N,N'-диметилпиromеллитимид (VI) и специально синтезированный N,N'-бис[4-(дифенилметил)-фенил]пиromеллитимид (VII), т.пл. 285–286°, наиболее близко моделирующий кардовый полипиromеллитимид I.

В качестве доноров электрона для образования КПЗ использовали N-метилкарбазол (МК) и его гетероаналоги (дibenзтиофен, дibenзофуран, флуорен), дифениламин, полициклические ароматические углеводороды (нафталин, антрацен, пирен, азулен), а также высокомолекулярные аналоги МК – поли-N-винилкарбазол (ПВК) и поли-N-(2,3-эпоксипропил)карбазол (ПЭПК). Применяли образцы ПВК¹ (очищенные фракции с $M_n=4,7 \cdot 10^3$ и $4,17 \cdot 10^3$ и ПЭПК (олигомер, $M_n=720$) отечественного производства, а также высокомолекулярный ПВК марки «Лювикан» $M=170$ (ФРГ).

Измерения спектров поглощения КПЗ и определение констант равновесия комплексообразования проводили в термостатированных кварцевых кюветах на спектрофотометрах «Perkin – Elmer» (модель 554) и «Shimadzu UV-365».

Типичные спектры поглощения КПЗ кардовых ПИ с низкомолекулярными донорами, измеренные в ТХЭ при учете поглощения исходных компонентов, приведены на рис. 1 для случая КПЗ кардового полипиromеллитимида; доноры и акцептор взяты в одной и той же мольной концентрации. Для КПЗ с полициклическими углеводородами обнаруживается одна полоса переноса заряда простой формы. Более сложный вид имеет спектр КПЗ с МК, характеризующийся наличием по меньшей мере двух максимумов, что может быть объяснено образованием двух различных конфигураций КПЗ, соответствующих различным молекулярным орбиталам донора [6]. Дibenзтиофен, дibenзофуран и флуорен образуют КПЗ, имеющие одну полосу переноса заряда с одинаковой λ_{\max} , что согласуется с их одинаковыми потенциалами ионизации I [7]. Спектры КПЗ, измеренные в МП, имеют меньшую интенсивность и более коротковолновые λ_{\max} по сравнению со спектрами, измеренными в ТХЭ. Для максимумов полос наблюдаются характерные линейные зависимости от I в ряду однотипных доноров и от E_A кардовых ПИ.

КПЗ кардовых ПИ с полимерными донорами (ПВК и ПЭПК) обнаруживают спектры поглощения, по форме и положению максимумов мало отличающиеся от спектров соответствующих КПЗ с МК. Интенсивности полос при одинаковых мольных концентрациях полимерных доноров и МК и при одной и той же концентрации полиимида уменьшаются в ряду

¹ Образцы предоставлены И. И. Пашкиным (МИТХТ им. М. В. Ломоносова).

$\text{МК} > \text{ПЭПК} > \text{ПВК}$. При образовании КПЗ с олигомерными ПВК и ПЭПК не происходит структурирования раствора или выпадения комплекса в осадок, как это отмечается в некоторых работах [8], где изучалось образование КПЗ между полимерными компонентами; однако при использовании высокомолекулярного образца ПВК («Лювикан» М-170) наблюдается структурирование смешанного раствора и его помутнение, не позволяющее провести надежное измерение спектра поглощения.

При образовании КПЗ кардового полипиромеллитимида I с низкомолекулярным донором (пиреном) в ТХЭ обнаружено явление термообра-

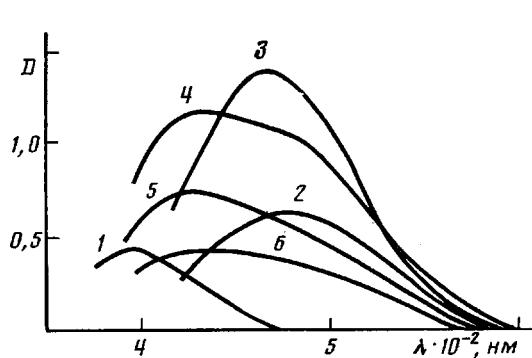


Рис. 1

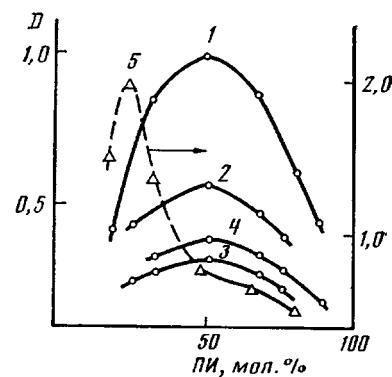


Рис. 2

Рис. 1. Спектры поглощения комплексов кардового полипиромеллитимида с нафталином (1), антраценом (2), пиреном (3), N-метилкарбазолом (4), полиэпоксипропилкарбазолом (5) и поливинилкарбазолом (6) в ТХЭ; доноры в одинаковой мольной концентрации при одной и той же концентрации полимида

Рис. 2. Графики изомольных серий для комплексов кардового полипиромеллитимида с N-метилкарбазолом (1), полиэпоксипропилкарбазолом (2), поливинилкарбазолом (3) и пиреном (5) и комплекса полимида II с N-метилкарбазолом (4) в ТХЭ. Пояснения в тексте

тимого структурирования. В этом случае при смешении растворов отдельных компонентов образуются непрозрачные студневидные смеси, которые при нагревании переходят в окрашенную однородную жидкость, застывающую при последующем охлаждении в виде окрашенного прозрачного студневидного или стеклообразного тела в зависимости от концентрации и соотношения компонентов. Процессы «плавления» и затвердевания можно повторять многократно, при этом уменьшается интенсивность поглощения КПЗ при нагревании и восстанавливается окраска при охлаждении. Однородные студни образуются при добавлении раствора пирена к раствору полипиромеллитимида I; при обратном порядке смешения образуются, как правило, окрашенные малопрозрачные и неоднородные массы, которые невозможно превратить в гомогенный раствор даже при температуре кипения растворителя. Это явление не наблюдается для растворов КПЗ в МП, а также для других кардовых ПИ.

Структурирование растворов полипиромеллитимида I при образовании КПЗ с пиреном в ТХЭ подтверждено реологическими исследованиями², в которых использовали раствор, содержащий 5 вес.% полипиромеллитимида I и 2,5 вес.% пирена в ТХЭ. Медленное охлаждение нагретого до 50° раствора приводит к потере им текучести в интервале 29–31,5° и затвердеванию при более низких температурах. Изучение этой системы на «Реотесте-2» (с рабочим узлом «плита — конус» при 25° и различных градиентах скорости показало, что со временем имеет место резкое понижение вязкости от очень высоких значений до значений, характерных

² Реологические измерения выполнены М. К. Пактером (УкрНИИ пластмасс, г. Донецк).

для жидкости; при прекращении испытания исходная вязкость частично восстанавливалась, однако полное ее восстановление может быть достигнуто только путем «переплавления» образца при более высоких температурах.

Естественно предположить, что причиной обратимого структурирования в системе карбовый полипиромеллитимид I — пирен является образование КПЗ иной стехиометрии, чем 1 : 1, например 2 : 1. Комплексы такого состава могут быть узлами образующейся пространственной сетки. На рис. 2 приведены графики изомольных серий для КПЗ карбовых ПИ с МК, ПВК и ПЭПК, а также для КПЗ полипиромеллитимида I с пиреном. Для КПЗ карбазолилсодержащих доноров, в том числе полимерных, максимум оптической плотности достигается при эквимольном соотношении компонентов, что указывает на образование комплексов состава 1 : 1. В случае КПЗ полипиромеллитимид I — пирен состав комплекса 2 : 1 не подтверждается; при мольной доле пирена > 0,5 наблюдается структурирование раствора и резкое увеличение оптической плотности, что не позволяет надежно определить истинную стехиометрию комплекса. Вполне возможно, что сшивание ПИ-цепей в данном случае происходит путем связывания уже образовавшихся комплексов состава 1 : 1 или непосредственно, или через дополнительные молекулы пирена. Определенным аргументом в пользу этого предположения являются результаты работы [9], указывающие на то, что КПЗ высших порядков имеют структуру не простого сандвича (типа Д..А..Д), а скорее структуру типа А..Д..Д. Пирен, как известно [10], весьма склонен к образованию эксимеров даже в разбавленных растворах. Возможно, что структурирование в рассмотренной системе является следствием такой склонности к образованию ассоциатов.

Константы равновесия образования КПЗ в системах полипиромеллитимид — МК и полииimid I — ПВК в ТХЭ, а также для первой из этих систем в МП, определены из спектрофотометрических данных по методу Бенеши — Гильдебранда при использовании большого избытка донорного компонента. Исследованы также система полииimid I — МК при избытке полимида и системы, включающие модельные низкомолекулярные акцепторы V—VII и МК или ПВК в ТХЭ. Как уже отмечалось, КПЗ N-замещенных производных карбазола с различными π-акцепторами характеризуются сложной формой спектров поглощения, состоящих по меньшей мере из двух перекрывающихся полос переноса заряда [6]; это наблюдается и в случае исследованных КПЗ (рис. 1). Для оценки количественных характеристик комплексообразования использовали поглощение КПЗ при $\lambda = 500$ нм, что позволяет охарактеризовать образование преимущественно одной из конфигураций комплекса, в которой активна наиболее высокая занятая молекулярная орбиталь донора. Измерения проводили в интервале 25–55°, полученные результаты представлены в таблице.

Из этих данных следует, что значения K_p для системы полииimid I — МК в ТХЭ, определенные как при избытке МК, так и при избытке ПИ, совпадают при одинаковых значениях ε в пределах 30%, что указывает на исключительное образование КПЗ состава 1 : 1. Величина ε для этого КПЗ в высокополярном МП значительно ниже, чем в ТХЭ, хотя значения K_p близки. Величины ε , как в ТХЭ, так и в МП, сохраняются постоянными в исследованном температурном интервале.

Для системы полииimid I — ПВК, где оба компонента являются полимерами, значения K_p в 30–40 раз превышают значения для системы полииimid I — МК. При этом наблюдаются гораздо более низкие значения ε , уменьшающиеся с ростом температуры. Следует обратить внимание на отсутствие определенной зависимости K_p от температуры, что может быть связано с изменениями конформации макромолекул при повышении температуры. Изменениями конформации не только с температурой, но также и с концентрацией, возможно, объясняется неуличка попыток опреде-

Характеристики комплексообразования кардового полипиromелитимида I и модельных акцепторов электрона с МК и ПВК (растворитель ТХЭ)

Система, №	Состав	Значения $\epsilon_{500 \text{ nm}} \cdot 10^{-4} / K_p$ при			
		25°	35°	45°	55°
1	I + МК	—	5/0,17	5/0,14	5/0,12
2	I + МК	5/0,13	5/0,12	5/0,11	—
3	I + МК	2/0,17	2/0,15	2/0,14	2/0,13
4	I + ПВК ($M_n = 4,7 \cdot 10^3$)	0,083/4,27	0,077/4,06	0,061/4,70	0,05/5,10
5	VI + ПВК ($M_n = 4,2 \cdot 10^3$)	0,29/1,41	0,28/1,23	0,28/1,15	—
6	VI + ПВК («Лювикан»)	1,4/0,24	1,4/0,23	1,4/0,21	—
7	V + МК	1/5,85	1/4,74	1/3,89	1/3,18
8	VI + МК	1,15/1,21	1,15/1,02	1,15/0,90	—
9	VII + МК	1,3/0,58	1,3/0,50	1,3/0,45	1,3/0,41

Примечание. Для системы 1 использован избыток полииамида, для систем 2—9 — избыток донора. Для системы 3 растворителем служил МП.

ления значений K_p для КПЗ полииамида I с гибкоцепным ПЭПК по методу Бенеши — Гильдебранда.

Относительно высокие значения K_p в случае полностью полимерного КПЗ, несомненно, связаны с кооперативным характером взаимодействия макромолекул при комплексообразовании. Донорно-акцепторные связи между макромолекулами могут образоваться одновременно в нескольких местах, и при разрыве одной из них ранее связанные звенья донора и акцептора удерживаются вблизи друг друга остающимися связями; это повышает вероятность обратного соединения в КПЗ и должно приводить к повышенным значениям K_p по сравнению с КПЗ, включающим аналогичный низкомолекулярный донор.

Для КПЗ, образованных модельными акцепторами V—VII и МК, значения K_p уменьшаются в ряду V>VI>VII, что соответствует возрастанию стерических затруднений в акцепторе для комплексообразования. На примере КПЗ VI с МК и ПВК показано, что при замене низкомолекулярного донора на полимерный со сравнительно низкой ММ величина K_p практически не изменяется, однако при дальнейшем возрастании ММ донора наблюдается значительное уменьшение K_p .

Следует отметить большие различия в значениях ϵ между КПЗ, состоящими из низкомолекулярных компонентов или включающими их ($\epsilon \geq 10^3$), и полностью полимерными КПЗ ($\epsilon \approx 10^2$). Можно предположить, что в первом случае в оптическое поглощение КПЗ значительный вклад вносят контактные (неравновесные) комплексы; в случае полностью полимерных КПЗ подвижность не связанных в комплекс донорных и акцепторных звеньев ограничена имеющимися донорно-акцепторными связями между макромолекулами, что должно приводить к резкому уменьшению вклада контактных комплексов в оптическое поглощение КПЗ.

Представленные данные количественно характеризуют способность растворимых кардовых ПИ к образованию КПЗ с низкомолекулярными и полимерными донорами электрона. В последнем случае наблюдается хорошо выраженный кооперативный полимерный эффект, несмотря на структурное несоответствие и различную периодичность полимерных цепей донора и акцептора и значительные стерические затруднения для комплексообразования, существующие в кардовом ПИ. В связи с этим можно ожидать высокую степень кооперативности предполагаемого в сих ПИ межцепного донорно-акцепторного взаимодействия [2].

ЛИТЕРАТУРА

- Гордина Т. А., Котов Б. В., Колников О. В., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 5. С. 378.

2. Котов Б. В., Гордина Т. А., Войцехов В. С., Колников О. В., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 3. С. 614.
3. Виноградова С. В., Коршак В. В., Выгодский Я. С. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 4. С. 809.
4. Пебалк Д. В., Спасибин Ю. Л., Котов Б. В., Выгодский Я. С., Праведников А. Н. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 242. № 3. С. 625.
5. Кампар В. Э., Нейланд О. Я. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 6. С. 945.
6. Ledwith A., Landman U. // Macromolecules. 1976. Т. 9. № 4. С. 833.
7. Гурвич Л. В., Каракеев Г. В., Кондратьев В. Н., Лебедев Ю. А., Медведев В. А., Потапов В. К., Ходеев Ю. С. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., 1974.
8. Tazuke S., Nagahara H. Makromolek. Chem. 1980. В. 181. № 10. S. 2217.
9. Pearson J. M., Turner S. R., Ledwith A. // Molecular Association/Ed. by R. Foster. L.-N. Y. 1979. V. 2. P. 79.
10. Барлгроп Дж., Коул Дж. Возбужденные состояния в органической химии. М., 1978. С. 132.

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

Поступила в редакцию
2.VI.1986

УДК 541.64 : 539.199

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ЦЕПЕЙ СЕТКИ ПО ДЛИНАМ ПРИ РАВНОВЕСНОМ И НЕРАВНОВЕСНОМ СПИВАНИИ

Соловьев М. Е., Раухваргер А. Б., Иржак В. И.

Теоретическое изучение процессов спивания макромолекул в течение длительного времени вызывает интерес исследователей [1–3]. Наиболее плодотворные результаты получены путем непосредственного моделирования процесса спивания на ЭВМ методом Монте-Карло. Здесь можно выделить такие аспекты проблемы, как оценка размеров спищего полимерного клубка [3], изучение кинетики реакции спивания [4], определение вкладов различных типов спищих структур при разных режимах спивания [5]. Вместе с тем представляло интерес теоретически оценить влияние степени равновесности процесса спивания на распределение по длиnam активных цепей и свободных концов макромолекул.

Распределение цепей эластомерной сетки по длиам в значительной степени определяет как деформационные свойства вулканизатов, так и предельные характеристики, такие как прочность и долговечность. Экспериментальные факты свидетельствуют о том, что распределение цепей по длиам в первую очередь определяется механизмом и условиями процесса спивания [6, 7].

Если спивание происходит достаточно быстро, то конформационные свойства цепей практически не должны влиять на вероятность образования узлов. Такой процесс образования сетки будем называть неравновесным. Однако если спивание протекает в условиях, близких к равновесным, то реализация различных конформационных состояний цепи будет приводить к тому, что вероятность образования узлов будет зависеть от длины участков цепей между узлами.

Рассмотрим полимерную молекулу, состоящую из J -свободносочлененных сегментов, которая в процессе вулканизации спивается N узлами. Будем считать, что узлы образуются в точках соединения сегментов. Если считать, что узлы образуются по закону случая и конформационная энтропия цепи не влияет на вероятность образования узлов, то придем к экспоненциальному распределению цепей по длиам [6].

Учтем теперь возможность реализации различных состояний цепи при спивании. Для цепи с двумя закрепленными концами, пользуясь гауссо-