

Часть полученных образцов разрушали с целью определения равновесного набухания в соответствующих растворителях ядра и оболочки.

Физико-химические характеристики использованных растворителей соответствовали приведенным в справочной литературе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мизеровский Л. Н. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 12.
2. Пискунова Е. Е., Кулезнев В. Н., Коровкин В. В. // Новые разработки в области производства искусственных кож и пленочных материалов/Под ред. Калашникова В. Г., Мизеровского Л. Н. М., 1983. С. 105.
3. Комаров С. А., Пискунова Е. Е., Кулезнев В. Н., Коровкин В. В., Колесников А. А., Прик И. К. // Коллонд. журн. 1986. № 1. С. 152.
4. Мизеровский Л. Н. М., 1987. 17 с.—Деп. в ЦНИИТЭИлэгпром 20.08.87, № 2106-лп.
5. Лукьянова А. М., Гудименко В. И., Баллябина М. А., Зайцев О. Г. // Каучук и резина. 1979. № 8. С. 33.
6. Абалихина Т. М., Троицкая Т. А., Гудименко В. И., Пересыпкина С. В. // Кожев.-обувная пром-сть. 1979. № 5. С. 54.

Ивановский научно-исследовательский институт
пленочных материалов и искусственной кожи
технического назначения

Поступила в редакцию
9.XII.1987

УДК 541.64:539.124

САМОПРОИЗВОЛЬНАЯ ГЕНЕРАЦИЯ КВАЗИСВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В СЛАБОПОЛЯРНЫХ КАУЧУКОПОДОБНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Андреев В. М., Григоров Л. Н.

Ранее было показано [1], что зарядовая самоорганизация некоторых полимеров, приводящая к появлению токопроводящих надмолекулярных структур — суперполяронов, является термодинамическим следствием сочетания высокоэластического состояния слабополярного полимера и наличия квазисвободных сольватированных электронов (поляронов). Ниже покажем, что самоионизация таких полимеров, приводящая к самопроизвольной генерации поляронов, также является термодинамически выгодным процессом, в результате которого поляроны могут накапливаться в высокой концентрации.

При ионизации молекулы, когда удаляется один из электронов, происходит перераспределение плотности остальных электронов вблизи ионизованного атома. Поэтому химическая связь не разрывается, но ее энергия E_{cb} снижается в ~2 раза (например, энергия диссоциации иона H_2^+ составляет 59% от энергии диссоциации молекулы H_2 [2]). Тогда вертикальный потенциал внутренней ионизации I_{vn} полимера с высокочастотной диэлектрической проницаемостью ϵ_∞ можно записать так

$$eI_{vn} \approx \frac{E_{cb}}{2} + \frac{1}{\epsilon} \left(eI - \frac{E_{cb}}{2} \right), \quad (1)$$

где e — заряд электрона; I — потенциал ионизации в вакууме. Второе слагаемое в формуле (1) описывает кулоновскую часть потенциала ионизации. При типичных для насыщенных полимеров параметрах $E_{cb} \approx 3$ эВ, $eI \approx 10-11$ эВ [2] и $\epsilon_\infty \approx 2,3$ [3] из формулы (1) получим $eI_{vn} \approx 5,2-5,6$ эВ, что согласуется с оптическими спектрами поглощения [4].

Самоионизация полимера с образованием полярона термодинамически выгодна, если

$$eI_{\text{вн}} < S_e + S_i, \quad (2)$$

где S_e и S_i – энергии сольватации электрона и иона полярной средой, содержащей диполи с моментом $d=ql$ в концентрации c_d . Для конкретности можно выбрать кетонные группы с $d \approx 3 \text{ Д}$, рассматривая их как два разноименных заряда $\pm q$ на расстоянии химической связи $l=0,16 \text{ нм}$ [5]. Ион сольватируется в результате поворота диполей на угол α (ориентация) и их смещения на ΔR в созданном ионом неоднородном поле напряженностью $E_{\text{вн}}=e/r^2\epsilon_\infty$. Ориентация диполя под действием момента электрических сил $M=dE_{\text{вн}}$ вызывает сдвиговую деформацию в объеме V_0 , относящемся к участку полимерной цепи, связанному с диполем химической связью. Поэтому равновесная ориентация диполя изменяется на величину

$$\alpha \approx \frac{M}{V_0 G} = \frac{dE_{\text{вн}}}{V_0 G} = \frac{ed}{V_0 G^2 R \epsilon_\infty} \leq \pi \quad \text{при } R \geq R_0 = \sqrt{\frac{ed}{\pi V_0 G \epsilon_\infty}}, \quad (3)$$

где G – модуль сдвига, R – расстояние между ионом и центром диполя. Из соотношения (3) видно, что в стекле или кристалле $\alpha \ll 1$ даже при самых малых $R \sim l$, но в высокоэластическом состоянии, когда $G < 10 \text{ МПа}$, а V_0 имеет смысл объема сегмента $\sim 10^{-22} \text{ см}^3$, происходит полная ориентация всех диполей в радиусе $R < R_0 = 2-3 \text{ нм}$. Своим неоднородным полем ион притягивает ориентированные диполи с силой, возрастающей по мере сближения диполя с ионом

$$f(R) = \frac{2edR}{\epsilon_\infty \left[\left(R - \frac{l}{2} \right) \left(R + \frac{l}{2} \right) \right]^2},$$

т. е.

$$f(R) \approx \frac{2ed}{\epsilon_\infty R^3} \quad \text{при } R \gg l \quad (4)$$

Этому сближению препятствуют силы упругости среды, разделяющей ион и диполь. В качестве грубого приближения можно полагать, что при смещении диполя на ΔR упругая сила F_y действует на площадку порядка $(\Delta R)^2$, т. е.

$$F_y(\Delta R) \approx 3G(\Delta R)^2. \quad (5)$$

Подставив в выражение (4) $R/l=1,5$ и используя формулу (5), можно оценить радиус сферы притяжения ρ , внутри которой упругие силы среды не могут помешать ориентированному диполю приблизиться к иону на расстояние порядка длины химической связи

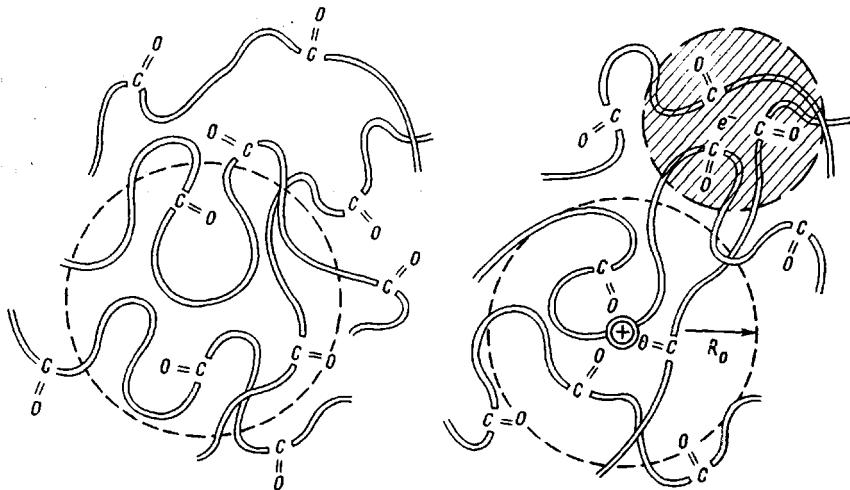
$$F_y(\rho) = f(3l/2) \quad \text{при } \rho \approx \sqrt{\frac{ed}{4Gl^3\epsilon_\infty}} \quad (6)$$

При значениях модуля, характерных для высокоэластического состояния, величина $\rho \sim 10 \text{ нм}$ оказывается заметно больше радиуса сферы полной ориентации диполей R_0 . Следовательно, все диполи внутри этой сферы R_0 должны притянуться к иону настолько близко, что отрицательные заряды диполей попадают в область обменного взаимодействия с ионом и вступают в химическую связь с ним, энергия которой E_x входит в S_i .

Таким образом, величину S_i можно представить в виде суммы

$$S_i \approx E_x + eU(n) - [W_d(n) + E_y(n)], \quad (7)$$

где eU – кулоновская энергия притяжения диполей к иону; W_d – энергия взаимного электростатического отталкивания притягиваемых диполей; E_y – затраты энергии на преодоление упругих сил, препятствующих при-



Перестройка полимерных цепей при самоионизации: слева – состояние до ионизации; справа – после ионизации, когда дипольные группы сольватируют локализованную дырку. Штриховкой показана область локализации квазисвободного электрона, сольватированного дипольными группами

тяжению диполей; n – количество диполей в сфере радиуса R_0 , координирующих ион.

Очевидно, что в силу стерических ограничений n не может превышать нескольких единиц и, по-видимому, лежит в диапазоне $n=2-4$. Все остальные диполи из сферы R_0 не смогут приблизиться к иону на расстояние $\sim l$, т. е. дадут сравнительно небольшой вклад в формулу (7), которым пренебрежем. Для конкретности числовые оценки проведем для $n=3$, предполагая треугольную конечную координацию иона диполями, как показано на рисунке.

Величина $U(n)$ может быть определена как разность потенциалов, создаваемых на ионе положительными и отрицательными зарядами координирующих диполей, причем следует учитывать, что поле отрицательных зарядов, приближенных к иону на расстояние l , не экранируется диэлектрической средой, т. е.

$$U(n) = n \left(\frac{q}{l} - \frac{q}{2l\epsilon_\infty} \right) = \frac{n e d}{l^2} \left(1 - \frac{1}{2\epsilon_\infty} \right) \approx 0,8 \frac{n e d}{l^2} \quad (8)$$

Из формулы (8) видно, что каждый из координирующих ион диполей дает вклад в $S_u \sim 3$ эВ.

При случайному расположении диполей в пространстве плотность вероятности для диполя иметь начальное расстояние от иона R равна $\omega(R) \sim R^{-2}$. Тогда, используя формулу (5), для E_y получим

$$E_y(n) \simeq n \int_0^{R_0} \omega(R) dR \int_0^R F_y(\Delta R) d(\Delta R) / \int_0^{R_0} \omega(R) dR \simeq \frac{n}{2} G R_0^3, \quad (9)$$

откуда видно, что при $R_0=2$ нм затраты упругой энергии в расчете на один диполь не превышают 0,3 эВ. Еще меньшую величину ($\sim 0,15$ эВ/диполь) составляют энергозатраты на преодоление взаимоотталкивания диполей, так как в случае треугольной координации иона

$$W_d(3) \simeq 0,3 \frac{d^2}{\epsilon_\infty l^3} \quad (10)$$

Из формул (8)–(10) следует, что для слабополярных каучукоподобных полимеров условие самоионизации (2) может быть выполнено при $n=3$ даже без учета вклада E_x в выражение (7) и S_e в формуле (2). Не исключено, что с учетом вклада этих членов самоионизация выгодна даже при $n=2$.

Очевидно, что самоионизация полимера во всем объеме возможна, когда c_d достаточна для трехкратной координации иона диполями из сферы R_0 , т. е. с учетом соотношения (3)

$$c_d \geq 3 / \frac{4\pi R_0^3}{3} = \frac{9V\pi}{4} \left(\frac{GV_0\epsilon_\infty}{ed} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (11)$$

При указанных выше значениях G пороговая концентрация диполей оказывается сравнительно небольшой $\sim 5 \cdot 10^{20}$ см⁻³, но, согласно работе [1], уже достаточной для сольватации электронов и их слияния в суперполяроны.

Хотя легкость внутренней перестройки, присущая каучукоподобному состоянию полимеров, обусловливает термодинамическую выгодность их самоионизации, этот процесс может в существенной степени тормозиться кинетическими ограничениями. Поэтому можно ожидать, что для большинства полимеров самопроизвольная генерация сольватированных электронов будет слишком медленной и не приведет к их накоплению в количестве, достаточном для экспериментального обнаружения. Тем не менее представляется, что кинетические ограничения могут быть в значительной мере ослаблены путем длительного выдерживания полимера при повышенной температуре или его облучения светом УФ-диапазона. Другой путь ускорения самоионизации состоит в использовании полимеров, содержащих в высокой концентрации свободные радикалы, низкие потенциалы ионизации которых значительно облегчают выполнение условия (2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Григоров Л. Н., Андреев В. М. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 8. С. 589.
2. Веденеев В. И., Гурвич Л. В., Кондратьев В. Н., Медведев В. А., Франкевич Е. Л. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., 1962.
3. Борисова Т. И. Энциклопедия полимеров. Т. 1./Под ред. Каргина В. А. М., 1972. С. 743.
4. Сперанская Т. А., Тарутина Л. И. Оптические свойства полимеров. Л., 1976.
5. Справочник химика. Т. 1./Под ред. Никольского Б. П. М., 1971.

Институт синтетических полимерных
материалов АН СССР

Поступила в редакцию
7.1.1988

УДК 541.64:

ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРНОГО ГЕЛЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕЛЬ-ИММОБИЛИЗОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Володин В. В., Калинина Л. П., Шепелин В. А.,
Шapiro A. M., Сметанюк B. I., Кабанов B. A.

Среди различных металлокомплексных катализаторов, активные центры которых закреплены на носителях, гель-иммобилизованные катализитические системы (ГКС) отличаются тем, что полимерная природа и морфология носителя оказывает существенное влияние на характер их катали-