

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) 32

1990

№ 5

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:539.199:532.72

© 1990 г. В. В. Никитин, В. А. Берштейн

ОЦЕНКА ВЕЛИЧИНЫ ДВИЖУЩИХСЯ СЕГМЕНТОВ В ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ ПОЛИМЕРОВ ПО ДИФФУЗИИ В НИХ ОЛИГОМЕРОВ

Размеры движущихся сегментов в дейтерированных ПЭНП и ПС в области их высок эластичности оценивали по миграции из них молекул олигомеров: для ПЭНП – *n*-алканов разной длины ($C_{10}H_{22}$ – $C_{22}H_{46}$) и для ПС – тетра- α -метилстирола. Процесс контролировался по ИК-спектрам поглощения и МНПВО. Предполагали соизмеримость объема движущегося сегмента в полимере и флюктуационной дырки. Дискретное изменение хода процесса миграции при превышении олигомером размера статистического сегмента ($l > A$), а также найденное соответствие энергии активации миграции энергии активации β -перехода и вязкого течения полимера при $l < A$ свидетельствуют в пользу соизмеримости движущихся сегментов в эластомерах со статистическим сегментом.

Результаты недавних исследований дали основания полагать, что в широкой температурной области – от твердофазного β -перехода до расплава – молекулярная (конформационная) подвижность в гибкоцепных полимерах контролируется актами кинетически независимого (β -процессы) и межмолекулярно кооперированного (α -процессы) поворотного движения участков цепей, близких по величине к статистическому сегменту Куна [1, 2]. Основные различия в характере сегментального движения при разных температурах состоят в величинах относительных вкладов β - и α -процессов и в общем числе актов движения. Вблизи T_c преобладают α -процессы. В твердой фазе при $T_b \leq T \ll T_c$, а также в расплаве выше температуры перехода жидкость – жидкость T_u движение контролируют β -процессы. В области же высок эластичности $T_c - T_u$ существуют обе релаксационные моды (α и β), причем относительный вклад второй с ростом температуры возрастает [3–6]. С ними, очевидно, и связаны переходы в эластомерах, приписываемые свободным и связанным в блоки сегментам [7].

Представление о взаимосвязи и общей природе α -, β - и T_u -переходов, а также найденные соотношения между параметрами переходов и молекулярными характеристиками полимеров наиболее полно изложены в монографии [8].

В настоящей работе получена информация о величине движущихся сегментов в ПЭНП и ПС в области высок эластичности на основе исследования миграции (десорбции) из них молекул олигомеров размером l , меньшим, таким же или большим размера статистического сегмента A : для ПЭНП использовали различные *n*-алканы (от декана $C_{10}H_{22}$ до докозана $C_{22}H_{46}$) и для ПС – тетра- α -метилстирол.

При постановке опытов исходили из того, что введение олигомеров не создает каких-либо специфических межмолекулярных взаимодействий в

полимере, а скорость их трансляционной диффузии в эластомере определяется соотношением величины l и длины субмикрополости (дырки), соизмеримой в свою очередь с размером движущегося сегмента макромолекулы [9, 10]. Предполагали, что превышение длины l над размером движущегося сегмента сделает невозможным одноактный перескок молекулы олигомера как целого и неизбежно выразится в резком изменении характера диффузии.

Опыты выполняли на пленках толщиной 20–50 мкм; в случае ПЭНП их отпрессовывали при 150°, а в случае ПС отливали из раствора в толуоле. Олигомер вводили в количестве 1 вес.% из раствора (ПС) или обработкой пленки в его насыщенных парах при 65° в течение 1 ч (ПЭНП)¹. Десорбцию проводили в открытой системе, при нормальном давлении воздуха и практически нулевой концентрации диффузанта в газовой среде.

Кинетику десорбции олигомера из объема пленки или ее поверхностного слоя толщиной 1,5 мкм контролировали соответственно по ИК-спектрам поглощения и МНПВО (по методике [12]). Измерения проводили на полосах поглощения 2925 см⁻¹ α -алканов и 780 см⁻¹ тетра- α -метилстирола. Для регистрации процесса на фоне спектров полимеров использовали пленки дейтерированых ПЭНП и ПС². Погрешности, обусловленные многократной перестановкой образцов и возможным изменением их толщины, устраивали использованием в качестве внутренних стандартов полос 2230 (ПЭНП) и 845 см⁻¹ (ПС).

На рис. 1 показаны изменения оптической плотности полосы 2925 см⁻¹, пропорциональной концентрации α -алкана в ПЭНП, за первые 15 мин десорбции при 32° в функции числа углеродных атомов в его молекуле. Видно, что этот процесс резко замедляется в достаточно узком интервале длин молекул олигомера (C_{10} – C_{14}) и начиная с $C_{16}H_{34}$ десорбция за это короткое время не фиксируется.

Характерный вид имели и кинетические кривые десорбции (рис. 2): типичная для процессов такого рода форма кривых, наблюдавшаяся в случае олигомеров $C_{10}H_{22}$ – $C_{14}H_{30}$, резко изменялась для $C_{16}H_{34}$; десорбцию $C_{22}H_{46}$ при 32° не удавалось наблюдать даже за 24 ч. Олигомер $C_{16}H_{34}$ соответствует длине статистического сегмента ПЭ S , включающего ~8 мономерных звеньев $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ [1].

Процесс десорбции исследовали также при различных температурах: для $C_{14}H_{30}$ – в диапазоне 30–60°, для $C_{22}H_{46}$ – при 60–80° и для тетра- α -метилстирола – при 100–140°. Полученные кинетические кривые были подобны по форме кривым для $C_{10}H_{22}$ – $C_{14}H_{30}$ на рис. 2. Их обработку проводили сорбционно-десорбционным методом [9, 13]. В этом случае для пленки толщиной d при граничных условиях $0 < x < d$ и $0 < c < c_p$ (c и c_p – текущая и равновесная концентрации диффузанта в полимере) решение уравнения второго закона Фика имеет вид

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{d} \left(\frac{D^* t}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}}$$

где M_t – количество десорбированного вещества к моменту времени t , M_∞ – его равновесное количество. Полученные зависимости M_t/M_∞ от $t^{1/2}$ имели Г-образный фиковский вид с практически линейными начальными участками, по которым рассчитывали коэффициенты диффузии D^* . Оценки энергий активации десорбции (диффузии) Q_d по формуле $D^* = D_0 \cdot \exp(-Q_d/RT)$ показали следующее.

При $l < A$ (тетрадекан в ПЭНП и тетра- α -метилстирол в ПС, для обоих полимеров $S \approx 8$ звеньев) энергии Q_d в указанных температурных диапазонах десорбции практически совпали с энергиями активации твердо-фазного β -перехода Q_b и вязкого течения Q_η полимеров при $T > T_u$: для

¹ В работе [11] было показано, что при десорбции из ПЭ $(\text{CH}_2)_n$ - или $(\text{CD}_2)_n$ -цепей, содержащих полярные группы ($n=15$ –1500), вплоть до концентраций диффузанта 2 вес.% сохраняется фиковский характер диффузионных кривых.

² Авторы благодарят М. С. Вилесову за предоставление образцов дейтерированных полимеров.

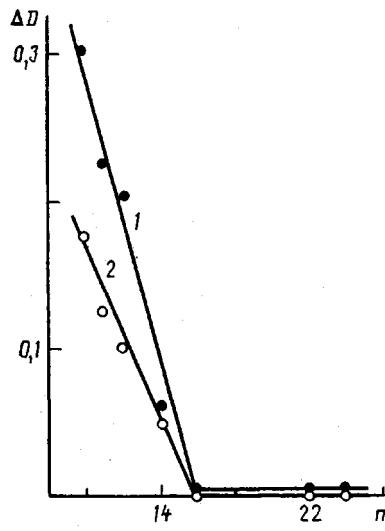


Рис. 1

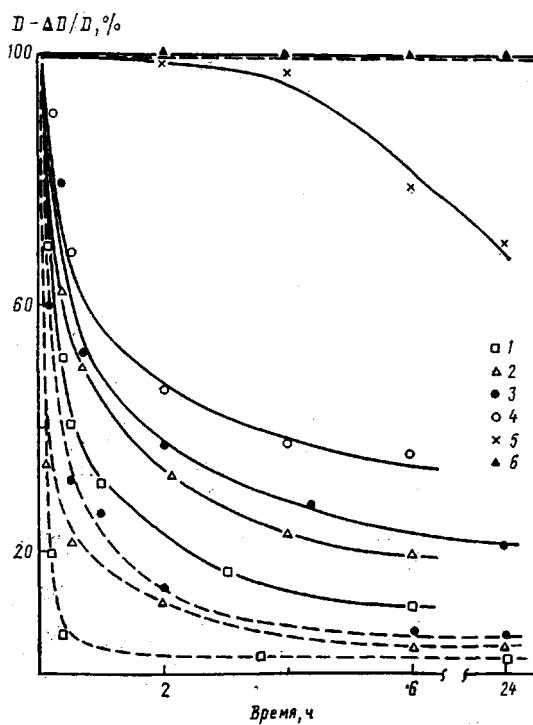


Рис. 2

Рис. 1. Десорбция n -алканов из дейтерированного ПЭНП (15 мин при 32°) в функции числа углеродных атомов n в их молекулах. Оценка по уменьшению оптической плотности полосы поглощения 2925 см^{-1} . 1 – объем (спектры поглощения), 2 – поверхностный слой ПЭНП толщиной 1,5 мкм (спектры МНПВО)

Рис. 2. Кинетические кривые десорбции n -алканов из дейтерированного ПЭНП при 32° , оцениваемой по относительному уменьшению оптической плотности полосы 2925 см^{-1} . Сплошные линии – поверхностный слой, штриховые – объем образца. Число атомов углерода в алкане $n=10$ (1), 11 (2), 12 (3), 14 (4), 16 (5) и 22 (6)

десорбции тетрадекана из ПЭНП $Q_d = 45 \pm 10 \text{ кДж/моль}$ ($Q_b \approx Q_n \approx 36 \pm 8 \text{ кДж/моль}$ [1])³, а для десорбции тетра- α -метилстирола из ПС $Q_d = 125 \pm 20 \text{ кДж/моль}$ ($Q_b \approx Q_n \approx 110 \pm 10 \text{ кДж/моль}$ [1]). Заметим, что миграция n -алканов, меченных ^{14}C в ПЭ и ПП при $20\text{--}60^\circ$ также характеризовалась $Q_d \approx 45 \pm 10 \text{ кДж/моль}$ [15].

Вместе с тем десорбция $C_{22}\text{H}_{46}$ из ПЭНП ($l > A$) при $T < 60^\circ$ была подавлена, а ориентировочные оценки хода процесса при $60\text{--}80^\circ$ дали значения Q_d по крайней мере не ниже 500 кДж/моль. Следовательно, в этом случае действительно резко изменяются условия диффузии олигомера.

Изменение характера десорбции молекул олигомеров длиной $l > A$, а также соответствие энергий активации Q_d при $l < A$ активационным барьерам Q_b и Q_n , контролирующими поворотное движение участков цепей, близких по величине к статистическому сегменту [1, 8], подтверждает положение о том, что в высокоэластическом состоянии величины движущихся сегментов остаются практически такими же, как в стеклообразном (диапазон $T_b\text{--}T_c$) и вязкотекучем ($T > T_u$) состояниях.

Этот вывод согласуется также с экспериментальными оценками размера движущихся сегментов (N мономерных звеньев) в температурной области $T_c\text{--}T_u$, выполненные методами парамагнитных зондов [16] и

³ К β -переходу в ПЭ, соответствующему по механизму данному переходу в некристаллических и низкокристаллических полимерах, следует относить релаксацию при $150\text{--}170 \text{ K}$ – единственный аррениусовский переход в твердом ПЭ [1, 14].

деполяризации люминесценции [17] в полизопрене ($N \approx 4 \pm 1$, $S \approx 3-4$), фотонной корреляционной спектроскопии для полиэтилакрилата ($N \approx 4$, $S \approx 6$) [18] и методом ЯМР для полидиметилсилоксана ($N \approx S \approx 5$ мономерных звеньев) [19].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берштейн В. А., Егоров В. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2440.
2. Берштейн В. А., Егоров В. М., Емельянов Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2451.
3. Williams G. // Advances Polymer Sci. 1979. V. 33. P. 59.
4. Lee H., Jamieson A., Simha R. // J. Macromolec. Sci. Phys. 1980. V. 18. № 4. P. 649.
5. Fytas G., Meier G., Dorfmüller T., Patkowski A. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 1.
6. Fytas G., Wang C., Fischer E., Mehler K. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1986. V. 24. № 8. P. 1859.
7. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979.
8. Берштейн В. А., Егоров В. М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л., 1990. 255 с.
9. Роджерс К. // Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М., 1968. С. 229.
10. Чалых А. Е. Диффузия в полимерных системах. М., 1987. 312 с.
11. Klein J., Briscoe B. J. // Proc. Roy. Soc. London. A. 1979. V. 365. P. 53.
12. Берштейн В. А., Никитин В. В., Разгуляева Л. Г. // Термодинамические и структурные свойства граничных слоев полимеров. Киев, 1976. С. 66.
13. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М., 1978. 544 с.
14. Берштейн В. А., Егоров В. М., Марихин В. А., Мясникова Л. П. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 771.
15. Chang S. // Polymer. 1984. V. 25. № 2. P. 209.
16. Барацкова И. И., Коварский А. Л., Вассерман А. М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 91.
17. Jarry J., Monnerie L. // J. Macromolec. Sci. Phys. 1980. V. 18. № 4. P. 637.
18. Fytas G., Patkowski A., Meier G., Dorfmüller T. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 3.
19. Литвинов В. М., Лаврухин Б. Д., Жданов А. А., Андрианов К. А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 9. С. 2031.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию
13.04.89

УДК 541(64+14):537.2

© 1990 г. А. Ю. Крюков, А. Ч. Саидов, А. В. Ванников,
Х.-Х. Хёрхольд, Д. Раабе

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПЕРЕНОС В ФОТОПРОВОДЯЩЕМ ПОЛИ(1,4-ФЕНИЛЕН-1,2-ДИ(4-МЕТОКСИФЕНИЛ)ВИНИЛЕНЕ)

Проведено исследование влияния диэлектрической проницаемости ϵ , напряженности электрического поля F и температуры на транспорт дырок в поли(1,4-фенилен-1,2-ди(4-метоксифенил)венилене). Дрейфовая подвижность дырок μ увеличивается, а энергия активации подвижности ΔE уменьшается при увеличении ϵ и F , что интерпретируется в рамках модели Пула – Френкеля. В чистом полимере при $F=4 \cdot 10^7$ В/м и 70° $\mu=10^{-8}$ м²/В·с.

Замещенные полиариленвенилены обладают фотопроводниками свойствами и перспективны для применения в электрофотографии [1, 2], поэтому изучение фотоэлектрических характеристик пленок полиариленвениленов – актуальная задача. В работах [3, 4] изучен транспорт носителей заряда в полиариленвениленах различного строения. Показано, что подвижны дырки, а перенос заряда осуществляется прыжками электронов между соседними блоками сопряжения (БС). В настоящей работе проведено исследование влияния диэлектрической проницаемости ϵ , напряженности электрического поля F и температуры на транспорт дырок в поли(1,4-фенилен-1,2-ди(4-метоксифенил)венилене) (ПФВ).