

3. Ермаков Ю. И., Захаров В. А., Кузнецова Б. Н. Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе. Новосибирск, 1980. С. 135.
4. Микенас Т. Б., Захаров В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 7. С. 483.
5. Ходжаева В. Л., Гусева Е. Л., Клейнер В. И., Заикин В. Г., Кренцель Б. А., Бобров Б. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 8. С. 598.
6. Финогенова Л. Т., Захаров В. А., Буният-Заде А. А., Букатов Г. Д., Плаксунов Т. О. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 2. С. 404.
7. Echevskaya L. G., Zakharov V. A., Bukatov G. D. // React. Kinet. Catal. Letters. 1987. V. 34. № 1. Р. 99.
8. Иванчев С. С., Крыжановский А. В., Гапон И. И., Пономарева Е. Л. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 3. С. 264.
9. Bohm L. L. // J. Appl. Polymer Sci. 1984. V. 29. № 6. P. 279.
10. Zakharov V. A., Yechevskaya L. G., Bukatov G. D. // Makromolek. Chem. 1989. B. 190. S. 559.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
26.09.89

Институт катализа СО АН СССР

УДК 541(49+64):539.2

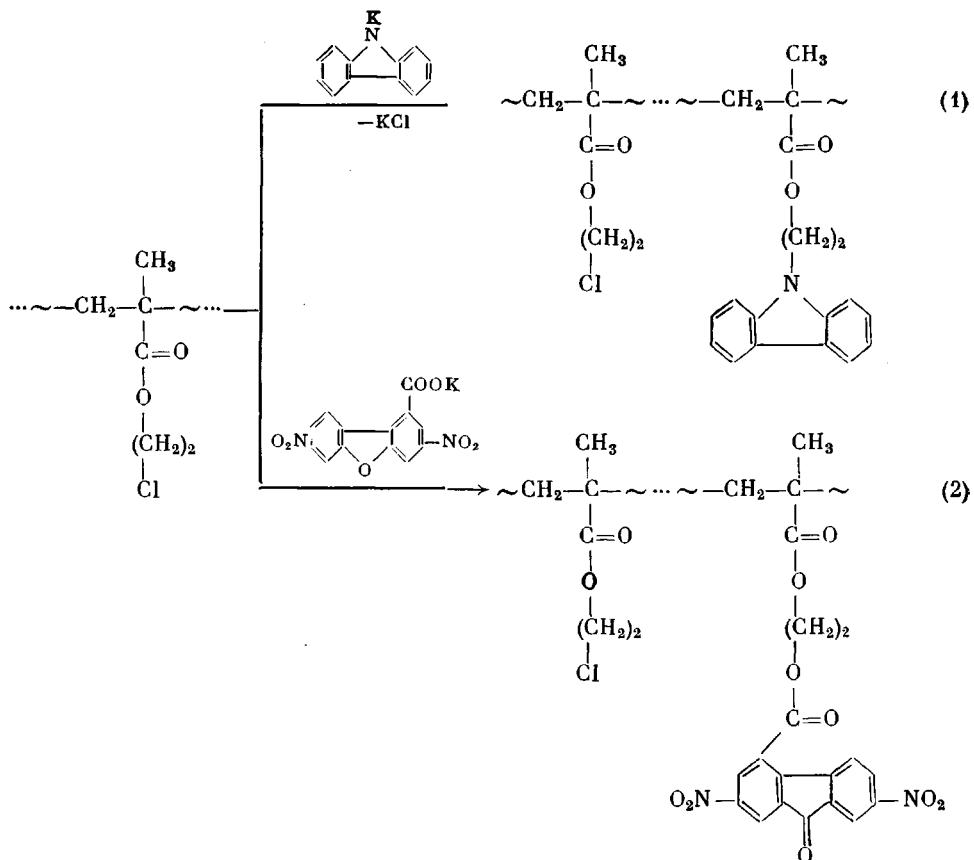
© 1990 г. А. В. Ткачев, В. А. Тверской, В. П. Зубов

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ π-ЭЛЕКТРОНОДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА СВОЙСТВА ИХ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА

Взаимодействием поли-2-хлорэтилметакрилата с калийкарбазолом и калиевой солью 2,7-динитрофлуорен-9-он-4-карбоновой кислоты синтезированы сополимеры, содержащие карбазолильные и динитрофлуореновые фрагменты. Отмечено влияние донорно-акцепторного взаимодействия на степень замещения атомов хлора. В сополимерах реализуются внутримолекулярные комплексы с переносом заряда состава 1 : 1, константа устойчивости и коэффициент экстинкции которых возрастают с увеличением содержания донорных и акцепторных групп в сополимере. Константа устойчивости комплекса уменьшается при ацилировании части звеньев макромолекулы калиевой солью энантовой кислоты. Отмечено влияние порядка введения заместителей в поли-2-хлорэтилметакрилат на свойства комплекса с переносом заряда.

В многочисленных исследованиях [1–3] показано влияние полимерных эффектов на свойства комплексов с переносом заряда (КПЗ) между π-электронодонорами и π-электроноакцепторами. В большинстве работ рассматриваются КПЗ между полимерными донорами (акцепторами) и низкомолекулярными акцепторами (донорами) либо межмолекулярные полимер-полимерные КПЗ, где донорные и акцепторные группы являются фрагментами разных макромолекул. Менее изучены внутримолекулярные полимерные КПЗ, которые образуются, когда донорные и акцепторные группы являются фрагментами одной макромолекулы и находятся в состоянии «вынужденного» взаимодействия. В подавляющем большинстве работ [4–6] такие донорно-акцепторные (Д-А) сополимеры получены радикальной сополимеризацией соответствующих донорных и акцепторных мономеров. В работах [4, 7] показано влияние образования КПЗ между этими мономерами на их сополимеризацию и структуру образующихся сополимеров. Регулярное чередование донорных и акцепторных фрагментов вдоль цепи макромолекулы достигается при синтезе полимеров методом поликонденсации [8]. В значительно меньшей степени изучен синтез Д-А-сополимеров методом полимераналогичных превращений и свойства реализующихся в них КПЗ [9, 10].

В настоящей работе исследованы закономерности синтеза карбазолил- и динитрофлуоренонсодержащих сополимеров модификацией поли-2-хлорэтилметакрилата (ПХЭМА), а также влияние структуры этих сополимеров на свойства КПЗ, образующихся в этих Д-А-сополимерах. Карбазолильные группы вводили взаимодействием ПХЭМА с калийкарбазолом (схема 1), а динитрофлуореноевые — с калиевой солью 2,7-динитрофлуорен-9-он-4-карбоновой кислоты (ДНФК) (схема 2):



Д-А-сополимеры, содержащие как звенья 2-(N-карбазолил)этилметакрилата (КЭМА), так и 2-(2,7-динитрофлуорен-9-он-4-карбокси)этилметакрилата (ФЭМА) получали последовательной модификацией ПХЭМА соответствующими реагентами.

ПХЭМА синтезировали радикальной полимеризацией 2-хлорэтилметакрилата (ХЭМА) в ДМФА (ДАК, 70°). Калийкарбазол получали сплавлением карбазола с едким кали. Реакции полимераналогичных превращений проводили в ДМСО при 80° в присутствии триэтиламина. Полимеры выделяли и очищали на каждой стадии модификации. Чистоту синтезированных сополимеров контролировали методом ТСХ. Степень модификации сополимеров, полученных по схемам (1) и (2), рассчитывали по данным элементного анализа и УФ-спектроскопии сравнением с модельными N-этилкарбазолом и *n*-пропиловым эфиrom ДНФК по полосам с $\lambda_{\text{макс}} = 344$ и 350 нм соответственно, а Д-А-сополимеров — по данным элементного анализа. Синтезированные Д-А-сополимеры растворимы в широком диапазоне растворителей с различной полярностью: от ацетона до ДМСО. M_n сополимеров определяли на парофазном осмометре «Hitachi-115», электронные спектры снимали на спектрофотометре «Specord UV-VIS».

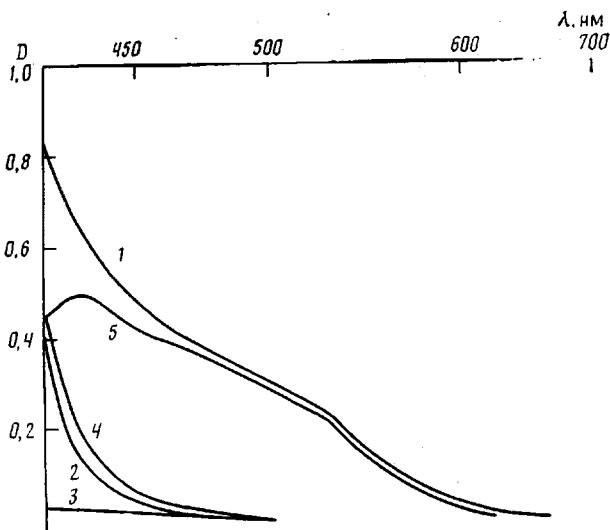


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов Д-А-сополимера (1), динитрофлуоренон- (2), карбазолилсодержащего (3) сополимеров, их смеси (4), а также выделенная ПЗ Д-А-сополимера (5). Концентрация карбазолилсодержащих звеньев 1,47, динитрофлуоренонсодержащих 1,38 ммоль звеньев/л

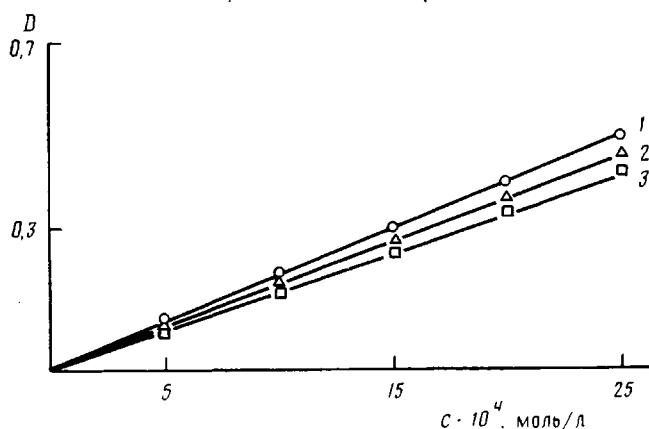


Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов Д-А-сополимеров от суммарной концентрации в них карбазолильных и динитрофлуореновых групп. Содержание (мол.% в расчете на мономерное звено) динитрофлуореноновых групп: 1 – 28, 2 – 34, 3 – 44; карбазолильных групп: 1 – 53, 2 – 36, 3 – 10

Константы устойчивости K и коэффициенты экстинкции ε КПЗ определяли методом Франка – Освальда [11] с математической коррекцией, учитывающей концентрацию комплекса, в смеси растворителей ТГФ : ДМФА = 4 : 1 при 25°.

На рис. 1 показаны электронные спектры поглощения растворов Д-А-сополимера, а также карбазолил-, динитрофлуоренонсодержащих полимеров и их смеси (при равных концентрациях донорных и акцепторных групп). Видно, что в спектре Д-А-сополимера появляется широкая интенсивная полоса, которая может быть отнесена к полосе переноса заряда (ППЗ). На рисунке (спектр 2) показана эта ППЗ, выделенная вычитанием поглощения донорных и акцепторных групп. Она имеет значительно большую интенсивность, чем ППЗ межмолекулярного КПЗ полимерных донора и акцептора. В принципе, в концентрированных растворах таких Д-А-сополимеров могут одновременно реализовываться как внутри-, так

Характеристики внутримолекулярных КПЗ
(ДМФА : ТГФ = 1 : 4, 25°)

| Опыт, № | Содержание звеньев, мол. % | | | | $K \cdot 10^{-4}$, л/моль | ϵ , л/моль·см ($\lambda=500$ нм) |
|---------|--|------|------|-------|----------------------------|--|
| | ХЭМА | КЭМА | ФЭМА | ГКЭМА | | |
| 1 | 66 | 11 | 23 | — | 4,0±0,1 | 400 |
| 2 | 46 | 10 | 44 | — | 4,0±0,1 | 405 |
| 3 | 33 | 29 | 38 | — | 5,5±0,2 | 427 |
| 4 | 30 | 36 | 34 | — | 5,5±0,1 | 420 |
| 5 | 19 | 53 | 28 | — | 7,0±0,1 | 589 |
| 6 | 24 | 29 | 38 | 9 | 5,4±0,1 | 505 |
| 7 | 20 | 29 | 38 | 13 | 3,5±0,1 | 551 |
| 8 | 19 | 29 | 38 | 14 | 3,2±0,1 | 645 |
| 9 | 54 | 6 | 18 | 22 | 0,5±0,01 | 272 |
| 10 | 30 | 6 | 18 | 46 | $(4,7\pm0,2) \cdot 10^2$ | 212 |
| 11 | 15 | 5 | 10 | 70 | $(1,4\pm0,2) \cdot 10^2$ | 144 |
| 12 | 5 | 2 | 5 | 88 | $(1,1\pm0,5) \cdot 10^2$ | 105 |
| 13 | Смесь карбазолил- и динитрофлуореноносодержащего полимеров | | | | $(2,5\pm0,5) \cdot 10^4$ | 53 |

и межмолекулярные КПЗ. Так, в работе [12] отмечается, что при концентрациях раствора сополимера, содержащего карбазолильные и пикрильные группы, выше 0,05 моль/л наряду с внутримолекулярным образуется и межмолекулярный КПЗ, на что указывает отрицательное отклонение концентрационной зависимости их оптической плотности от линейной. В настоящей работе в изучаемом диапазоне концентраций (до 4 ммоль звеньев/л) для всех Д-А-сополимеров наблюдалось подчинение закону Ламберта — Бугера — Бера (рис. 2), что подтверждает исключительно внутримолекулярный характер комплексообразования.

Линейная зависимость в координатах уравнения Франка — Освальда, а также наименьшая растворимость Д-А-сополимеров, имеющих равное содержание карбазолильных и динитрофлуореноновых групп (в ДМФА при нагревании) относительно сополимеров другого состава позволяет утверждать, что эти комплексы имеют состав 1 : 1. Эквимольный состав КПЗ подтвержден также и методом Остромысленского — Жоба: максимальную оптическую плотность имеет раствор сополимера с равным содержанием донорных и акцепторных групп.

Рассмотрим влияние содержания карбазолильных и динитрофлуореноновых групп в синтезированных сополимерах на изменение K и ϵ . Из таблицы видно, что с увеличением суммарного содержания этих групп в сополимере (опыты 1—5) ϵ возрастает, что, по всей видимости, связано с увеличением вероятности контактного переноса [13] за счет вынужденного взаимодействия карбазолильных и динитрофлуореноновых групп. В этом же ряду происходит увеличение K , что связано с ростом локальной концентрации взаимодействующих групп. При этом вследствие резонансного взаимодействия вдоль полимерной цепи снижается энергия возбужденного состояния, что подтверждается батохромным сдвигом на 10 нм λ_{\max} ППЗ комплексов Д-А-сополимеров относительно межмолекулярных полимерных и низкомолекулярных КПЗ.

Интересно рассмотреть, как будут влиять на свойства КПЗ введенные в макромолекулу Д-А-сополимера экранирующие группы. С этой целью Д-А-сополимеры, содержащие 33 мол.% незамещенных звеньев ХЭМА, были ацилированы калиевой солью энантовой кислоты (таблица, опыты 6—8). В этом случае экранирующие группы нарушают резонансное взаимодействие вдоль цепи макромолекулы, фиксируя расположенные по соседству донорные и акцепторные группы. Действительно, увеличение содержания звеньев 2-гексилкарбоксиэтилметакрилата (ГКЭМА) приводит к сни-

жению K что связано к тому же и со стерическими препятствиями выгодному взаимному расположению групп D и A ; при этом происходит рост ε за счет увеличения энергии изолированного диполя фиксированной D - A -пары.

В рассмотренных сополимерах экранирующие звенья ГКЭМА влияют на свойства уже сформировавшегося КПЗ. Если же изменить порядок модификации ПХЭМА (сначала ввести экранирующие группы и лишь затем карбазолильные и динитрофлуореноновые (опыты 9–12)), то эти экранирующие гексилкарбоксилатные группы будут влиять на саму возможность формирования внутримолекулярного КПЗ. Можно предположить, что при последовательном замещении атомов хлора в ПХЭМА сначала на карбазолильные, а потом на динитрофлуореноновые группы последние за счет донорно-акцепторного взаимодействия присоединяются преимущественно в соседнее к карбазолильным положение. Подтверждением этого является увеличение степени замещения атомов хлора на динитрофлуоренонкарбоксилатные группы при предварительном введении в ПХЭМА карбазолильных групп. Так, в идентичных условиях (ДМСО, 90°, 4 ч) степень замещения атомов хлора на динитрофлуореноновые группы у ПХЭМА и карбазолилсодержащего сополимера составила 35 и 67 мол. % соответственно.

При введении же в ПХЭМА сначала экранирующих гексилкарбоксилатных, а затем карбазолильных групп дальнейшее упорядоченное присоединение динитрофлуореноновых групп крайне затруднено, что приводит к уменьшению концентрации внутримолекулярного КПЗ и, как следствие этого, значительному снижению величин K и ε (опыты 9–12). И все же K КПЗ этих сополимеров на два-три порядка выше, чем у межмолекулярного КПЗ карбазолил- и динитрофлуоренонсодержащего полимеров (опыт 13), а прямолинейная зависимость оптической плотности растворов этих сополимеров от концентрации (в диапазоне концентраций, при которых определялись K и ε) позволяет предположить и в них преимущественное образование внутримолекулярных КПЗ.

Таким образом, все синтезированные в работе D - A -сополимеры образуют в рассмотренных диапазонах концентраций исключительно внутримолекулярные КПЗ состава 1 : 1. Эти комплексы значительно отличаются от межмолекулярных КПЗ более высокими значениями величин K и ε , что в свою очередь связано с вынужденным взаимодействием групп D и A , присоединенных к одной полимерной цепи.

Комплексообразование влияет на реакции полимераналогичных превращений, позволяя варьировать количество введенных A -групп в сополимер в зависимости от содержания в нем D -групп; способ синтеза также влияет на свойства внутримолекулярных комплексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pearson G. M., Turner S. R., Ledwith A. // Molecular Association. V. 2./Ed. by Foster R. N. Y., 1979. 101 p.
2. Iwatsuki S., Inuka K. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1974. V. 12. № 7. P. 1437.
3. Пашкин И. И., Тверской В. А., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1631.
4. Simionescu C. I., Percec V., Natansohn A. // Polymer Bull. 1981. V. 4. № 10. P. 623.
5. Turner S. R., Stolka M. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 4. P. 835.
6. Simionescu C. I., Barboiu V., Grigoras M. // J. Macromol. Sci. A. 1985. V. 22. № 5–7. P. 693.
7. Percec V., Natansohn A., Tocaciu D., Simionescu C. // Polymer Bull. 1981. V. 5. № 3/4. P. 247.
8. Schulz R. C. // Pure and Appl. Chem. 1974. V. 38. № 1/2. P. 227.
9. Hu C. I., Oshima R., Ieno M. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 5. P. 1536.
10. Пашкин И. И., Есин И. А., Лузина Н. И., Румянцев Б. М., Тверской В. А., Праведников А. Н. // Химия и технология органических производств. Т. 9. Вып. 2. М., 1979. С. 113.
11. Вдовенко В. М. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений. М., 1964. С. 51.

12. Simionescu C. I. Percec V., Natansohn A. // Polymer. 1980. V. 21. № 4. P. 417.
 13. Litt M. H., Summers I. M. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1973. V. 11. № 6.
 P. 1359.

Московский институт тонкой
химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
12.10.89

УДК 541.64:539.3

© 1990 г. В. П. Володин, И. В. Кенуцен

**ВЗАИМОСВЯЗЬ ТЕМПЕРАТУРНЫХ И ЧАСТОТНЫХ
ЗАВИСИМОСТЕЙ ДИНАМИЧЕСКИХ МЕХАНИЧЕСКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК СМЕСЕЙ НЕСОВМЕСТИМЫХ
ПОЛИМЕРОВ**

Проанализирована возможность пересчета температурных зависимостей динамических механических характеристик смесей несовместимых полимеров в температурные, но для другой частоты, а также в частотные зависимости. Установлены общие закономерности температурно-частотного поведения несовместимых полимер-полимерных композиций.

При применении полимерных композиций в качестве демпфирующих материалов необходимо знать детальные температурные и частотные зависимости их динамических механических характеристик (ДМХ). При этом желательно, чтобы частотные зависимости ДМХ могли быть надежно рассчитаны по температурным, так как проводить опыты в широком диапазоне частот довольно сложно.

Для индивидуальных полимеров и сополимеров с четкой температурой размягчения T_c такой расчет возможен. В большинстве случаев полимеры и сополимеры являются реологически простыми телами. Они подчиняются принципу температурно-временной суперпозиции и уравнению Вильямса — Ландела — Ферри (ВЛФ) [1]. Для таких тел при изменении температуры от T_c до T все времена релаксации умножаются на один и тот же множитель a_T .

$$\lg a_T = - \frac{C_1(T-T_c)}{C_2+T-T_c}$$

Для многих случаев постоянны равны: $C_1=17,4$ и $C_2=51,6$ К. Поэтому численные величины ДМХ реологически простых тел, например динамические модули упругости G' и потерь G'' , однозначно определяются произведением $f\tau_i=f_a T \tau_{ic}$, где f — частота; τ_i и τ_{ic} — времена релаксации при температурах T и T_c .

При вариации частоты и температуры опыта величины G' и G'' остаются постоянными, если $f_a T \tau_{ic}=f_0 a_T \tau_{ic}$. Отсюда получается правило преобразования координаты T в координату f

$$f = \frac{a_T}{a_T} f_0, \quad (1)$$

где f_0 — частота, при которой экспериментально определяли температурные зависимости $G'(T)$ и $G''(T)$; T_0 — температура, при которой можно найти частотные зависимости $G'(f)$ и $G''(f)$; a_T и a_{T_0} определяются по уравнению ВЛФ.

Нетрудно также преобразовать и температурную зависимость ДМХ, полученную на опыте при частоте f_0 , в температурные зависимости при