Выбраныя навуковыя працы БДУ

Minck-2001

Μ. Α. ΚСЕНОФОНТОВ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ГАЗОНАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

введение

Неослабевающий интерес исследователей к ароматическим соединениям обусловлен не только тем, что они входят в состав растительного мира и являются попутными продуктами любой переработки твердого топлива, но и их способностью с высокими скоростями вступать в реакции электрофильного и нуклеофильного замещения, что позволяет получать на их основе широкий спектр разнообразных веществ и материалов с полезными свойствами [1]. Среди таких материалов особое место занимают газонаполненные полимеры (пенопласты), которые благодаря уникальному сочетанию небольшой объемной массы и высокой прочности с исключительно хорошими звуко- и теплоизоляционными свойствами нашли широкое применение в различных отраслях жизнедеятельности человека [2–5].

Комплексный подход к исследованию таких сложных полимерных систем с использованием современных оптических методов в сочетании с методами электрофизики, реологии, термогравиметрии позволил выработать критерии целенаправленного синтеза новых соединений с требуемой структурой и свойствами.

Поскольку химические методы структурного анализа в основном являются длительными, трудоемкими, а зачастую требуют проведения сложных и дорогостоящих экпериментальных исследований, для решения подобного рода задач на первый план выходят методы колебательной спектроскопии в сочетании с компьютерной обработкой результатов исследований и привлечением методов математического моделирования, базирующихся на квантовохимических представлениях и теории колебаний молекул.

В настоящее время можно выделить три главных направления в развитии методов автоматизированного молекулярного спектрального анализа: методы, основанные на использовании машинных спектральных атласов, реализуемые в информационно-поисковых системах; методы теории распознавания образов; построение систем искусственного интеллекта.

Нами была разработана стратегия создания специализированных банков спектральной информации и поиска спектрально-структурных корреляций [6, 7], позволяющих идентифицировать конкретные соединения в смесях близких по структуре веществ. Была предложена следующая блок-схема распознавания структуры молекул (рис. 1), алгоритмически основанная на системе РАСТР.

Для автоматизации процесса измерения, хранения и математической обработки спектральной информации была разработана структурная схема и реализован ав-





томатизированный спектрально-вычислительный комплекс [8–10]. В состав комплекса входят: спектрометр SPECORD-75-IR, который автоматически регистрирует инфракрасные спектры пропускания исследуемых проб в диапазоне волновых чисел 4000–400 см⁻¹, модуль сопряжения и персональная ЭВМ, параметры которой позволяют хранить базу данных по ИК спектрам, библиотеку основных структурных фрагментов сложных органических молекул и производить теоретические расчеты спектров.

Созданный автоматизированный спектрально-вычислительный комплекс позволяет получать в цифровой форме значения коэффициентов пропускания исследуемых объектов с системной погрешностью, не превосходящей 1 %, и значения соответствующих им волновых чисел с погрешностью не более 0,6 см⁻¹, т. е. с искажениями, лежащими в пределах погрешности спектрометра.

В данной работе рассмотрены физико-химические процессы формирования макромолекулярной структуры газонаполненных полимеров на основе диоксибензолов и влияние выявленных закономерностей на спектроскопические, электрофизические, физико-механические и другие эксплуатационные свойства.

1. СПЕКТРАЛЬНО-СТРУКТУРНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ОЛИГОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ

Экспериментальный ИК спектр полимерной матрицы алкилрезорцинового пенопласта в области 4000—400 см⁻¹ приведен на рис. 2. Такой колебательный спектр является типичным для полимеров на основе диксибензолов и представляет собой набор широких полос различной полуширины и интенсивности, что свидетельствует о смешанной форме колебаний и групповых кинематических взаимодействиях в макромолекулах. Интерпретация частот и форм колебаний такого спектра не представляется возможной без дополнительного анализа спектров модельных соединений, теоретического расчета частот и интенсивностей колебаний, решения прямых и обратных спектральных задач.

В качестве моделей спектрально-структурных исследований были взяты двухатомные фенолы и алкилрезорцины. Это обусловлено, прежде всего, тем, что ядро данных диоксибензолов является основным структурным фрагментом изученных олигомеров и газонаполненных полимеров. Кроме того, двухатомные фенолы являются составной частью попутных продуктов термической переработки каменных утлей, торфа, горючих сланцев, и решение задачи идентификации индивидуальных фенолов в сложных смесях само по себе является чрезвычайно важным.

Теоретические расчеты частот и форм нормальных колебаний, приведенные в литературе для изолированных молекул фенола и 2-, 4-, 6-третбутилфенола, хорошо описывают экспериментальные спектры газовой фазы или разбавленных растворов этих соединений, но недостаточно пригодны для интерпретации колебательных спектров фенолов в конденсированном состоянии вследствие значительных межмолекулярных взаимодействий. В табл. 1 представлены частоты плоских колебаний резорцина, рассчитанных с использованием силовых постоянных, представленных в [11].

Как видно из табл. 1, использование заимствованного силового поля не позволяет получить удовлетворительное согласие рассчитанных и экспериментальных частот нормальных колебаний резорцина, находящегося в твердом агрегатном состоянии, особенно для тех из них, в форму колебаний которых вносят вклад координаты,

56. Зак. 2458.



Рис. 2. ИК спектры 5-метилрезорцина и продуктов его конденсации с формальдегидом: *a* – 5-метилрезорцин; *δ* – ацетилированный продукт конденсации 5-метилрезорцина с формальдегидом; *в* – продукт конденсации 5-метилрезорцина с формальдегидом

связанные с ОН группами. Это обусловило необходимость решения обратной спектральной задачи (ОСЗ) для нахождения силового поля, позволяющего учитывать изменения, связанные с возникновением водородных связей у фенолов при переходе из газообразного в твердое агрегатное состояние.

Теоретический расчет колебаний двухатомных фенолов и алкилрезорцинов проведен нами на основе известной теории колебаний молекул [12]. Конкретно выполнение расчетов нормальных колебаний фенола, резорцина, пирокатехина, гидрохинона и 5-метилрезорцина было проведено по программам Л.А. Грибова и В.А. Дементьева [13], любезно предоставленных нам авторами.

Геометрические параметры (рис. 3) рассчитанных молекул заимствованы из работы [14] и приняты следующими:

длина С–С-связей в кольце равна 0,140 нм; длина С–Н-связей в кольце – 0,1089 нм; длина С–О-связей – 0,1367 нм;

длина О-Н-связей – 0,0956 нм;

длина С-С-связей кольцо-метильная группа — 0,1543 нм;

все углы ССС и ССН в кольце по 120°;

yton CCO (α) = $116^{\circ}30'$;

угол ССО (β) = 123° 30';

утол СОН = 109°.

Таблица 1

Частоты плоских колебаний резорцина для газообразной и конденсированной фазы

Газ			Твердая фаза			
Экспе- римент	Расчет	Отнесение	Экспери- мент	Расчет	РПЭ,%, отнесение	
V, 0	см ¹		ν, α	r ¹		
		П	лоские колеб	ания	C	
3654						
3651						
	3303	q (O–H)	3220	3200	q (O–H)	
(10.25 <u>-</u>	3303	q (O–H)	3220	3200	q (O–H)	
3064	3066	q (C–H)	3064	3062	q (C–H)	
3053	3060	q (C–H)	3053	3053	q (C–H)	
3039	3058	q (С—Н)	3039	3039	q (C–H)	
3036	3054	q (С—Н)	3036	3036	q (C–H)	
1614	1631	α (COH), β(CCH), Q(C–C)	1620	1621	32α(COH),26β(CCH), 19Q(CC), 19β(CCO)	
1607	1613	β(CCH), γ(CCC), Q(C–C)	1605	1610	45β(CCH), 23γ(CCC), 18Q(CC), 12α(COH)	
1502	1495	β(CCH), α(COH), β(CCO)	1485	1490	50β(CCH), 24α(COH), 12β(CCO), 19Q(CC)	
1486	1480	β(CCH), α(COH), β(CCO)	1458	1461	38β(CCH), 34α(COH), 15β(CCO), 10Q(CC)	
1332	1396	α (COH), β (CCH)	1380	1381	64α(COH), 27β(CCH), 7Q(CC)	
1304	1338	β(CCH), γ(CCC)	1310	1310	38β(CCH), 37γ(CCC), 16q (C–O), 9α(COH)	
1299	1288	β (CCH), α (COH)	1295	1293	53β(CCH), 24α(COH), 17O(CC)	
1275	1285	α(COH), β(CCH)	1285	1279	60α(COH), 17β(CCH), 13γ(CCC), 8β(CCO)	
1190	1239	β(CCH), α(COH)	1225	1220	63β(CCH), 22α(COH), 17Q(CC)	
1146	1193	β(CCH), α(COH)	1165	1162	61β(CCH), 12α(COH), 15Q(CC), 5q (C–O)	
1133	1169	β(CCH), q(C–O)	1146	1141	60β(CCH), 21q (C–O)	
1075	1101	β (CCH), γ (CCC)	1082	1076	80β(CCH), 15γ(CCC)	
1050	1020	$\gamma(CCC), O(C-C)$	998	998	$47\gamma(CCC), 26 O(CC), 25\beta(CCH)$	
	993	β(CCH), γ(CCC)	960	958	38β(CCH), 27γ(CCC), 17 Q(CC), 16β(CCO)	
745	749	γ (CCC), β (CCH)	800	791	65γ(CCC), 28β(CCH)	
1000 <u>1000</u>	534	β(CCO), γ(CCC)	545	546	30β(CCO), 30γ(CCC), 20β(CCH)	
1 <u>2</u> 123 -	498	B(CCO) v(CCC)	528	524	$50\beta(CCO), 27\beta(CCO)$	
-	462	$\beta(CCO) \gamma(CCC)$	497	495	$53\beta(CCO)$ 25 $\beta(CCO)$	
14 <u>14</u> 1	311	β(CCO)	360	366	80β(CCO)	

Колебательные уравнения для 5-метилрезорцина и других алкилзамещенных производных резорцина и полимерных структур формировали из уравнения резорцина и этана, записанных предварительно в библиотеку фрагментов.

М. А. КСЕНОФОНТОВ

Выбор конкретных конформаций для решения обратной спектральной задачи (ОСЗ) произведен с учетом интенсивностей полос в расчетных колебательных спектрах молекул со всевозможными конформациями и на основе анализа экспериментальных спектров, полученных нами и описанных в литературе (рис. 3). Для получения универсального силового поля, пригодного для расчета форм и частот нормальных колебаний сложных фенольных соединений, нами была решена обратная спектральная задача совместно для фенола и резорцина. Такой выбор фенолов обусловлен тем, что частоты колебаний гидроксильных групп, наиболее зависящие от степени ассоциации фенолов, аддитивно изменяются при изменении их агрегатного состояния. Так, валентные колебания ОН групп фенола и резорцина в газовой фазе проявляются при 3653 и 3651 см⁻¹ соответственно, а в твердой фазе значения этих частот составляют 3225 и 3220 см⁻¹. Кроме того, практическое совпадение парциальных зарядов на атомах кислорода и водорода (- 0,244 е и + 0,139 е у фенола, - 0,246 е и + 0,139 е у резорцина) и аддитивность бензольного кольца являются дополнительными аргументами правомерности выбора этих фенолов для получения обобщенного силового поля.

Для уточнения силового поля варьировались 46 параметров с привлечением 54 надежно отнесенных частот. Полученные в результате совместного решения обратной спектральной задачи спектры фенола и резорцина хорошо согласуются с экспериментальными (табл. 1).

Как видно из табл. 1, естественные координаты, связанные с группой ОН, входят в форму многих колебаний со значительными вкладами. Участие гидроксильных групп в образовании межмолекулярных Н-связей и наличие сильных кинематических и динамических взаимодействий обусловливают сдвиг большинства частот колебаний гидроксильных групп и кольца фенолов при изменении их агрегат-



Рис. 3. Геометрические модели фенола и резорцина: *а* — фенол, *б-г* — возможные конформации молекулы резорцина ного состояния.

Для конденсированного состояния фенола деформация угла COH α(СОН) молекулы преимущественно проявилась с частотой 1368 см-1 и со значительным коэффициентом вошла также в форму колебания с частотой 1238 см-1, что соответствует экспериментально наблюдаемым полосам при 1370 и 1230 см-1. Следует отметить, что полоса при 1230 см-1 присуща только лишь колебаниям ассоциированных молекул фенола, что свидетельствует об изменении электронной плотности в С-ОН-группе при образовании Нсвязей.

Рассмотрение колебательного спектра резорцина осложняется тем, что для этой молекулы, как показали результаты квантово-химических расчетов методом CNDO/2, возможны три равновесные конформации, причем несимметрич-





ный изомер наиболее стабилен. Тем не менее по ИК спектрам поглощения можно сделать определенные выводы, касающиеся вклада этих конформаций в структуру резорцина в твердой фазе. Для этого были проведены расчеты интенсивностей полос в ИК спектрах трех возможных конформаций резорцина с использованием электрооптических параметров бензола и метилового спирта. Рассчитанные в нулевом приближении частоты внеплоскостных колебаний показывают, что наибольшее несоответствие с экспериментальным спектром наблюдается для колебаний резорцина с конформациями симметрии С₂. Так, интенсивности колебаний, которые по форме колебаний следовало бы отнести к экспериментально наблюдаемой полосе при 680 см⁻¹, для этих конформаций имеют нулевые значения (колебания с типом симметрии А₂), хотя в экспериментальном спектре интенсивность имеет значительную величину, с чем больше согласуются расчеты для конформации с симметрией С₈.

В пользу вывода о преимущественном вкладе конформации C_S в реальную структуру резорцина в твердом состоянии свидетельствует рассчитанная аномально высокая интенсивность колебания, отнесенного по форме к экспериментальной полосе 610 см⁻¹ для конформаций с симметрией C_{2V}.

Таким образом, при совместном анализе полос при 680 и 610 см⁻¹ можно сделать вывод о преимущественном вкладе конформации C_S в реальную структуру резорцина в твердом состоянии. В дальнейшем все уточнения силовых полей проводились с учетом того, что молекула резорцина преимущественно относится к точечной группе симметрии C_S.

Решение прямой спектральной задачи для резорцина дало вблизи 1000 см⁻¹ две частоты 1020 и 993 см⁻¹ с близкими формами колебаний. Расчет интенсивностей

57. Зак. 2458.

полос в ИК спектре не позволил провести их однозначное отнесение. Однако расчет интенсивностей линий в спектре комбинационного рассеяния света (КР) с использованием электрооптических параметров бензола и толуола показал, что интенсивность линии КР с частотой 1020 см⁻¹ приблизительно в 30 раз больше, чем линии с частотой 993 см⁻¹. Кроме того, наблюдаемая значительная поляризация излучения в этой области (степень деполяризации $\rho = 0,0238$) соответствует экспериментальной линии в спектре КР с частотой 997 см⁻¹ (рис. 4).

Силовое поле, полученное в результате решения совместной ОСЗ для фенола и резорцина, было апробировано при расчетах колебательных спектров пирокатехина и гидрохинона.

Результаты расчета показали (табл. 2), что силовые постоянные связей С–С и С–О изменяются антибатно, их разность $\Delta k = k$ (СО) – k(СС) уменьшается в ряду пирокатехин – гидрохинон – резорцин, что свидетельствует о более равномерном распределении плотности у резорцина и смещение ее в молекуле пирокатехина. Дополнительное воздействие на электронное строение соединений оказывают образующиеся в твердом агрегатном состоянных связей О–Н расчет дал значение 9,75·10⁶ см⁻², для гидрохинона – 10,1·10⁶ см⁻², для пирокатехина удалось достичь удовлетворительного совпадения расчетных и экспериментальных частот при различных значениях силовых постоянных связей О–Н, равных 11,0 и 10,1·10⁶ см⁻² соответственно.

Таблица 2

Спловые по-	Резорции	Гидрохи-	Ппрокатехни	Спловые по-	Резорцин	Гидрохи-	Пирока-
стоянные		нон		стоянные		нон	техин
K ₁	10,58	10,62	10,86	$l_{1,8}^{4,11}$	-0,02	-0,04	-0,04
K ₇	8,24	7,49	7,08	$l_{1,8}^{5,12}$	-0,01	-0,03	0,08
K ₈	8,58	8,57	8,57	$l_{2,8}^{5,11}$	-0,02	-0,04	-0,04
			11,0	$1^{5,12}_{2,9}$	-0,04	-0,04	-0,07
K ₁₃	9,75	10,10	10,1	1 ^{6,12} 3,9	-0,04	-0,04	-0,07
K _{1,6}	1,39	1,40	1,26	$\rho_{7}^{6,1}$	0,75	0,86	0,78
K _{6,7}	1,34	1,59	1,53	$\rho_8^{1,2}$	0,47	0,57	0,55
K _{1,8}	0,70	0,67	0,69	$\kappa_{2,8}^{6,7}$	0,21	0,23	0,20
K _{7,13}	1,23	1,15	1,13	κ ^{7,43}	0,54	0,50	0,38
H_1^2	0,87	0,69	0,80	${}^{6,1}_{7}\phi^{1,2}_{8}$	0,11	0,12	0,11
H_1^3	-0,87	-0,69	-0,80	${}^{6,1}_{7}\phi^{2,3}_{9}$	0,001	-0,008	0,004
H_{1}^{7}	1,82	1,26	1,11	${}^{6,1}_{7}\phi^{3,4}_{10}$	0,02	0,14	0,02
H_1^8	0,48	0,33	0,25	${}^{6,1}_{7}\phi^{4,5}_{11}$	0,005	-0,008	0,004

Силовые постоянные (106 см-2) резорцина, гидрохинона, пирокатехина

Силовые по-	Резорции	Гидрохи- нон	Пирокатехни	Спловые по- стоянные	Резорцин	Гидрохи- нон	Пирока- техни
A ^{1,6}	0,54	0,54	0,54	$^{1,2}_{8}\phi^{2,3}_{9}$	0,09	0,09	0,10
A ₁ ^{6,7}	-0,74	-0,51	-0,69	$^{1,2}_{8}\phi^{3,4}_{10}$	0,33	0,008	0,02
A ₁ ^{1,7}	0,20	0,09	0,11	$^{2,3}_{9}\phi^{3,4}_{10}$	0,09	0,12	0,10
A ₁ ^{1,8}	0,86	0,01	0,86	$^{2,3}_{9}\phi^{5,6}_{12}$	-0,03	-0,02	0,02
A ₁ ^{2,8}	-0,40	-0,40	-0,39	${}^{6,1}_{7}\delta^{6,7}_{2,8}$	0,24	0,21	0,22
A ^{1,6}	-0,09	-0,02	0,04	^{6,1} δ ^{1,8} 7δ ^{3,9}	0,08	0,08	0,08
A ^{6,7}	0,17	0,17	0,17	^{6,1} δ ^{4,10} 7δ ^{2,9}	0,02	0,03	-0,02
A ^{7,13}	0,25	0,26	0,18	^{6,1} δ ^{1,8} 7δ ^{7,13}	0,31	-	0,35
A ₈ ^{1,2}	-0,02	-0,02	-0,02	$^{1,2}_{8}\delta^{6,7}_{2,8}$	0,20	0,20	0,20
A ^{7,13}	0,30	0,30	0,30	$^{1,2}_{8}\delta^{4,10}_{2,9}$	0,07	0,08	0,08
l ^{1,2}	-0,16	-0,16	-0,16	$^{1,2}_{8}\delta^{5,11}_{3,10}$	0,01	0,03	0,01
l ^{6,7} 1,6	0,01	0,01	0,01	$^{1,8}_{6,7}\delta^{1,8}_{3,9}$	0,19	0,20	0,19
l ^{1,8} 1,2	0,02	0,02	0,02	$^{1,8}_{6,7}\delta^{4,10}_{2,9}$	0,03	0,04	0,04
l ^{1,7}	-0,64	-0,64	-0,64	$^{1,8}_{6,7}\delta^{5,11}_{3,1}$	0,06	-0,10	-0,06
l ^{1,8} 6,7	0,008	0,01	0,17	$^{1,8}_{6,7}\delta^{7,13}_{1,8}$	0,001	-	-0,06
l ^{2,9} 6,7	-0,16	0,07	0,08	$^{1,8}_{6,7}\delta^{11,14}_{5,12}$	-0,05	-	-0,05
l ^{3,10} 6,7	-0,02	-0,04	-0,07	^{4,10} δ ^{11,14} 2,9 δ ^{5,12}	0,05	-	-
l ^{4,11} 6,7	0,03	0,07	-0,02	^{3,9} _{1,8} δ ^{7,13} _{1,8}	-0,05	-0,02	-0,05
l ^{5,12}	-0,03	0,06	-0,12	^{3,9} δ ^{11,14} 1,8 δ ^{11,14} 5,12	-	0,01	-0,05
l ^{2,8}	-0,03	0,06	0,02	^{4,10} δ ^{7,13} 2,9 δ ^{1,8}	0,05	0,05	0,05
l ^{3,9} 1,7	-0,25	0,07	-0,02	^{5,11} δ ^{11,14} 3,10δ ^{5,12}	0,05	0,001	0,05
$l_{1,7}^{4,10}$	-0,02	-0,04	-0,07	^{6,12} 4,11δ ^{7,13} 3	0,05	0,01	0,05
$l_{1,7}^{5,11}$	0,03	0,07	0,08	$^{6,12}_{4,11}\delta^{5,12}_{11,14}$	0,01	-0,02	0,05
l ^{6,12}	0,008	-0,03	-0,12	$^{1,7}_{5,12}\delta^{7,13}_{1,8}$	0,05	0,05	0,05
l ^{2,9} 1,8	0,008	0,01	0,01	$^{1,7}_{5,12}\delta^{11,14}_{5,12}$	0,001	-0,05	0,001
l ^{3,10}	-0,01	0,07	-0,04				

Окончание табл. 2

Таким образом, проведенный анализ теоретических и экспериментальных колебательных спектров двухатомных фенолов, находящихся в конденсированном агрегатном состоянии, показал, что хотя колебания носят групповой характер и их формы являются смешанными, однако в спектрах можно выделить области частот, в форму полос которых вносят преимущественный вклад колебания определенных структурных фрагментов молекул, что позволяет по спектрам идентифицировать сложные фенольные соединения.

В процессе образования полимеров на основе диоксибензолов происходит замещение протонов в фенольных ядрах, при этом существенно изменяется характер колебательных движений. В первую очередь это находит свое отражение в тех областях ИК спектра, где проявляются характеристические полосы, отвечающие колебаниям С–Н-связей. Однако заметные изменения в ИК спектре обнаруживаются и в интервале 1200–1080 см¹, где нет достаточно надежной интерпретации полос поглощения. Уточнение отнесения абсорбционной полосы при 1100 см-1, появляющейся при образовании полимера, проведено с помощью расчетов колебательных спектров молекул 2,4,5-; 2,5,6-; 4,5,6-триметилрезорцинов и 2,4,5,6тетраметилрезорцина, моделирующих замещенные резорциновые ядра в процессе образования полимера. Анализ рассчитанных колебательных спектров таких молекул в области 1200-1060 см⁻¹ позволил обнаружить следующие тенденции в изменении положения полос поглощения и вкладов отдельных нормальных колебаний в соответствующие формы. Полосы поглощения в рассматриваемой области при замещении резорцинового ядра в 2,4-; 2,6-; 4,6-; 2,4,6-положения возникают при более низких частотах, чем у диоксибензолов замещенных в положения 1,3,5. При этом основной вклад в формы более низкочастотных колебаний вносят валентные колебания С–О, С–С и деформационные С–Н-связей метильной группы.

Сравнение результатов теоретического расчета с экспериментальными данными позволило использовать область проявления неплоских колебаний связей С–О и С–С (720–790 см⁻¹) в спектрах КР в качестве критерия для идентификации метилрезорцинов в зависимости от места замещения и числа заместителей. Экспериментальные спектры КР в этой области представлены на рис. 5. В спектре резорцина наблюдается полоса с максимумом при 758 см⁻¹. Теоретический анализ колебаний связей позволяет отнести ее к кооперативным неплоским колебаниям связей С–О, С–С и С–Н ядра. В спектре КР 5-МР эта полоса отсутствует. Сравнение результатов расчетов различных метилрезорцинов показывает, что при переходе к более высоким степеням замещения помимо частоты 754 см⁻¹ появляется частота 772 см⁻¹.

Анализ результатов теоретического расчета нормальных колебаний метилрезорцинов показал, что чувствительными к степени и типу замещения оказываются и частоты в длинноволновой области ИК спектра (100–200 см⁻¹). В колебательном спектре резорцина частоты колебаний кольца лежат выше 240 см⁻¹. Самая низкочастотная полоса с максимумом при 245 см⁻¹ соответствует расчетной частоте 224 см⁻¹ с формой колебания ρ (CO), χ (CC). Введение метильного заместителя в различные положения резорцинового ядра значительно сказывается на внутренних колебаниях ядра. Так, для 5-МР значение частоты неплоских колебаний связей С–О и С–С снижается до 170 см⁻¹ (соответствует экспериментальной полосе с максимумом 160 см⁻¹).

В то же время для 4-МР и 6-МР расчетные частоты кооперативных неплоских колебаний связей С–О и С–С сдвигаются до 140 см⁻¹, а для 2-МР — до 158 см⁻¹. Результаты теоретического расчета колебаний в интервале 100–200 см⁻¹ для некоторых ди-, три-, и тетразамещенных резорцина приведены в табл. 3. Нами были получены экспериментальные ИК спектры 2,5- и 4,5-ДМР и обнаружено хорошее со-





Рис. 5. Спектры КР резорцинов и продукта конленсации 5-МР с формальдегидом: *а* – резорцин; *б* – 5-МР; *в* – 2,5-ДМР; *г* – 4,5-ДМР; *д* – продукт конденсации 5-МР с формальдегидом



ответствие экспериментального и теоретического спектров, в том числе и в интервале 100-200 см⁻¹ (рис. 6). Расчеты показывают, что при замещении трех и четырех реакционноспособных центров наблюдается увеличение числа полос, отвечающих неплоским колебаниям связей С-О и С-С в области 100-200 см-1 (табл. 3) поглощения. Уточнение отнесения абсорбционной полосы при 1100 см-1, появляющейся при образовании полимера, проведено с помощью расчетов колебательных спектров молекул 2,4,5-; 2,5,6-; 4,5,6-триметилрезорцинов и 2,4,5,6тетраметилрезорцина, моделирующих замещенные резорциновые ядра в процессе образования полимера. Анализ рассчитанных колебательных спектров таких молекул в области 1200–1060 см⁻¹ позволил обнаружить следующие тенденции в изменении положения полос поглощения и вкладов отдельных нормальных колебаний в соответствующие формы. Полосы поглощения в рассматриваемой области при замещении резорцинового ядра в 2,4-; 2,6-; 4,6-; 2,4,6-положения возникают при более низких частотах, чем у диоксибензолов, замещенных в положениях 1,3,5. При этом основной вклад в формы более низкочастотных колебаний вносят валентные колебания С-О, С-С и деформационные С-Н-связей метильной группы.

Анализ рассчитанных спектров димеров показал, что они несущественно отличаются от экспериментально полученных колебательных спектров алкилзамещенных резорцинов в области 4000–300 см⁻¹. На положение же полос в длинноволновой области спектра (250–30 см⁻¹) оказывает влияние и конформационная структура молекулы димера (табл. 3).

Сравнение экспериментальных данных и результатов теоретического расчета нормальных колебаний показывает, что наличие частот 40 и 110 см⁻¹ наблюдается

Таблица З

Отнесение частот	2,5- ДМР	2,6- ДМР	5,6- ДМР	4,5,6-TMP	2,4,5-TMP	2,5,6- TMP	2,4,5,6- TMP
$\rho(C-O), \rho(C-C), \chi(C-C)$	183	160	171	171	183	183	183
$\rho(C-O),\rho(C-C),\chi(C-C)$	-	-	-	138	134	135	141
χ(C–C), ρ(C–C)	129	135	133	129	128	128	128

Теоретические значения колебательных частот (см⁻¹) ди-, трии тетразамещенных резорцина

лишь в спектре димеров с энергетически выгодной структурой, рассчитанной квантовохимическим методом. В то же время проявление в экспериментальных спектрах полос с максимумами при 78 и 89 см⁻¹ указывает на присутствие в олигомере энергетически напряженных структурных участков. Этим, по-видимому, определяется повышенная хрупкость фенольных полимеров.

2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ТЕПЛОВЫХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

Газонаполненные полимеры, являющиеся эффективными теплоизоляционными материалами, зачастую эксплуатируются при повышенных температурах. Установление механизма химических процессов, происходящих в полимере при термообработке, и определение областей температур их протекания имеет важное значение как для целенаправленного изменения структур пенопласта, так и для его практического использования [15–21].

Сопоставление ИК спектров нетермообработанного и термообработанного без доступа кислорода при 150 °С пенопласта показывает значительное уменьшение интегральной интенсивности ряда полос (рис. 7): при 685 см⁻¹ (колебания незамещенных в орто- и параположениях фенолов); 1000 см⁻¹ (колебания метилольных групп). Взаимодействие метилольных групп между собой приводит к появлению в полимере новых диметиленэфирных связей, а с фенолами – метиленовых. Непосредственно по полосе 1450 см⁻¹ не представляется возможным проследить за изменением количества метиленовых групп, так как в этой области спектра проявляются колебания СН-связей других групп, присутствующих в полимере. О появлении в полимере новых диметиленэфирных связей свидетельствует увеличение интегральной интенсивности полосы при 1060 см⁻¹ (рис. 7).

Дальнейшее повышение температуры обработки полимера вызывает термическую и окислительную деструкции. Уменьшение интегральной интенсивности полосы при 1060 см⁻¹ (рис. 7) у образцов, термообработанных в интервале 170–200 °С, свидетельствует о распаде диметиленэфирных мостиков. Параллельно идут окислительные процессы, интенсивность которых значительно возрастает при обработке образцов в среде с кислородом. В ИК спектре полимера, прогретого при 150 °С, появляется абсорбционная полоса небольшой интенсивности при 1650 см⁻¹, которая при повышении температуры обработки до 200 °С перекрывается широкой полосой с максимумом при 1700 см⁻¹. В то же время в ИК спектрах образцов, прогретых в данном интервале температур в вакууме, полоса при 1650 см⁻¹ не проявляется, а при 1700 см⁻¹ наблюдается лишь небольшое увеличение интенсивности поглощения.

При этом из полимера выделяется окись и двуокись углерода, что связано с окислением радикалов, образующихся при разрыве диметиленэфирных связей. Отсюда можно предположить, что процесс окисления полимера происходит в две стадии: вначале в результате окислительной деструкции диметиленэфирных мостиков образуются карбонильные группы, и в спектре появляется полоса поглощения валентных колебаний C=O при 1650 см-1, затем начинают образовываться хиноидные и кислотные группы, максимумы поглошения которых проявляются при 1680 и 1720 см⁻¹. Гидроксильные группы резорциновых ядер начинают вступать в реакщию конденсации при термической обработке полимера в интервале 280–300 °С. В ИК спектрах поглощения уменьшается интенсивность полос валентных и деформационных колебаний ОН-групп в области 3400 и 1330, 1370 см⁻¹. Взаимодействие гидроксильных групп между собой или



фенольным ядром приводит к появлению арилэфирных или простых углеродных связей в полимерной цепи. Одновременно в ИК спектре постепенно уменьшается интенсивность, вплоть до полного исчезновения, и появляется новая полоса с максимумом при 1130 см⁻¹.

До сих пор в литературе, посвященной спектроскопическим исследованиям фенолформальдегидных полимеров, отсутствуют сведения о природе поглощения в области 1100 см⁻¹. Рассмотренный выше механизм термических превращений алкилрезорцинового полимера дает основание полагать, что полоса при 1100 см⁻¹ появляется в результате взаимодействия валентных колебаний С–О с валентными колебаниями С–С-связей в фенольном фрагменте –С–О–Н. Появляющиеся в результате конденсации фенольных ОН-групп новые арилэфирные связи меняют распределение электронной плотности в кольце и соответственно характер рассмотренных выше взаимодействий, в результате чего возникает новая полоса при 1130 см-1. Подтверждением этого являются изменения, происходящие в области 1150-1300 см⁻¹, где поглощение обусловлено взаимодействием деформационных колебаний О–Н и валентных С–О фенольных колец. Наблюдаемый у исходного полимера максимум поглощения при 1250 см-1 смещается в длинноволновую сторону и у полимера, термообработанного в области 270-300 °C, появляется поглощение при 1230 см-1, что свидетельствует об образовании арилэфирных связей в полимере. При этом в составе газообразных продуктов, выделяющихся из полимера в результате термообработки в интервале температур 270-300 °С, появляется большое количество воды и метана. Наличие воды подтверждает конденсацию

гидроксильных групп, а появление метана свидетельствует о начинающейся в полимере термической деструкции алкильных заместителей.

Структурные превращения при термообработке полимера в среде с кислородом в данной области температур проходят по несколько иному механизму, чем в вакууме, что обусловлено сильной окислительной деструкцией мостиковых связей. В полимере образуются карбоновые кислоты, на что указывает появление в спектре интенсивной полосы при 1725 см⁻¹, связанной с колебаниями карбонильных групп и полосы при 900 см⁻¹, относящейся к деформационным колебаниям кислотных ОН-групп. При этом в спектре значительно уменьшается интенсивность полос поглощения валентных колебаний СН– и СН-связей, что свидетельствует об их деструкции. Так же как и при обработке в вакууме, в термообработанном на воздухе полимере интенсивно начинают вступать в реакцию конденсации гидроксильные группы фенолов, вследствие чего в полимере образуются эфирные связи между ядрами, обусловливающие в спектре полосу поглощения при 1230 см⁻¹.

Если прогревание полимера в вакууме при 350 °С только лишь интенсифицирует процессы, происходящие при более низких температурах обработки, то при 430 °С в полимере происходят значительные структурные перестройки.

Уменьшение интенсивности полос поглощения валентных колебаний СН в области 2980–2870 см⁻¹ свидетельствует о разрушении алкильных заместителей, приводящих к появлению в полимере ароматических конденсированных структур с незамещенными положениями в фенольном ядре, о чем свидетельствует возникновение в спектре интенсивной полосы при 3050 см⁻¹. Положение полос поглощения в области 900–730 см⁻¹, где проявляются внеплоскостные колебания СН-связей фенолов, также показывает изменение числа заместителей в ароматическом ядре полимера, термообработанного при 430 °С.

В данном интервале температур обработки большинство гидроксильных групп вступает во взаимодействие. Однако анализ спектра в области валентных колебаний ОН-групп показал, что в полимере остается некоторое количество несвязанных (полоса при 3620 см⁻¹) и связанных Н-связью (полоса при 3520 см⁻¹) гидроксилов. Такое неполное вступление в реакцию конденсации фенольных ОН-групп может быть обусловлено стерическими препятствиями, создаваемыми образовавшимися при этих температурах обработки конденсированными структурами.

Таким образом, при нагревании до 200 °С структурные изменения алкилрезорцинового полимера в основном обусловлены перераспределением соотношения между метиленовыми и диметилэфирными связями и увеличением размеров макромолекул за счет их сшивания. Термической обработкой до 350 °С завершается формирование сетчатой структуры полимера, увеличивается число поперечных сшивок. При 430 °С преобладающими являются процессы термической деструкции, вызывающие появление в полимере простых углеродных связей и образование крупных конденсированных фрагментов.

3. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Олигомерные продукты поликонденсации двухатомных фенолов обладают достаточно хорошими электроизоляционными свойствами и по значениям удельной электропроводности относятся к типичным диэлектрикам. Однако электропроводность этих полимеров с повышением температуры меняется по экспоненциальному закону. Выше мы показали, что тепловое воздействие инициирует в полимерной матрице ряд конкурирующих параллельных процессов: дальнейшую поликонденсацию, разрыв и рекомбинацию мостиковых связей, окислительную деструкцию и т. д. При этом происходит перестройка структуры полимерной матрицы, сопровождающаяся заметным изменением физико-механических и электрофизических свойств материала.

Действительно термическая обработка данных полимеров до 150 °С приводит к некоторому уменьшению электропроводности и повышению энергии активации проводимости. По-видимому, это связано с удалением из образцов следов воды и адсорбированного кислорода, так как при таких температурах обработки заметных изменений в электронной структуре полимера не происходит.

Нагревание олигомеров до 250 °С, приводящее лишь к перераспределению соотношения между –СН₂– и –СН₂–О–СН₂-группами и последующему распаду диметиленэфирных мостиков по схеме:



не меняет электропроводности полимера. Повышение температуры обработки полимеров до 250–300 °C увеличивает электропроводность полимеров, что связано с образованием новых участков сопряжения.

Дальнейшее увеличение температуры обработки до 250–300 °С вызывает интенсивный рост электропроводности полимеров и уменьшение энергии активации. В этом интервале температур обработки происходит интенсивное сшивание полимеров за счет вступления в реакцию конденсации фенольных гидроксилов и образование пространственных структур с арилэфирными мостиками. По-видимому, в полимере происходит образование новых участков сопряжения преимущественно одной длины.

Нагревание полимеров при 400 °С приводит к еще большему повышению электропроводности и понижению энергии активации, причем температурный ход электропроводности и значения энергии активации становятся примерно одинаковыми соответственно у всех полимеров независимо от природы исходного диоксибензола. Ранее мы показали, что в этой области температур обработки в данных полимерах образуется сшитая пространственная структура. Фенольные гидроксилы полностью вступили во взаимодействие с образованием арилэфирных связей между бензольными ядрами, и строение разных фенольных полимеров становится подобным друг другу.

Появление сшитой пространственной структуры приводит к уменьшению межъядерных расстояний, усилению межмолекулярных взаимодействий, вследствие чего возрастает подвижность носителей заряда, увеличивается электронный обмен в полимере.

Таким образом, из низкомолекулярных фракций продуктов поликонденсации двухатомных фенолов, являющихся типичными диэлектриками, при помощи тер-

мической обработки можно получать полимеры сшитой структуры, обладающие полупроводниковыми свойствами. Электропроводность полимеров с простыми С–С-связями больше, чем у полимеров с кислородными или диметиленэфирными мостиками. Это указывает на то, что размеры полисопряжения существенно влияют на движение носителей тока. Однако термическая обработка полимеров не приводит к существенному удлинению областей полисопряжения, а в основном лишь к появлению новых подобных участков преимущественно таких же размеров. Новые полисопряженные области возникают в результате появления поперечных связей за счет участия в реакции конденсации гидроксильных групп. Эти связи обусловливают образование пространственных структур, в которых межмолекулярные расстояния уменьшены, и упаковка молекул становится более плотной.

Весьма широкий диапазон изменения электропроводности полимеров с системой сопряженных (ПСС) связей в зависимости от условий получения и обработки (10·10² – 10·10⁻¹⁷ ом⁻¹см⁻¹), вообще говоря, затрудняет установление общего механизма переноса заряда.

Нами на основе анализа известных экспериментальных результатов разработана модель переноса заряда, использование которой позволяет количественно установить взаимосвязь между электрическими и парамагнитными характеристиками полимеров и рассмотреть физические процессы, обусловливающие проводимость в ПСС.

Исследование поведения полимеров в магнитном поле показало, что только те из них, которые имеют блоки сопряжения, являются парамагнитными. Причем парамагнитные центры (ПМЦ) локализованы на сопряженных участках и обусловлены, по-видимому, неспаренными электронами. Поскольку перенос заряда осуществляется также электронами, то естественно считать, что концентрация носителей заряда в полимере пропорциональна концентрации ПМЦ (N). В то же время хорошо известно, что в большинстве случаев концентрация носителей заряда на несколько порядков меньше, чем концентрация ПМЦ. Это обстоятельство позволило предположить активационный характер возбуждения носителей заряда и послужило основой для введения перескоковой модели электропроводности полимеров. Однако перескоковая модель не позволяет количественно описать некоторые экспериментальные результаты (например, экспоненциальную зависимость электропроводности от N). Мы считаем, что перескоковый механизм электропроводности в полимере реализуется только в том случае, когда длина сопряженных участков значительно меньше расстояния между ними.

Таблица 4

Полимер	Е, эВ	N, спин/г	σ _{экс} , ολι ⁻¹ ·cλι ⁻¹	σ _{выч} , ом ⁻¹ ·см ⁻¹
ПКПФ	1,00	9,6·10 ¹⁶	1,0.10-16	2,5.10-16
ПКГФ	1,02	2,9.1016	4,0.10-16	3,2.10-16
ПКРФ	0,99	3,9·10 ¹⁶	1,0.10-17	1,9·10 ⁻¹⁷
ПКП	0,71	9,2·10 ¹⁸	2,5·10 ⁻¹³	0,6.10-13
ПКГ	0,75	1,2·10 ¹⁹	4,0.10-14	0,7.10-14
ПКР	1,00	8,2·10 ¹⁶	2,5·10 ⁻¹⁶	3,6.10-16

Вычисленные по формуле (1) и экспериментальные значения электропроводности полимеров

Помимер	E aB	N cuuH/r	σ	
Полимер	13, 515	rt, chini, r	O_{3KC}	ONC ¹ ·CNC ¹
ПКПФ-250	0,64	$1,9.10^{19}$	2,5.10-13	3,6.10-13
ПКГФ-250	0,69	4,1.1019	3,2.10-14	2,0.10-14
ПКРФ-250	0,71	1,9·10 ¹⁹	0,9.10-14	1,9.10-14
ПКП-250	0,55	1,6.1019	2,0.10-11	2,0.10-11
ПКГ-250	0,58	6,6·10 ¹⁹	1,0.10-12	1,2.10-12
ПКГФ-400	0,40	4,5·10 ¹⁹	8,5.10-9	3,7.10-9
ПКРФ-400	0,55	6,6.1019	0,8.10-11	0,5.10-11
ПКП-400	0,36	2,8.1019	8,0.10-8	3,6.10-8
ПКГ-400	0,40	3,6.1019	9,1.10-9	4,6.10-9
ПКР-400	0,54	4,3·10 ¹⁸	1,6.10-10	2,1.10-10
Полидисульфид анилина	0,60	2,9·10 ¹⁹	9,0.10-13	8,0.10-13
Полиоксидифениланилина	0,60	$1,0.10^{20}$	0,6.10-12	0,4.10-12
Полидисульфид	0,55	8,7·10 ¹⁹	2,8.10-12	3,5.10-12
м-фенилендиамина				
ПАН-20	0,52	6,6·10 ¹⁵	5,5.10-11	3,2.10-7
ПАН-40	0,56	8,1·10 ¹⁸	2,0.10-11	3,4.10-11
ПАН-100	0,55	1,5.1018	6,5·10 ⁻¹⁰	8,1.10-10
ПАН-150	0,54	2,7·10 ¹⁸	7,5·10 ⁻¹⁰	4,6·10 ⁻¹⁰
ПАН-200	0,52	5,6·10 ¹⁸	3,0.10-10	3,3.10-10
ПАН-20 (400)	0,35	6,1·10 ¹⁹	0,6.10-8	2,5.10-8
ПАН-40 (400)	0,33	1,0.1019	0,3.10-7	5,0·10 ⁻⁷
ПАН-100 (400)	0,33	1,2.1019	6,9·10 ⁻⁷	4,0·10 ⁻⁷
ПАН-150 (400)	0,32	2,7.1019	5,5·10 ⁻⁷	2,2.10-7
ПАН-200 (400)	0,34	3,6·10 ¹⁹	2,4.10-7	0,7.10-7
Полифталоцианин меди (к)	0,16	$5,1.10^{20}$	6,3·10 ⁻⁵	6,3·10 ⁻⁵
Полифталоцианин меди	0,22	$6, 7 \cdot 10^{20}$	6,3.10-6	4,0.10-6
Поливинилен 1	0,59	3,6·10 ¹⁵	1,0·10 ⁻¹⁵	1,0.10-8
Поливинилен 2	0,29	7,0·10 ¹⁹	1,0.10-8	4,0.101-7
11-670	0,05	6,0·10 ¹⁹	5,0	0,13
11-870	0,018	4,0·10 ¹⁸	50,1	100
Поли-п-диэтинилбензол	0,19	3,0.1017	8,0.10-2	5,0.10-4
Карбамидно-	0,60	9,0·10 ¹⁸	3,5.10-9	0,03.10-9
ацетальдегидный				
полимер 350				
400	0,395	1,4.1019	1,2.10-8	5,0.10-8
400	0,384	$1,5.10^{19}$	5,8·10 ⁻⁷	1,0.10-7

Окончание табл. 4

При концентрации сопряженных участков в ПСС, большей некоторого порогового значения, в результате перекрывания электронных облаков отдельных областей сопряжения возникает сильное обменное взаимодействие, приводящее к появлению в ПСС кластеров. В этом случае основной вклад в проводимость ПСС вносит протекание тока по кластеру. Такой механизм характерен для сильно карбонизованных ПСС.

В нашей модели ПСС представляют собой гетерогенную систему, микроструктура которой образована хорошо проводящими сопряженными участками, отделенными друг от друга диэлектрическими прослойками. Контакт участок сопряжения-диэлектрическая прослойка является микроскопическим аналогом обычного контакта металл-диэлектрик. При наложении электрического поля на полимер с такой электронно-неоднородной структурой можно выделить два этапа переноса заряда: активация электронов из сопряженного участка в зону проводимости диэлектрической прослойки и движение носителя в диэлектрической прослойке. Вследствие хаотического распределения сопряженных участков и диэлектрических прослоек для всего образца не существует общей зоны проводимости, поэтому на втором этапе активированный носитель заряда движется по зоне проводимости до тех пор, пока он снова не дезактивируется на сопряженном участке, который фактически является ловушкой для носителей заряда. Следует также отметить, что наряду с процессом захвата носителя тока на сопряженный участок существуют и другие механизмы дезактивации носителя из зоны проводимости диэлектрика: захват локальными центрами, рассеяние на фононах и т. д.

В рамках данной модели нами для описания количественной зависимости электропроводности (σ) полимеров с системой сопряженных связей от концентрации ПМЦ (N) выведено уравнение:

$$\sigma = \alpha \left(\frac{N}{\gamma}\right)^{5/3} \left(\frac{kT}{E_a}\right)^2 \left(\frac{N^{1/3}}{\gamma + N^{1/3}}\right) \exp\left[-\frac{E_a}{kT} - \frac{\beta N^{1/3}}{\gamma + N^{1/3}}\right],\tag{1}$$

где *E_a* – энергия активации электропроводности; *k* – постоянная Больцмана; *T* – температура в градусах Кельвина; α, β, γ – константы.

Используя численные значения параметров lg(α)≈25,6 см/Ом; β≈40; γ≈1,3·10⁶ см⁻¹ сопоставлены и вычислены по формуле (1) значения электропроводности как для различных классов полимеров с сопряженными связями, исследованных нами, так и для полимеров, описанных в литературе (табл. 4). При этом было получено хорошее совпадение экспериментальных и вычисленных значений электропроводности, что подтверждает правильность выбранной физической модели переноса заряда в полимерах с сопряженными связями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования в области газонаполненных полимеров были инициированны моим учителем, выдающимся белорусским ученым, академиком Л. В. Володько, основополагающие идеи которого позволили создать отдельное научное направление в области физико-химии полимеров. Результаты исследований, представленных в данной работе, нашли свое отражение в многочисленных публикациях, докладах, патентах, авторских свидетельствах на изобретение и внедрены в Беларуси и России в наукоемкие технологические процессы производства разнообразных ресурсосберегающих материалов и изделий.