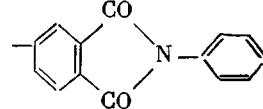


ный на основе диангидрида дифенилоксидетракарбоновой кислоты и ди- ϵ -минодифенилоксида, *o*-КПИ, *m*-КПИ с полипиromелитимидной пленкой, у которой имеется один гибкий элемент (эфирный кислород в диаминном компоненте), а также учитывая ранее опубликованные данные [4], можно заключить, что наблюдаемый релаксационный процесс для *o*- и *m*-КПИ связан с колебаниями гетероциклических фрагментов



относительно связей C_{ap} — карборан — C_{ap} и C_{ap} —O— C_{ap} , а для ПИ, содержащего только дифенилоксидные фрагменты, с колебаниями относительно связей C_{ap} —O— C_{ap} . В ряду ПИ с дифенилоксидными группами (ДФО), *m*-КПИ и *o*-КПИ наблюдается смещение температур максимума $tg \delta$ в сторону больших значений — 160, 165, 180° соответственно, и уменьшение интенсивности релаксационного пика. При этом энергия активации поляризации возрастает в этом ряду с 32 до 37 и 43 ккал/моль, что, очевидно, обусловлено увеличением внутримолекулярных барьеров торможения. В связи с этим наблюдаемый релаксационный процесс можно отнести к внутримолекулярному.

Резкое увеличение $tg \delta$ для всех полимеров в области температур, соответствующих температурам размягчения, происходит, видимо, за счет роста потерь проводимости.

Дизэлектрическая проницаемость исследуемых *m*- и *o*-КПИ одинакова, практически не изменяется в интервале — 170–270° и по численным значениям близка к ПИ, не содержащим карборана.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
25 V 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. А. Бурцева, П. М. Валецкий, В. И. Станко, М. С. Клебанов, Высокомолек. соед., А17, 959, 1975.
2. В. С. Воищев, Б. И. Михантьев, Б. И. Сажин, Н. Д. Малегина, Б. В. Котов, Т. А. Гордина, Высокомолек. соед., Б15, 361, 1973.
3. В. С. Воищев, Б. И. Сажин, Б. И. Михантьев, О. В. Колников, В. С. Якубович, Б. В. Котов, Высокомолек. соед., Б15, 775, 1973.
4. В. С. Воищев, О. В. Колников, Т. А. Гордина, Б. В. Котов, Б. И. Сажин, Б. И. Михантьев, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., Б16, 295, 1974.
5. В. С. Воищев, Б. И. Сажин, Б. И. Михантьев, В. С. Якубович, И. Ф. Гайнулин, Пласт. массы, 1973, № 9, 44.
6. Т. А. Гордина, Б. В. Котов, О. В. Колников, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., Б15, 378, 1973.
7. Л. А. Лейтус, Л. Е. Виноградова, В. М. Калинин, Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 259.
8. T. F. Koetzle, W. N. Lipscomb, Inorgan. Chem., 9, 2743, 1970.
9. Т. И. Борисова, М. М. Бессонов, А. П. Рудаков, Синтез, структура и свойства полимида, «Наука», 1970, стр. 94.
10. В. В. Сурова, Г. А. Лущекин, М. Н. Емельянова, Е. Г. Шкурова, Материалы Всесоюзной конференции «Физика дизэлектриков и перспективы ее развития», т. 2, 1973, стр. 102.

УДК 541.64:539.199:546.65

ВЗАЙМОДЕЙСТВИЕ ИОНОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С МАКРОМОЛЕКУЛАМИ КАРБОНОВЫХ ПОЛИКИСЛОТ

**Е. В. Ануфрьева, Р. А. Громова, Е. В. Кондратьева,
В. Д. Паутов, Т. В. Шевелева**

Известно, что ионы редкоземельных элементов (РЗЭ) способны к образованию координационных связей с группами C=O молекул [1]. Весьма удобным объектом для обнаружения и изучения этого взаимодействия являются полимерные цепи с карбоксильными группами. Возникновение координационных связей между ионами редкоземельных элементов и

звеньями поликислоты может проявиться в динамических характеристиках полимерных цепей в силу их высокой чувствительности к изменению внутренней структуры и внутрицепных контактов в макромолекулах [2–7].

Изучение взаимодействия ионов РЭ с макромолекулами поликислот составляет задачу настоящей работы. В качестве объектов исследования были выбраны макромолекулы поликислот — полиакриловой (ПАК), полиметакриловой (ПМАК) и полиглутаминовой (ПГК). Исследование проведено для нескольких РЭ — тербия, церия, лантана, европия, гадолиния. Внутримолекулярная подвижность (ВМП) макромолекул ПАК, ПМАК, ПГК и ее изменение при различных воздействиях на полимер изучены нами ранее [2–7].

В настоящей работе, как и в [2–7], для изучения ВМП макромолекул использован метод поляризованной люминесценции (ПЛ). В качестве люминесцирующих меток (ЛМ) для получения люминесцирующих полимеров были выбраны ацтрил-ацилоксисметановые группы*. Времена релаксации, характеризующие ВМП полимеров, были определены, как описано в [2, 6]. Поляризация люминесценции растворов меченых полимеров была измерена на установке, описанной в [8]. Длительность люминесценции исследуемых систем определена на флуорометре ГОИ ИФ-39*. Концентрация полимера в растворе составляла 0,01–0,1%, молекулярная масса фракций ПМАК 120 000 и 20 000, ПАК — 120 000, ПГК — 20 000. Концентрацию РЭ варьировали от 10^{-5} до 10^{-1} моль/л.

Характеристическую вязкость растворов полимеров измеряли с помощью вискозиметра Уббелоде с капилляром, время истечения воды в котором составляло 72 сек.

Установлено, что ионы всех исследованных РЭ оказывают существенное влияние на ВМП макромолекул ПАК, ПМАК, ПГК. Времена релаксации τ_w , характеризующие ВМП, увеличиваются в несколько раз при содержании солей РЭ в воде 10^{-3} моль/л. Данные таблицы указывают, что при добавлении к растворам поликислот ионов РЭ в воде в макромолекулах поликислот появляются внутрицепные контакты (для разбавленных растворов полимеров концентрации 0,1 мг/мл). Зависимость ВМП полимера (или обратной величины поляризации $1/P$, являющейся мерой ВМП) от количества добавленных ионов РЭ выходит на плато при соотношении один ион РЭ на 10–13 мономерных звеньев поликислоты (рисунок, кривые 1 и 4).

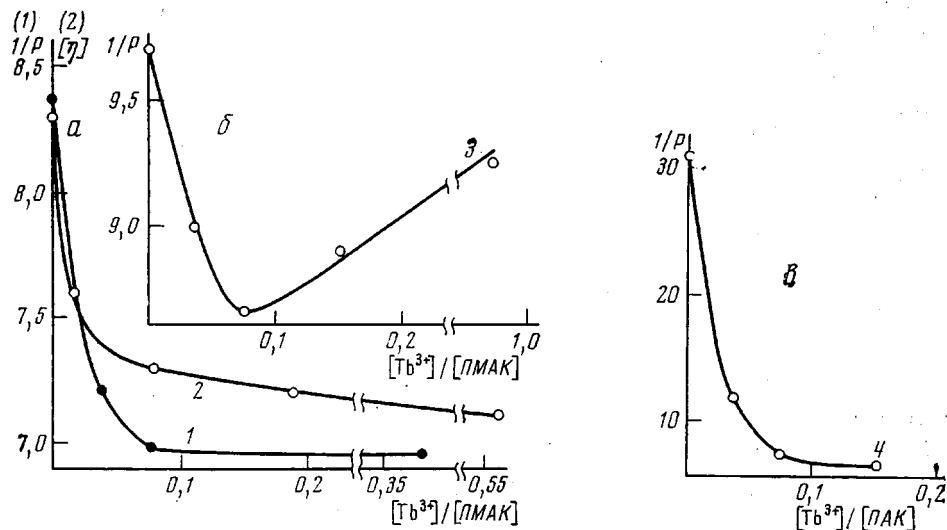
На основе изменения динамических характеристик молекул полимера можно заключить, что ионы РЭ в макромолекулах поликислот играют роль спивающего агента. Существенно, что эта роль проявляется в молекулах карбоновых поликислот различного химического строения при низком содержании солей РЭ и молекул полимера в растворе, а значит при незначительной ионной силе раствора. Эффект внутримолекулярного спивания полимера ионами РЭ остается неизменным при увеличении (даже 10-кратном) ионной силы раствора добавлением NaCl. Внутримолекулярный характер возникающей при этом спивки подтверждается отсутствием концентрационной зависимости эффекта при изменении концентрации полимера на порядок от 0,1 до 1,0 мг/мл (ПМАК в воде).

Если ион РЭ играет роль спивающего агента, внутримолекулярной спивки, то его действие должно проявиться также в уменьшении размеров макромолекулярного клубка. Нами изучена $[\eta]$ растворов ПМАК в воде при различных мольных соотношениях $[РЭ]/[полимер]$ (в молях мономерного звена). Действительно, $[\eta]$ подкисленного ($2 \cdot 10^{-3}$ н. HCl) раствора ПМАК в воде уменьшается при увеличении содержания РЭ до соотношения $[РЭ]/[полимер] = 0,07$, и при дальнейшем увеличении содержания РЭ изменяется мало (рисунок, а, кривая 2). Эти данные ука-

* Авторы глубоко благодарны М. Г. Краковяку за предоставление меченых полимеров и В. И. Широкову и Т. В. Веселовой за измерение τ_w — длительности свечения меченых полимеров.

зывают на внутримолекулярный характер спшивки в макромолекулах в присутствии РЭЭ, проявляющийся в компактизации макромолекул.

Специальными экспериментами на макромолекулах ПМАК с ЛМ (антраценовыми группами) в основной цепи и в боковых радикалах показа-



Зависимости $1/P$ (1, 3, 4) и $[\eta]$ (2) от содержания ионов Tb^{3+} в водных растворах ПМАК ($M=1,2 \cdot 10^5$) (а, б) и ПАК ($M=2 \cdot 10^4$) (в) при концентрации ПМАК и ПАК в растворе 0,1 мг/мл (1, 3, 4)

но, что релаксационные процессы, проявляющиеся в ПЛ макромолекул с ЛМ в основной цепи и в боковых радикалах макромолекул, изменяются симбатно под действием ионов РЭЭ. Это значит, что ион РЭЭ притормаживает не только боковой радикал с карбоксильной группой, с которой он взаимодействует, но и движение основной цепи полимера. Уменьшение размеров макромолекул под действием спивающего агента (иона РЭЭ) можно заметить и по появлению релаксационного процесса, обусловленного движением макромолекулы как целого. Этот процесс проявляется в ПЛ, если его время τ_w становится соизмеримым с длительностью люминесценции (по порядку величины). Так, в молекулах ПМАК малой молекулярной массы ($2 \cdot 10^4$) в воде величина $1/P$ сначала понижается из-за уменьшения ВМП под действием ионов РЭЭ, а затем повышается с уве-

Влияние ионов Tb^{3+} на времена τ_w (ВМП) макромолекул поликислот (ПК) в различных растворителях

(Значения τ_w приведены к вязкости воды $\eta = 0,89$ спуск при 25°)

Полимер	Растворитель	τ_w , мсек	
		без РЭЭ	$[РЭЭ]/[ПК] = 0,1$
ПМАК	Вода, $\alpha^* = 0$	80	320
	Вода + NaOH, $\alpha = 0,6$	13	34
	Вода - CH_3OH (50:50)	12	84
ПАК	Вода, $\alpha = 0,05$	22	200
ПГК	Вода, pH 6,8	15	105

* α — степень ионизации.

личением подвижности молекулы как целого при уменьшении размеров макромолекул под действием спивающего агента (рисунок, б).

Для изучения стабильности возникающей спивки было изучено действие ионизации карбоксильных групп ПМАК на вновь образовавшуюся внутреннюю структуру ПМАК – РЭЭ. Установлено, что и при ионизации групп COOH спивающее действие ионов РЭЭ сохраняется (таблица). При добавлении к водным растворам ПМАК органических растворителей, разрушающих внутреннюю структуру ПМАК [2, 4, 9], действие иона РЭЭ как спивающего агента также сохраняется, что проявляется в увеличении времени ВМП в 50%-ном водно-метанольном растворе от 12 до 84 нсек (таблица).

Обсуждаемые закономерности изменения ВМП поликислот под действием РЭЭ выполняются для всех исследованных нами РЭЭ.

Таким образом, изучение взаимодействия ионов РЭЭ с карбоксилсодержащими полимерами указывает пути формирования в таких полимерах компактной внутренней структуры с внутримолекулярными узлами.

Авторы благодарят В. Л. Ермолова за помощь в работе и участие в обсуждении полученных результатов.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
1 VI 1976

ЛИТЕРАТУРА

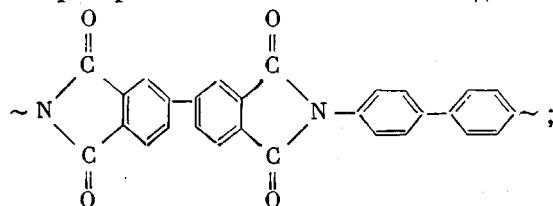
1. Е. Б. Севеникова, В. Ф. Морина, В. Л. Ермолов, Оптика и спектроскопия, 36, 725, 1974.
2. Е. В. Ануфриева, Диссертация, 1974.
3. Е. В. Ануфриева, М. Н. Волькенштейн, М. Г. Краковяк, Т. В. Шевелева, Докл. АН СССР, 182, 361, 1968.
4. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, М. Г. Краковяк, Т. В. Шевелева, Докл. АН СССР, 186, 854, 1969.
5. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, М. Г. Краковяк, Т. В. Шевелева, Докл. АН СССР, 200, 358, 1971.
6. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, С. С. Скороходов, Высокомолек. соед., А14, 1430, 1972.
7. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, В. Д. Паутов, В. В. Степанов, С. С. Скороходов, Докл. АН СССР, 207, 1379, 1972.
8. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Т. В. Шевелева, Биофизика, 7, 554, 1962.
9. Е. В. Anufrieva, T. M. Birshtein, T. N. Nekrasova, O. B. Ptytsyn, T. V. Sheveleva, J. Polymer Sci., C 16, 3519, 1968.

УДК 541.64:539.3

МОДУЛИ УПРУГОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК ПОЛИИМИДОВ И УПРУГОСТЬ ПОЛИИМИДНЫХ ЦЕПЕЙ

Б. М. Гинзбург, Е. Т. Мадалев, В. Н. Волосатов,
Н. Р. Прокопчук, С. Я. Френкель

В литературе имеются сведения о синтезе и исследованиях новых термостойких ароматических полииimidов: полииимида на основе диангидрида 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты и бензидина (ДФТБ) [1–4]



полииимида на основе 3,3',4,4'-тетракарбоксиdifенилоксида и бензидина (ДФОБ) [2–4]