

Для одноосного растяжения достаточно потребовать, чтобы выполнялось условие

$$2\tau v_{11} < 1$$

или

$$2 \frac{\tau_0}{\eta_0} \delta < \frac{\lambda}{\eta}$$

Это условие нарушается при выборе отрицательного знака в формуле (9). Таким образом, в формуле (9) следует оставить положительный знак, которому соответствует верхняя пунктирная кривая на рис. 2.

Для проверки были использованы лит. данные [5–10]. Системы и их характеристики перечислены в таблице, а значения коэффициентов сдвиговой и продольной вязкости, как функции D , изображены на рис. 1. На рис. 2 показаны как функции D значения отношения λ/η для рассмотренных систем вместе с теоретическими значениями, вычисленными по формуле (9). (Цифра у кривой рис. 1 и 2 соответствует номеру системы в таблице.) Характерно, что данные различных авторов собираются вблизи универсальной теоретической кривой.

Совпадение теоретической и наблюдаемых зависимостей подтверждает предсказанный Каргином и Соголовой механизм градиентной зависимости продольной вязкости. При этом градиентная зависимость величины λ/η связана только с растяжением макромолекулярных клубков. Градиентная зависимость η здесь не определяется.

Таким образом, система уравнений (1)–(3) независимо от вида неизвестной функции (3) определяет правильные соотношения между сдвиговыми и нормальными напряжениями при простом сдвиге формулы (5) и (6), между коэффициентами сдвиговой и продольной вязкости (формула (9)). Можно полагать, что система уравнений (1)–(3) применима для описания более сложных движений полимерных систем.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
15 V 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 540, 1949.
2. В. Н. Покровский, В. С. Волков, Высокомолек. соед., А20, 253, 1978.
3. В. Н. Покровский, Статистическая механика разбавленных суспензий, «Наука», 1978.
4. W. W. Grassley, Advances Polymer Sci., 16, 1, 1974.
5. В. Н. Покровский, Н. П. Кручинин, Г. А. Данилин, А. Т. Серков, Механика полимеров, 1973, № 1, 124.
6. Б. В. Радушкевич, В. Д. Фихман, Г. В. Виноградов, В сб. Успехи реологии полимеров, «Химия», 1970, 24.
7. R. L. Ballman, Rheol. Acta, 4, 137, 1965.
8. В. Д. Фихман, Б. В. Радушкевич, Г. В. Виноградов, В сб. Успехи реологии полимеров, «Химия», 1970, стр. 9.
9. C. B. Weinberger, J. D. Goddard, Int. J. Multiphase flow, 1, 465, 1974.
10. F. N. Cogswell, Trans. Soc. Rheol., 16, 383, 1972.

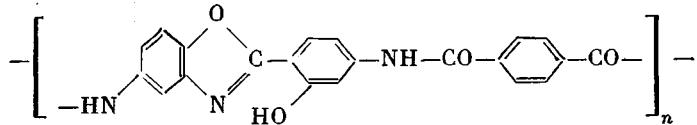
УДК 541.64.543.422.27

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИ-ОКСИФЕНИЛБЕНЗОКСАЗОЛТЕРЕФТАЛАМИДА С ИОНАМИ Cu^{2+} МЕТОДОМ ЭПР

Кокорин А. И., Колот В. Н., Кудрявцев Г. И.,
Рудая Л. И., Квитко И. Я.

В работах [1, 2] начато исследование свойств хелатообразующих гетероциклических полiamидов — поли-оксифенилбензимидазолтерефталамида (ПБИ) и поли-оксифенилбензоксазолтерефталамида (ПБО), а также их комплексов с ионами переходных металлов. Было показано, что связыва-

ние ионов меди (II) этими полимерами происходит количественно и состав комплексов соответствует соотношению CuL_2 , где L — одно звено полимерной цепи. Для ПБО L соответствует



Методом ИК-спектроскопии установлено [2], что в комплексообразовании принимает участие OH-группа фенильного кольца. Кроме того, в ИК-спектре происходит перераспределение интенсивностей полос, соот-

Рис. 1. Спектры ЭПР растворенных в ДМФ комплексов меди с различными лигандами состава CuL_2 при 25° . $[\text{Cu}^{2+}] = 4 \cdot 10^{-2} M$. 1 — n-БО, 2 — μ -БО, 3 — БО, 4 — БИ, 5 — n-БИ

Рис. 2. Спектры ЭПР замороженных при -196° в ДМФ растворов комплексов Cu^{2+} с n-БО — 1, n-БИ — 2, БИ — 3, БО — 4, μ -БО — 5. $[\text{Cu}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3} M$

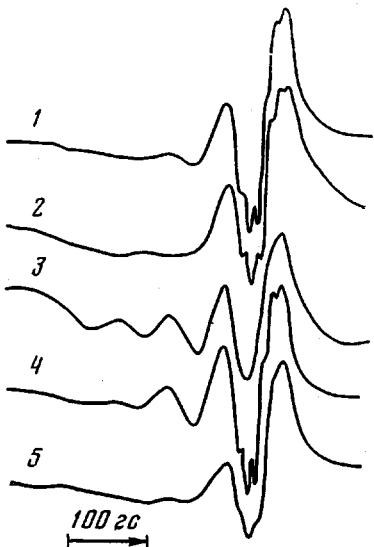


Рис. 1

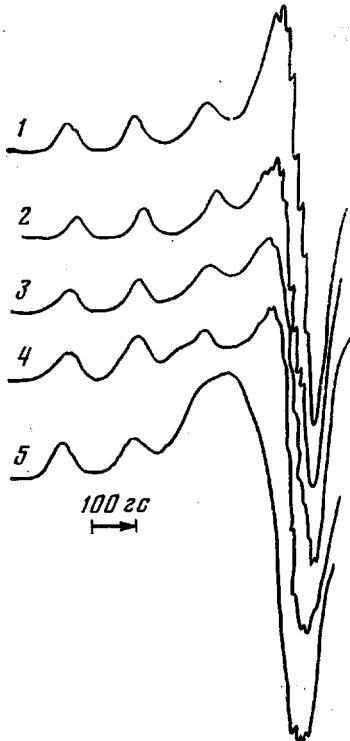


Рис. 2

ветствующих валентным и деформационным колебаниям пятичленного гетероцикла и NH-связей в амидной группировке.

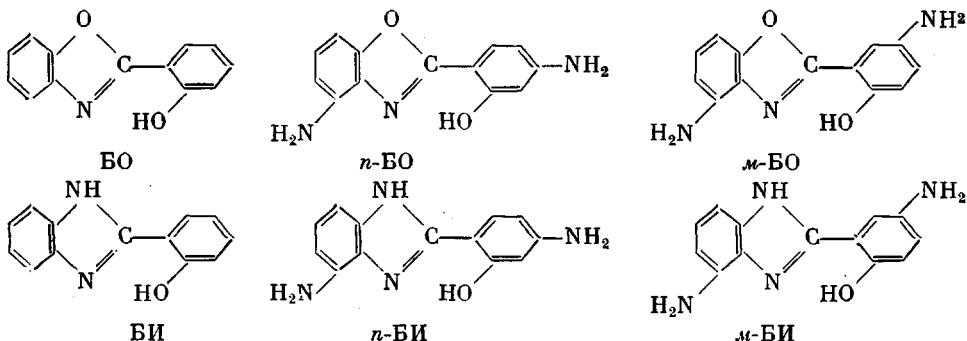
Основная цель настоящей работы — изучение методом ЭПР строения комплексов Cu^{2+} с n-ПБО и выяснение природы лигандных атомов, входящих в первую координационную сферу ионов меди.

Таблица 1

Параметры спектров ЭПР комплексов меди с ПБО и с низкомолекулярными аналогами

Лиганд	$a_0 \pm 1, \text{ Гс}$	$g_0 \pm 0,004$	$\frac{N}{a_0} \pm 0,2, \text{ Гс}$	$A_{ } \pm 2,5, \text{ Гс}$	$q_{ } \pm 0,004$	$q_{\perp} \pm 0,003$	$a_{\perp}^N \pm 0,3$
ПБО	—	—	—	166,0	2,257	2,059	13,7
БО	65,3	2,144	—	158,0	2,280	2,069	15,8
n-БО	62,2	2,129	11,6	161,3	2,278	2,057	14,4
μ -БО	60,8	2,128	12,4	156,0	2,269	2,058	11,1
БИ	63,2	2,134	11,0	158,0	2,269	2,062	12,3
n-БИ	67,7	2,126	12,2	160,5	2,252	2,066	10,7

Методика приготовления полимерных металлокомплексов детально описана в работе [2]; исходной солью служил ацетат меди марки ч.д.а. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре трех-сантиметрового диапазона «Varian E-4» в кварцевых ампулах при -196° и 25° . Для выяснения вопроса, какие группы координируют ионы Cu^{2+} в полимерных пленках, были приготовлены комплексы меди со следующими низкомолекулярными аналогами:



Их спектры ЭПР регистрировали в жидких и замороженных при -196° растворах ДМФ. Из спектров ЭПР измеряли главные значения g -фактора ($g_0, g_{\parallel}, g_{\perp}$) и констант сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с ядрами меди (a_0, A_{\parallel}) и азота ($^{14}\text{N}(a^N, a_{\perp}^N)$, согласно методикам, изложенным в работе [3].

В высокопольных компонентах спектров ЭПР комплексов Cu^{2+} с бензоксазолами и бензимидазолами различного строения (рис. 1) наблюдается четко выраженное квинтиплетное расщепление, обусловленное сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона с ядрами ^{14}N молекул лигандов. Анализ спектров показывает, что для всех низкомолекулярных лигандов BO и BI в состав первой координационной сферы ионов Cu^{2+} входит по два атома азота. На это указывает также наличие сверхтонкого расщепления в компонентах спектров ЭПР, относящихся к перпендикулярной ориентации комплексов в магнитном поле (рис. 2).

Значения g -фактора и констант сверхтонкого взаимодействия, измеренные из спектров, приведены в табл. 1. Они согласуются с типичными параметрами, известными для хелатных *транс*-комплексов типа $\text{CuL}_2 = \text{Cu}[2\text{N}, 2\text{O}]$ с лигандными атомами N и O, принадлежащими соответственно шиффовым основаниям и фенильным группам [4, 5]. Параметры различных комплексов довольно близки, хотя некоторые отличия все-таки наблюдаются.

На спектрометре ЭПР двухмиллиметрового диапазона ОИХФ АН СССР были изучены спектры ЭПР комплекса $\text{Cu}(n\text{-BO})_2$ в замороженном растворе ДМФ*. В спектрах наблюдалось расщепление компоненты, относящейся к перпендикулярной ориентации комплексов в магнитном поле с $g_{\perp}=2,057$, на две компоненты с g -факторами, равными соответственно $g_y=2,0592\pm0,0003$ и $g_x=2,0388\pm0,0003$. Существование $x-y$ -анизотропии g -тензора также указывает на *транс*-структуру исследованных комплексов.

В работе [6] была обнаружена корреляция между параметрами спин-гамильтонiana иона Cu^{2+} и степенью искажения его хелатного узла и в рамках метода кристаллического поля построена зависимость значений компонент g -тензора от величины угла ω между плоскостями металлоциклов в комплексе CuL_2 . Сопоставление наших данных (табл. 1) с зависимостью $g_{zz}=g_{\parallel}$ от угла ω , построенной для комплексов типа $\text{Cu}[2\text{N}, 2\text{O}]$ с шиффовыми основаниями [6], показывает, что структура комплексов меди CuL_2 с бензоксазолами и бензимидазолами не плоская и угол ω ра-

* Авторы выражают искреннюю благодарность О. Я. Гринбергу и А. А. Дубинскому за регистрацию спектров.

вен ~ 50 – 70° (в рамках приближений, сделанных в работе [6] при выводе зависимости g_{zz} от ω).

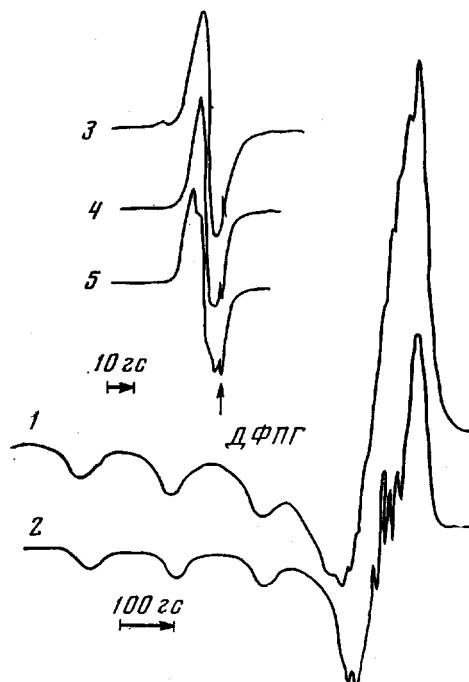


Рис. 3

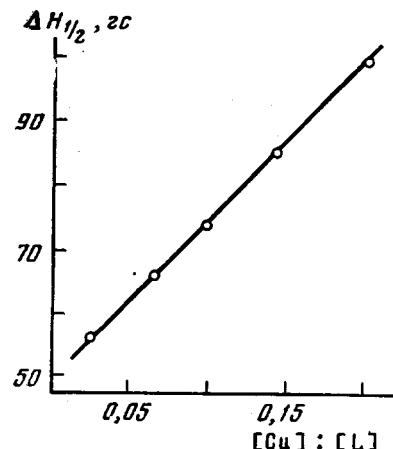


Рис. 4

Рис. 3. Спектры ЭПР комплексов меди с ПБО при $[Cu^{2+}]:[L]=1:40$ (1) и $[Cu^{2+}]:[Co^{2+}]:[L]=1:20:50$ (2) при -196° и спектры ЭПР стабильных радикалов, образовавшихся в пленках: ПБО в отсутствии ионов цинка (3), при $[Zn^{2+}]:[L]=1:2$ (4), $1:20$ (5); 25° ; ДФЛГ – дифенилпикрилгидразил

Рис. 4. Зависимость ширины на полувысоте $\Delta H_{1/2}$ низкочастотной компоненты спектра ЭПР комплекса меди от величины отношения металл : лиганд $[Cu^{2+}]:[L]$ в пленке ПБО при -196°

Сравнение спектров ЭПР комплексов меди с ПБО и с низкомолекулярными аналогами показывает (рис. 2, 3, табл. 1), что в координационную сферу иона Cu^{2+} в пленке полимера также входят два атома N и два атома O. Комплекс Cu(ПБО) также является не плоским, а тетраэдрически искаженным. Для него характерно несколько большее значение $A_{||}$ и меньшая величина $g_{||}$ по сравнению с низкомолекулярными аналогами (табл. 1), что указывает на несколько меньшую величину угла ω . Таким образом, анализ спектров ЭПР комплексов меди с ПБО, с БО и БИ различного строения позволяет сделать вывод, что структура комплекса Cu(ПБО) является тетраэдрически искаженной, с двумя атомами азота пятичлененного гетероцикла и двумя атомами кислорода фенильной группы в координационной сфере иона Cu^{2+} .

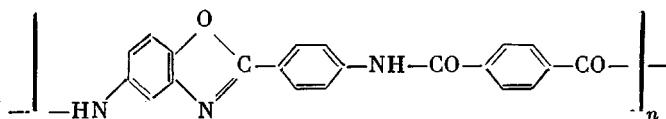
Увеличение содержания ионов меди в пленках ПБО приводит к уширению линий спектра ЭПР вследствие магнитного диполь-дипольного взаимодействия между парамагнитными комплексами (рис. 4), обусловленного уменьшением расстояния между ними [4]. Интересно, что при наибольшем связывании ионов Cu^{2+} полимером ($[Cu^{2+}]:[L]=1:2$) не происходит синглетизации спектра, что указывает на отсутствие сильного спин-обменного взаимодействия между парамагнетиками. Это значит, что даже при $[Cu^{2+}]:[L]=1:2$ перекрывания волновых функций неспаренных электронов, достаточного для осуществления спинового обмена, нет. Это значит, что минимальные расстояния между соседними ионами Cu^{2+} все еще больше 6 – 8 Å, в отличие, например, от комплексов меди с линейным полиэтиленимином [7].

Таблица 2
Значения g -фактора и ширины ΔH сигнала ЭПР стабильных радикалов в пленках на основе ПБО

Полимер	Металл	-196°		25°	
		$g \pm 0,0005$	$\Delta H \pm 0,2, \text{гс}$	$g \pm 0,0005$	$\Delta H \pm 0,2, \text{гс}$
ПБ	—	2,0062	7,0	2,0066	6,4
ПБО	—	2,0068	6,63	2,0070	6,6
»	Zn : L = 1 : 20	2,0071	7,7	2,0071	7,2
»	Ni : L = 1 : 15	2,0065	7,9	2,0065	6,8

Изучение спектров ЭПР полимерных пленок на основе ПБО показало, что в процессе получения ПБО по реакции низкотемпературной поликонденсации терефталоилхлорида и 5-амино-2-(2'-окси-4'-аминофенил)бензоксазола, которую проводили при -10° в токе сухого аргона [2], происходит также другая химическая реакция, в результате которой образуются стабильные органические радикалы. Их спектры ЭПР представлены на рис. 3, а соответствующие параметры — в табл. 2. Интенсивность сигналов ЭПР радикалов сохраняется постоянной в течение нескольких месяцев.

При комплексообразовании с металлами не происходит ни рекомбинации, ни заметного изменения параметров спектров радикала даже при полном связывании ионов металла полимером ($[Zn^{2+}] : [L] = 1 : 2$, рис. 3). Введение в пленку ПБО меди приводит к уширению линии ЭПР радикала вследствие диполь-дипольного взаимодействия с ионами Cu^{2+} , однако концентрация радикалов сохраняется постоянной. Эти данные позволяют заключить, что неспаренный электрон стабильного радикала, по-видимому, локализован на бензольном кольце терефталамидной группы, так как в противном случае комплексообразование с металлами, влияющее на распределение электронной плотности в пределах бензоксазольной группы, должно было бы сказаться на параметрах ЭПР-радикала. Интересно, что для пленки полифенилбензоксазолтерефталамида (ПБО)



параметры спектра ЭПР стабильного радикала почти не отличаются от таких для пленки ПБО (табл. 2), т. е. отсутствие OH-группы не влияет на релаксационные свойства сигнала ЭПР-радикала.

В сигнале ЭПР-радикала, стабилизированного в пленке ПБО в присутствии ионов цинка ($[Zn^{2+}] : [L] = 1 : 20$, рис. 3) заметно расщепление, вызванное сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона, по-видимому, с ядрами H . На это указывает величина расщепления, равная $3,6 \pm 0,4 \text{ гс}$. Установить точно число атомов водорода, с которыми взаимодействует неспаренный электрон (это позволило бы точно выяснить локализацию радикала), не представляется возможным. В дальнейшем предполагается исследовать механизм образования стабильных радикалов в ходе синтеза полимеров, содержащих бензоксазольный и бензимидазольный циклы.

Институт химической
физики АН СССР
Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
17 V 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Колот, Г. И. Кудрявцев, Г. Д. Литовченко, И. Я. Квитко, А. В. Ельцов, Высокомолек. соед., A18, 2086, 1976.
2. В. Н. Колот, Г. И. Кудрявцев, Г. Д. Литовченко, В. Г. Кравченко, И. Я. Квитко, Высокомолек. соед., A20, 546, 1978.
3. К. И. Замараев, Докторская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1972.

4. С. А. Альтшуллер, Б. М. Козырев, ЭПР соединений элементов промежуточных групп, «Химия», 1972.
5. Г. М. Ларин, Докторская диссертация, Москва, ИОНХ АН СССР, 1974.
6. В. А. Колесов, Кандидатская диссертация, Москва, ИОНХ АН СССР, 1976.
7. Н. М. Кабанов, А. И. Кокорин, В. Б. Рогачева, А. Б. Зезин, Высокомолек. соед., А21, 209, 1979.

УДК 541.64:535.3

ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРОВ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ПОЛИАМИДОИМИДНЫХ ПЛЕНОК

**Засимов В. М., Голубева М. Г., Треззов В. В.,
Тихомиров Ю. В.**

Полиамидоимидные (ПАИ) покрытия представляют значительный практический интерес благодаря комплексу ценных свойств: хорошей адгезии к различным материалам, термостойкости, механическим свойствам, способности к наполнению мелкодисперсными наполнителями и др. [1].

В настоящее время на основе ПАИ получены антистатические покрытия, содержащие 10–15 вес.% сажи марки ПМ-30, электропроводность которых необратимо возрастает на 4–6 десятичных порядков в результате их термообработки от 120 до 420°.

Было высказано предположение, что наблюдаемое уменьшение электросопротивления малонаполненных ПАИ-покрытий в значительной мере обусловлено структурными превращениями, имеющими место в самом полимере при его термообработке. При этом в молекулах ПАИ, аналогично полиимидам [2], образуются участки сопряженных связей, обуславливающие повышение электропроводности полимерных прослоек, разделяющих частицы наполнителя, а следовательно, и электропроводности системы в целом. Такие процессы в полимере могут оказывать существенное влияние на спектры оптического поглощения [3].

Данная работа посвящена изучению влияния термообработки ПАИ-пленок на спектры их поглощения.

Исследовали ПАИ, полученный взаимодействием тримеллитового ангидрида с дизоцианатдифенилметаном. Пленки толщиной 60 мкм готовили из раствора полимера методом полива на стекло. Растворитель удаляли при 120° в течение 30 мин, после чего пленки дополнительно термообрабатывали при температурах 150, 200, 250, 300, 350, 420° в течение 30 мин. Спектры оптического поглощения получали при помощи спектрофотометра СФ-8 при комнатной температуре в режиме плавного изменения длины световой волны в интервале 200–1200 Å. Потери веса образцов опре-

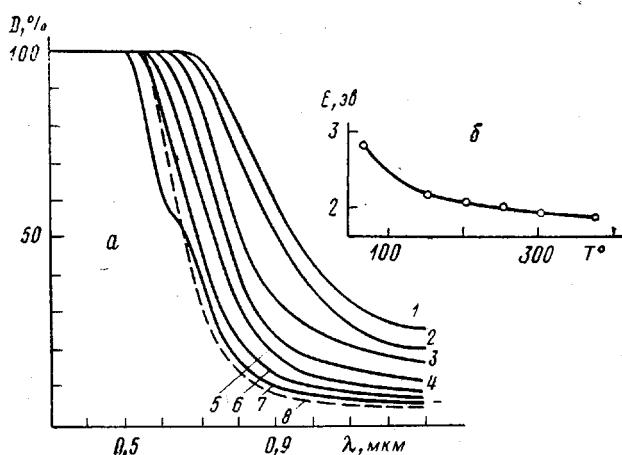


Рис. 1. Зависимость спектров поглощения (а) и оптической энергии активации (б) от температуры термообработки полиамидоимидных пленок:

1 — 420, 2 — 360, 3 — 320, 4 — 300, 5 — 250, 6 — 200, 7 — 120°;
8 — спектр полипиромеллитимидных пленок по данным работы [5]