

результате разрыв образца происходит раньше, чем достигается степень удлинения, до которой образец был растянут в жидкости. Неполный выход среды из образца при растяжении обусловлен (в рамках такого рассмотрения) различием трещин по глубине, так что разрушение может произойти раньше, чем раскроются все трещины, содержащие среду.

«Захват» среды влияет также на прохождение обратимой деформации. Поскольку часть фибрилл остается в нескоагулированном состоянии, это должно препятствовать прохождению усадки. Действительно, процесс обратимой деформации требует длительного времени; степень ее возрастает практически синхронно с выходом спирта (рис. 3, в). Для полистирольных образцов, деформированных до степеней удлинения от 15 до 50% через первые 30 мин после начала высушивания в свободном состоянии величина обратимой деформации составляет 60–70%. Степень обратимой деформации достигает величины 85–90% через 24 час, когда из них диффундирует до половины захваченного спирта.

Исходя из полученных данных, можно разделить процесс обратимой деформации на две стадии. Первая, быстрая, связана с испарением среды с микрофибриллами, расположенных ближе к поверхности, и протекает, когда микротрещина еще раскрыта. В результате ее трещина «захлопывается» и часть среды оказывается захваченной. После этого начинается вторая стадия, более медленная. Мы считаем, что на этой стадии захваченная среда покидает трещину по механизму активированной диффузии, проникая в основном через объем, сформированный скоагулировавшими фибриллами.

Таким образом, показано, что аморфные стеклообразные полимеры в процессе первой, быстрой стадии обратимой деформации после растяжения в жидких средах, способны захватывать часть среды, вошедшей в микротрещины. Деформационные свойства полимера зависят от количества среды и распределения ее в трещинах. Среда выходит из полимера, подчиняясь закономерностям активированной диффузии. Медленная стадия обратимой деформации протекает по мере диффузии среды из полимера.

Научно-производственное
объединение «Узбыхимпласт»

Поступила в редакцию
16 VII 1979

Литература

1. А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A17, 1610, 1975.
2. А. Л. Волынский, В. И. Герасимов, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A17, 2461, 1975.
3. К. Хауффе, Реакции в твердых телах и на их поверхности, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 267.

УДК 541(64+135)

ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИ-(4,4'-ОКСИДИФЕНИЛЕН)- ПИРОМЕЛЛИТАМИДОКИСЛОТЫ С ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПЕРЕНОСА

Ярошевская Х. М., Власелева Г. Я., Барабанов В. П.

Раствор поли-(4,4'-оксидифенилен)пиromеллитамидокислоты (ПАК) в диметилформамиде используют для получения полиимидных покрытий на катоде методом электроосаждения. Однако небольшая молекулярная масса ПАК и преимущественная диссоциация по карбоксильным группам препятствуют образованию плотного структурированного осадка на катоде [1]. В связи с этим было исследовано взаимодействие ПАК с ионами металлов с целью выяснения их структурирующего и комплексообразующего действия.

**Изменение химических сдвигов ЯМР ^{13}C в растворах ПАК в ДМФ
в присутствии ионов железа (III) и хрома (III) ***

Углеродные атомы	Хим. сдвиги углерода ^{13}C , м.д		
	ПАК	ПАК + FeCl_3	ПАК + CrCl_3
Карбонильный атом	4,20	4,62	4,19
Атом углерода, непосредственно связанный с атомом азота	27,03	27,19	26,95

* Спектры ЯМР ^{13}C снимали в спектральной лаборатории НИИПМ и в лаборатории органической химии КХТИ им. С. М. Кирова на спектрометре WP-80.

Используемую в работе ПАК получали по методике работы [2]. Чистоту контролировали по данным элементного анализа. M_n , полученного полимера составляла 40 000. Для исследования влияния солей металлов на состояние ПАК в растворе были выбраны шестиводные кристаллогидраты хлоридов железа (III), меди (II), хрома (III) марки х.ч. Критерием чистоты применяемого растворителя ДМФ служило значение удельной электропроводности, равное $1 \cdot 10^{-8} \text{ ом} \cdot \text{см}^{-1}$.

Вискозиметрические измерения проводили с помощью вискозиметра Уббелоде ВПЖ-1 с различным диаметром капилляра, а также ротационного вискозиметра «Реотест». Для потенциометрических измерений использовался потенциометр Р-307 со стеклянным электродом в качестве измерительного и насыщенным в ДМФ каломельным электродом в качестве электрода сравнения. Высокоомным нуль-индикатором служил потенциометр pH-340. Электропроводность раствора измеряли на установке [3] в терmostатированной ячейке с платиновыми электродами.

Влияние добавки ионов металлов наглядно проявляется при изучении переноса в растворе ПАК в ДМФ.

В работе [4] нами было показано, что перенос вещества в растворе ПАК происходит в анодное пространство вследствие преимущественной диссоциации по карбоксильным группам с образованием полиниона. Введение иона хрома (III) не изменяет знака заряда макромолекулы; при добавке меди (II), никеля (II) и алюминия (III) переноса практически не наблюдается. Взаимодействие иона железа (III) с макромолекулой ПАК обусловливает появление в растворе положительно заряженного полиниона, приводящее к переносу вещества в катодное пространство.

Во взаимодействии ПАК с ионами железа (III) можно выделить образование комплекса $\text{Fe}(\text{III}) - \text{PAK}$, в составе которого на один ион металла приходится два моля полимерного лиганда (в пересчете на мономерное звено), о чем свидетельствуют данные, опубликованные нами в работе [5]. Там же было показано, что добавление в раствор ПАК ионов железа (III) приводит к смещению кривой потенциометрического титрования в более кислую область, что связано со взаимодействием иона железа (III) с карбоксильными группами ПАК. Факт координации иона железа (III) с карбоксильной группой ПАК подтвержден также с помощью спектров ЯМР ^{13}C . В таблице приведено изменение химических сдвигов ЯМР ^{13}C в растворе ПАК в ДМФ в присутствии ионов железа (III).

Как видно из таблицы, при введении иона железа (III) происходит изменение хим. сдвига атома углерода карбонильной группы.

Кроме того, происходит изменение хим. сдвига атома углерода C_4 , непосредственно связанного с атомом азота амидной группы. Это служит доказательством того, что во взаимодействии с ионом железа (III) принимают участие также и амидные группы макромолекулы ПАК. (В качестве сравнительной характеристики использовали разность в хим. сдвигах карбонильной группы ДМФ и исследуемого сигнала.) Поскольку во взаимодействии с ионом железа (III) принимают участие карбонильные и амидные группы макромолекулы ПАК, т. е. один ион железа (III) координируется с двумя карбоксилатионами, то один положительный заряд остается нескомпенсированным. Следствием этого является образование положительно заряженного комплекса, что и обуславливает перенос ве-

щества в катодное пространство. Полиэлектролитная природа образующегося комплекса проявляется в возрастании числа вязкости с разведением, связанным с эффектом полиэлектролитного набухания.

Взаимодействие ионов железа (III) с макромолекулой ПАК происходит как на внутри-, так и на межмолекулярном уровне.

Образование внутримолекулярных контактов приводит к уменьшению объема макромолекулярного клубка, о чем свидетельствует уменьшение

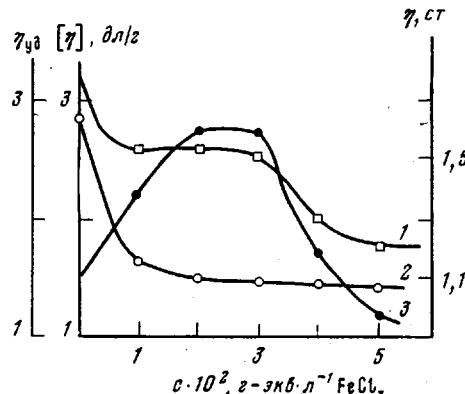


Рис. 1

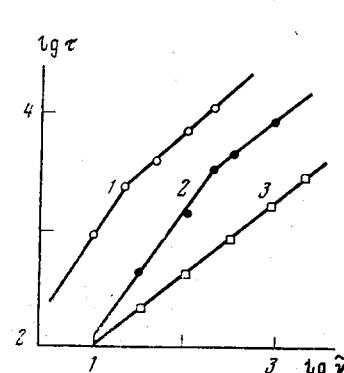


Рис. 2

Рис. 1. Изменение вязкости раствора ПАК от содержания хлорида (III) железа: характеристическая (1) и удельная вязкость (2) 1%-ного раствора; вязкость 5%-ного раствора (3)

Рис. 2. Кривые течения 10 (1), 5 (3), 5%-ных с добавкой ионов трехвалентного железа (2) растворов ПАК в ДМФ

Рис. 3. Температурная зависимость вязкости 10 (1), 5 (3), 1 (4) и 5%-ных в присутствии хлорида трехвалентного железа (2) растворов ПАК в ДМФ

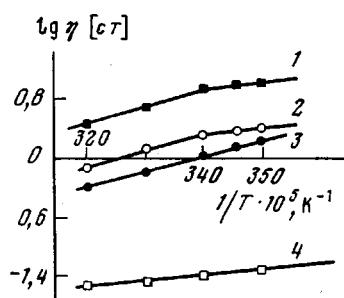


Рис. 3

характеристической и удельной вязкости разбавленного раствора ПАК при введении хлорида железа (III) (рис. 1).

Межмолекулярные взаимодействия в умеренно концентрированных растворах ПАК обусловливают структурообразование в присутствии ионов железа (III), что приводит к увеличению вязкости системы (рис. 1, кривая 3).

Кроме того, на кривой течения 5%-ного раствора ПАК, которая в отсутствие добавок является ньютоновской (рис. 2, кривая 3), при введении хлорида железа (III) появляется излом (рис. 2, кривая 2). Поскольку аналогичный излом присутствует на кривой течения 10%-ного раствора (рис. 2, кривая 1), что связано со структурированием в системе [6], то, очевидно, введение ионов железа (III) приводит к образованию межмолекулярных контактов в умеренно концентрированных растворах ПАК. Об этом же свидетельствуют изломы на температурной зависимости вязкости при введении хлорида железа (III) (рис. 3). Как видно из рисунка, зависимость вязкости от обратной температуры для одно- и 5%-ных растворов подчиняется уравнению Френкеля – Эйринга (кривые 4, 3). В присутствии ионов железа (III) эта зависимость для пятипроцентного раствора (кривая 2) становится аналогичной зависимости вязкости от обратной температуры для 10%-ного раствора (кривая 1).

Образование внутримолекулярных контактов, приводящее к уменьшению размера макромолекулы, и межмолекулярное взаимодействие подтверждаются также данными электронно-микроскопических исследований покрытия, полученного из раствора ПАК в присутствии хлорида (III) железа.

Из рис. 4, а видно, что формирование твердого покрытия на подложке из раствора ПАК без добавок идет с образованием глобулярных форм, причем образующаяся структура не упорядочена. Введение хлорида (III) железа приводит к структурированию пленки. Как видно из рис. 4, б,

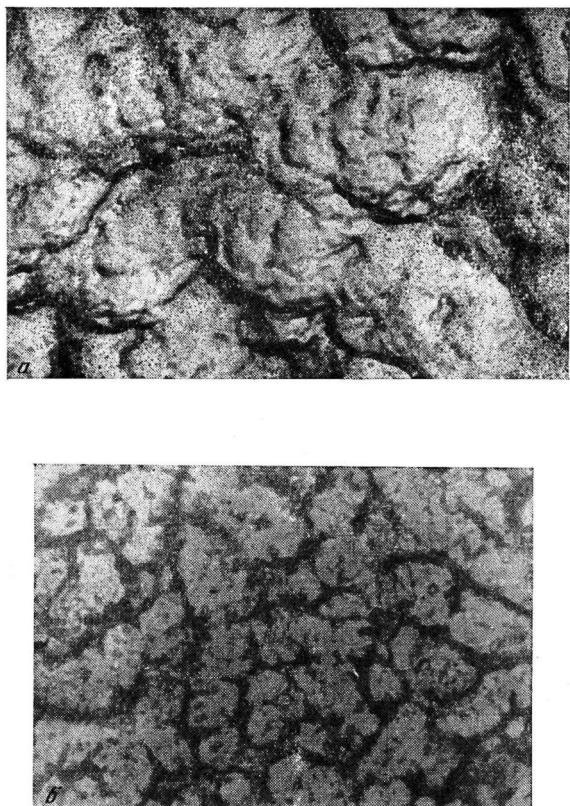


Рис. 4. Микрофотографии покрытий, полученных методом электроосаждения из ПАК (а) и из ПАК с добавкой ионов трехвалентного железа (б);
 $\times 10\,000$

в объеме покрытия формируется весьма развитая сетка из бусовидных агрегатов глобул, при этом размер глобул комплекса иона железа (III) ПАК меньше размера глобул ПАК.

Взаимосвязь двух факторов, т. е. образование положительно заряженного комплекса и структурирование системы, определяет специфичность связывания ПАК с ионами железа (III), в результате чего при электроосаждении из раствора ПАК в ДМФ в присутствии хлорида железа (III) привес вещества на катоде увеличивается в 8–9 раз и формирующиеся покрытия получаются более плотными и структурированными [7]. Так, структурирование системы происходит и при добавлении к 5%-ному раствору ПАК хлорида алюминия, но увеличения привеса на катоде не наблюдается [4]. Очевидно, на процесс формирования покрытия на электроде оказывает влияние не только структурирование раствора ионами метал-

ла, но и характер связывания иона многовалентного металла с полимерной молекулой.

При введении в раствор ПАК ионов хрома (III) знак заряда макромолекулы ПАК не изменяется. Это обусловлено тем, что во взаимодействие с ионами хрома (III) вступают только амидные группы макромолекулы ПАК.

Данные, представленные в таблице, свидетельствуют о том, что изменение хим. сдвигов, по данным спектроскопии ЯМР ^{13}C , наблюдается лишь на углеродном атоме, связанном с атомом азота. Изменения хим. сдвига на карбонильном атоме углерода по сравнению с таким же в ПАК без добавок не наблюдается. Это связано с тем, что карбоксильные группы ПАК не принимают участия в связывании с ионом $\text{Cr}(\text{III})$. Это подтверждает и тот факт, что рН раствора ПАК не меняется с введением ионов хрома (III) (E — э.д.с. цепи стеклянного и каломельного электродов в растворах ПАК в присутствии хлоридов металлов).

Система	ПАК	ПАК + FeCl_3	ПАК + CuCl_2	ПАК + CrCl_3
$E, \text{мв}$	91	-58	-11	85

Добавка ионов меди (II) сдвигает кислотно-основное равновесие системы аналогично введению ионов железа (III). Однако поскольку состав образующего комплекса 1 : 2 (по данным кондуктометрического титрования), то все положительные заряды иона меди насыщены, в результате чего образуется незаряженный комплекс.

Таким образом, в результате проведенных исследований было показано, что из исследуемых нами ионов многовалентных металлов только ион железа (III) образует с макромолекулой ПАК положительно заряженный комплекс, причем взаимодействие происходит как на внутри-, так и на межмолекулярном уровне.

Авторы благодарят И. Я. Слонима, Я. Г. Урмана, Т. В. Зыкову за помощь при снятии и обсуждении спектров ЯМР ^{13}C .

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
16 VII 1979

Литература

1. Г. Я. Вяслева, Н. В. Баршинова, В. П. Барабанов, ВИНИТИ, Деп. № 7633-74, 1974.
2. А. Г. Чернова, В. Ф. Пиллев, И. К. Пинаева, Л. П. Некрасова, Пласт. массы, 1972, № 4, 26.
3. С. М. Кочергин, В. П. Барабанов, Высокомолек. соед., 4, 1210, 1962.
4. Х. М. Ярошевская, Г. Я. Вяслева, В. П. Барабанов, Ж. прикл. химии, 52, 716, 1979.
5. В. П. Барабанов, Г. Я. Вяслева, Х. М. Ярошевская, Высокомолек. соед., Б10, 760, 1978.
6. А. Г. Гроздов, А. З. Жиркова, Э. И. Хоффаузер, Т. А. Леонова, Высокомолек. соед., А14, 512, 1972.
7. В. П. Барабанов, Г. Я. Вяслева, Х. М. Ярошевская, А. А. Коноплева, Авт. свид. 612967, 1977; Бюлл. изобретений, 1978, № 24, стр. 75.