

большие поперечные деформации наблюдались лишь в относительно сжатых областях, а в области локализации деформации растяжения они невелики.

После разрыва расстояние между атомами разорванной связи увеличивается за счет релаксации соседних связей; величина  $E_k^x$  резко возрастает, а значение  $E_k^y$  практически не меняется. При этом из-за релаксации поперечных смещений атомы собираются в кластеры.

Таким образом, в цепочке атомов, имеющих две степени свободы, наблюдаются те же особенности разрывной флуктуации, что и в одномерной цепочке [13]. Одномерную цепочку можно рассматривать как цепочку в плоскости, но с бесконечно большой угловой возвращающей силой. Тогда цепочка с нулевой угловой силой представляет собой другой предельный случай. Совпадение результатов для двух этих случаев свидетельствует об общности структуры разрывной флуктуации. Отметим, что в рассмотренной модели равновесный угол между связями равен  $180^\circ$ . В реальной же цепочке C=C-связей он близок к  $109^\circ$ . Динамика разрыва такой системы будет изучена в дальнейшем.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
2. Губанов А. И., Чевычелов А. Д. Физика твердого тела, 1962, т. 4, № 4, с. 928.
3. Томашевский Э. Е. Физика твердого тела, 1970, т. 12, № 11, с. 3202.
4. Орлов А. Н., Плишкин Ю. М., Шепелева И. М. Физика металлов и металловедение, 1957, т. 4, № 9, с. 540.
5. Салганик Р. Л. Докл. АН СССР, 1969, т. 185, № 1, с. 76.
6. Бартенев Г. М., Савин Е. С. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 9, с. 710.
7. Ющенко В. С., Щукин Е. Д. Докл. АН СССР, 1978, т. 242, № 3, с. 653.
8. Зайцев М. Г., Разумовская И. В. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 6, с. 461.
9. Разумовская И. В., Зайцев М. Г. Физика твердого тела, 1978, т. 20, № 1, с. 248.
10. Мелькер А. И., Кузнецова Т. Е. Физика твердого тела, 1978, т. 20, № 3, с. 796.
11. Toda M., Hirota R., Satsuma J. Progr. Theoret. Phys., 1976, v. 42, p. 148.
12. Мелькер А. И., Михайлин А. И., Золоторевский Н. Ю. Физика твердого тела, 1979, т. 21, № 5, с. 1545.
13. Мелькер А. И., Михайлин А. И. Физика твердого тела, 1981, т. 23, № 6, с. 1746.
14. Кусов А. А. Физика твердого тела, 1979, т. 21, № 10, с. 3095.

Ленинградский политехнический институт  
им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию  
27.V.1981

УДК 541.64:543.422

#### СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ ПОЛИИМИДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИХЛОРИДОМ ХРОМА И ЩЕЛОЧАМИ

Красовский А. Н., Редрова Т. А., Калниньш К. К.,  
Сазанов Ю. Н.

Полиимиды являются перспективными материалами для получения термостойких и высокопрочных конструкций, однако их применение ограничено из-за низкой адгезии к полимерным и низкомолекулярным связующим. Перспективным направлением модификации поверхности полимеров является активирование каталитически активными соединениями, например оксихлоридами хрома и ванадия, нанесенными на поверхность методом молекулярного наслаждания [1, 2]. В настоящей работе исследованы структуры поверхности полиоксидифениленпиролитимида (ПМ) и поли-N,N'-дифенилоксидимиддифенилоксид-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты (ДФО), обработанных NaOH и оксихлоридом хрома.

Объектами исследования служили промышленные неориентированные полиимидные пленки толщиной  $2 \cdot 10^4$  (ДФО) и  $5 \cdot 10^4$  нм (ПМ) со степенями имидизации 99 и 94% соответственно [3]. Покрытия получали поочередной обработкой полимера этанолом и оксихлоридом хрома методом молекулярного наслаждения в интервале температур 300–500 К [4]. Гидроксилирование пленок проводили в 20%-ном водном растворе NaOH с последующей обработкой 2%-ным раствором  $H_2SO_4$ . Спектры многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) регистрировали на спектрофотометре «Specord-75-IR» с помощью приставки МНПВО (элементы KRS-5,  $N=2.14$ ,  $\theta=45^\circ$ ) в области  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ . Эффективная толщина составляла 500–1000 нм.

Можно предположить, что в реакции взаимодействия оксихлорида хрома с поверхностью полиимидов участвуют дефектные амидокислотные, а также концевые ангидридные и аминные группы. В модельной системе уксусная кислота (*N*-фенилфталаниловая кислота) — оксихлорид хрома

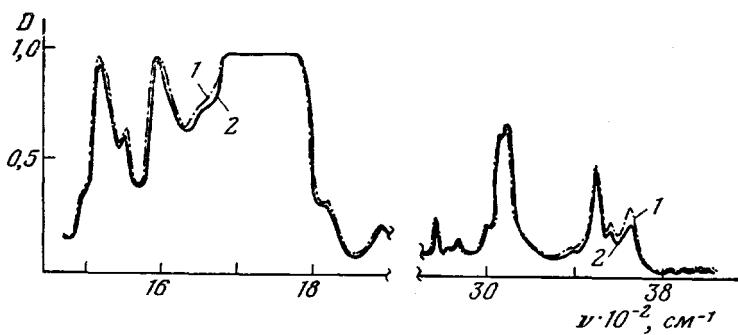


Рис. 1. ИК-спектры исходной (1) и обработанной поочередно этанолом и оксихлоридом хрома (30 циклов) при 423 К (2) пленок полиимидов

обнаружено восстановление Cr(VI) (в УФ-спектре полоса поглощения  $24\,000\text{ см}^{-1}$ ) до трехвалентного состояния (полоса поглощения  $19\,000\text{ см}^{-1}$ ); при этом карбонильные группы превращаются в COO $^-$ -группы (полосы поглощения  $1580, 1450\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах).

Как следует из рис. 1, обработка полиимидных пленок оксихлоридом хрома сопровождается уменьшением концентрации молекуларно-связанной воды и уменьшением на 1–2% концентрации амидокислотных групп. Об этом свидетельствует падение интенсивностей полос поглощения  $1545, 1660\text{ см}^{-1}$  (амид II и амид I) и  $3640\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания OH). Спектры МНПВО в этих условиях не претерпевают изменений, что следует объяснить низкой поверхностной концентрацией амидокислотных групп. Взаимодействие оксихлорида хрома с поверхностью полимера удается зарегистрировать при наличии достаточного количества функциональноактивных групп, что может быть обеспечено, например, за счет реакции гидролиза полимера. С этой целью полиимиды обрабатывали NaOH(LiOH) с последующей нейтрализацией  $H_2SO_4$ . На первой стадии под действием NaOH на поверхности полимера не происходит разрушения макроцепи (сохраняются полосы поглощения  $1500, 1280$  и  $1015\text{ см}^{-1}$ ), причем имидные циклы полимера полностью превращаются в карбоксилатные и амидные звенья  $-R-COO-Na^+$  и  $-R-CO-NH-$ . Об этом свидетельствует перераспределение интенсивностей полос поглощения  $1780, 1730\text{ см}^{-1}$ , отвечающих имидной структуре [3], и  $1620$  ( $\nu_{ac}COO^-$ ),  $1420\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{sym}COO^-$ ), относящихся к карбоксилат-аниону [5]. Концентрация адсорбированной воды на поверхности ПМ после обработки увеличивается более чем в 10 раз, что указывает на гидрофильный характер поверхности. Обработка полиимидов LiOH в отличие от NaOH сопряжена с полной деструкцией полимерной цепи, причем конечными продуктами

деструкции и гидролиза, согласно спектральным данным, являются соли карбоновых кислот и амины. В результате поверхность нерастворившейся части образца сохраняет структуру полииамида.

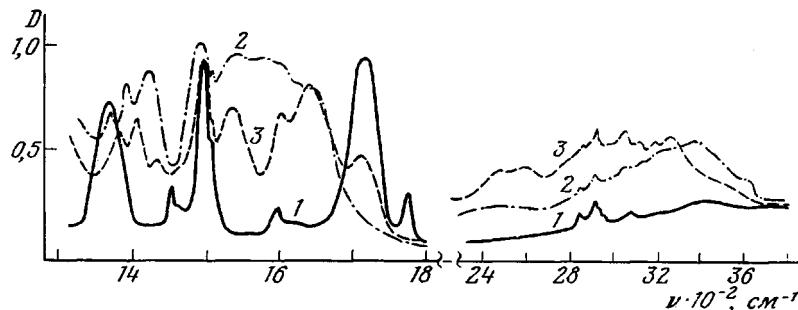


Рис. 2. Спектры МНПВО образцов полииамида поверхности структуры I (1), II (2) и III (3)

Последовательная обработка образцов полимеров NaOH и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, согласно схеме 1, приводит к практически полному превращению имидных циклов макроцепи в амидокислотные группировки (рис. 2).

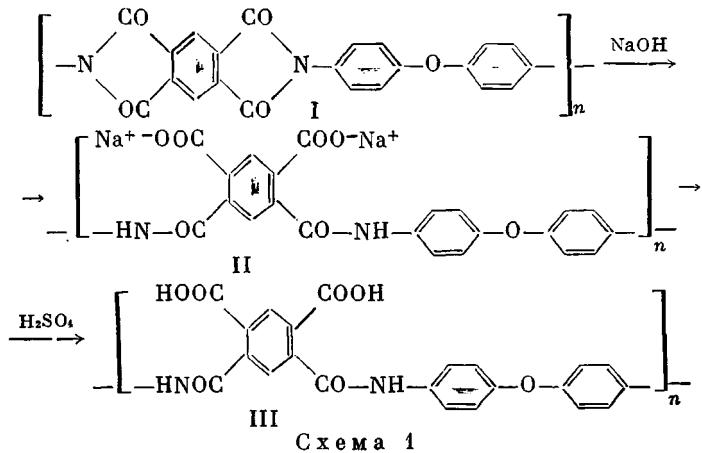


Схема 1

Вклад деструкционных процессов при этом, по-видимому, невелик, так как спектр прогретой (523 K, 1,5 ч) пленки поверхности структуры III идентичен спектру исходной пленки.

Спектр МНПВО гидроксилированной пленки, подвергнутой последующей обработке оксихлоридом хрома по методу молекулярного наслаживания (рис. 3), представляет собой суперпозицию спектров имидной I (1780, 1730 cm<sup>-1</sup>), ионной II (1620, 1420 cm<sup>-1</sup>) и гидроксилированной III (3300, 1660, 1545 cm<sup>-1</sup>) структур. Таким образом, на поверхности наряду с имидацией происходит реакция образования карбоксилатных групп по схеме

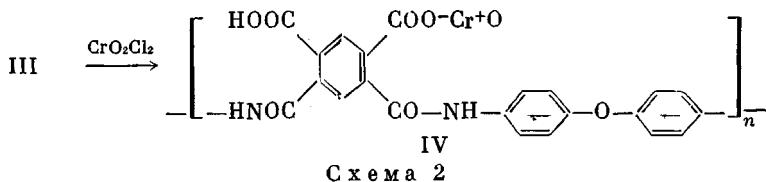


Схема 2

Такой вывод подтверждается сопоставлением спектров образцов, дополнительно прогретых в условиях (523 K, 1,5 ч), обеспечивающих завершение реакции имидизации (рис. 3).

В спектрах прогретых образцов (рис. 3, кривые 2, 3) обнаруживаются карбоксилатные группы; различия касаются лишь степени имидизации, равной в первом случае  $\sim 80\%$ , во втором —  $\sim 10\%$ . Заметное превращение карбоксилатных и амидных групп в имидные циклы для ионной структуры II обязано наличию подвижного равновесия  $R-CO_2^- + H_2O \rightleftharpoons R-COOH + OH^-$ , которое, по-видимому, имеет место и в гидроксилированных пленках. Если считать, что на поверхности образца структуры IV

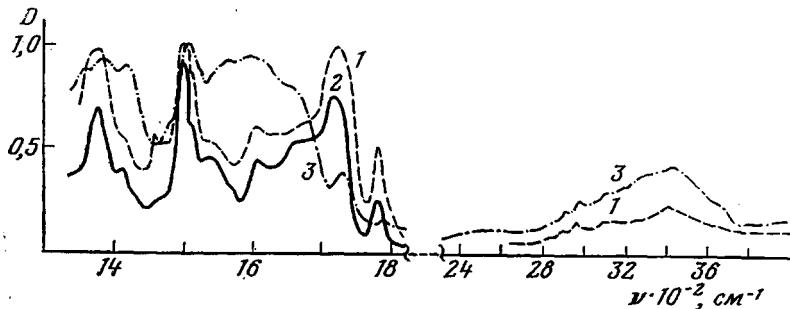


Рис. 3. Спектры МНПОВ предварительно гидроксилированного и обработанного поочередно этанолом и оксихлоридом хрома (30 циклов) при 423 К (1) и затем прогретого при 523 К образца (2), а также образца поверхностью структуры II, прогретого в этих же условиях

противоионом группы  $R-CO_2^-$  является катион  $Cr^{+}O$ , а каждому аниону  $R-CO_2^-$  соответствует амидная группа, то, исходя из интенсивности полосы амид II, можно оценить концентрацию  $\alpha$ -групп  $Cr^{+}O$  по формуле:  $\alpha = (D_{1545}/D_{1015} \cdot K) \cdot 100\%$ , где  $D_{1545}$  и  $D_{1015}$  — оптические плотности полос амид II и 1015  $\text{cm}^{-1}$  (колебание  $\beta(\text{CCH})$  паразамещенных бензольных ядер) [13],  $K$  — отношение интенсивностей полос амид II и 1015  $\text{cm}^{-1}$  для полностью гидроксилированного образца. Согласно работе [3], интенсивность полосы амид II в  $\sim 2$  раза ниже интенсивности полосы амид I, поэтому значение  $K$  было принято равным 3,3. Из данных ИК-спектров следует, что содержание ионов  $Cr^{+}O$  на поверхности составляет 15–20%, что примерно на порядок выше, чем в случае негидроксилированных образцов. Отметим, что данные атомно-абсорбционного анализа также подтверждают наличие существенных количеств хрома на поверхности.

Таким образом, модификация полиимидных пленок щелочами затрагивает приповерхностные слои глубиной  $\sim 500$  нм и увеличивает реакционную способность полимера по отношению к оксихлориду хрома. В этих условиях объемные свойства образцов, например термостойкость, остаются неизменными.

Авторы выражают благодарность В. Б. Алесковскому за полезные советы при обсуждении настоящей работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Алесковский В. Б. Стхиометрия и синтез твердых соединений. Л.: Наука, 1976. 140 с.
2. Соколов Б. Д., Смирнов Е. П., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Докл. АН СССР, 1981, т. 256, № 6, с. 1443.
3. Красовский А. Н., Антонов Н. Г., Котон М. М., Калниньш К. К., Кудрявцев В. В. Высокомолек. соед., 1979, т. 21, № 4, с. 945.
4. Кольцов С. И., Дрозд В. Е., Редрова Т. А., Алесковский В. Б. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, № 5, с. 1090.
5. Применение спектроскопии в химии / Под ред. Веста В. М.: Изд-во иностр. лит., 1959. 265 с.

Ленинградский государственный  
университет им. А. А. Жданова  
Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
8.VI.1981