

УДК 541.64:532.77

**ЭФФЕКТ ВЫБРОСА РАСТВОРИТЕЛЯ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ  
ТОНКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ**

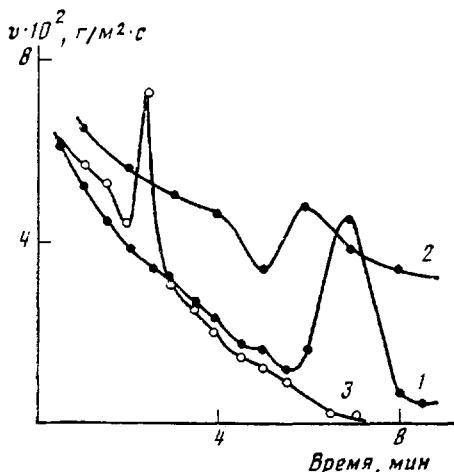
Зубов В. А., Рзаев З. М.

Письмо в редакцию

Известно, что адсорбция полимеров из их растворов на твердых поверхностях с высокой поверхностью энергией протекает с резким сжатием (коллапсом) макромолекулярных клубков [1]. Известно также, что в растворе макромолекулы окружены сольватным слоем из ориентированных молекул растворителя [2]. Следовательно, можно наблюдать выделение связанного растворителя при адсорбции макромолекулярных клубков. Такой выброс растворителя являлся бы интересной и полезной информацией для расчета параметров клубков, структуры сольватного и адсорбционного слоев. В настоящей работе предпринята попытка экспериментальной проверки этой гипотезы.

Образцы атактического ПС и политри-*n*-бутилстанилметакрилата (ПТБСМ), дважды переосаждали из кипящего раствора этанолом и гексаном соответственно и сушили при 350 К. Стеклянные, алюминиевые и медные пластинки обезжиривали и сушили при 393 К. Эффективную толщину покрытий рассчитывали теоретически после сушки при 393 К в течение 30 мин. Кинетику испарения растворителей изучали непрерывным взвешиванием образцов на весах SAP-55 при 293,7+0,1 К.

Кинетические кривые скорости испарения растворителя при формировании тонких полимерных покрытий.  
 1 — 1,5%-ный раствор ПТБСМ в *n*-ксилоле, толщина покрытия 0,2 мкм; 2 — 16%-ный раствор ПС в *n*-ксилоле, толщина покрытия 7 мкм; 3 — 8%-ный раствор ПТБСМ в *n*-ксилоле, толщина покрытия 1,1 мкм;  
 1, 2 — стекло, 3 — алюминий



Обнаружено, что для тонких полимерных покрытий при их формировании из растворов имеет место всплеск скорости испарения растворителя в процессе сушки покрытия (рисунок). Эффект наблюдается для очень тонких пленок и нивелируется с увеличением ее толщины. Явление было обнаружено на подложках с высокой поверхностью энергией (стекло, алюминий, медь) и не обнаружено на ПЭ и ПТФЭ. Наиболее интенсивный выброс растворителя для исследуемых систем проявляется в узком интер-

вале времени (150–420 с) после начала измерений. Главному всплеску скорости предшествует предварительная перестройка цепей и их сегментов, которую можно назвать подготовкой к коллапсу. Она выражается в немонотонном ходе процесса испарения. Время коллапса для ПТБСМ  $\leq 100$ –120 с, для ПС  $\leq 60$  с. Для тонких покрытий эффект может не обнаруживаться, если регистрируемое испарение растворителя заканчивается за время до проявления всплеска.

Некоторое замедление скорости испарения, непосредственно предшествующее главному всплеску, вызвано, по нашему мнению, десорбцией растворителя из первых адсорбирующихся сегментов и переходом его внутрь клубков. Образующееся при этом давление затем возрастает и через определенное время (время запаздывания) происходит «прорыв» и спонтанное выбрасывание растворителя из клубка или агрегата клубков в раствор, т. е. замедление скорости испарения перед всплеском может быть обусловлено некоторым энергетическим барьером выхода молекул растворителя из непротекаемых макромолекулярных клубков.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Липатов Ю. С. Коллоидная химия полимеров. Киев, 1984. 344 с.
- Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М., 1978. С. 430.

Комбинат Кали-Хеми, Берлин, ГДР  
Институт хлорорганического синтеза  
АН АзССР

Поступило в редакцию  
26.IV.1988

УДК 541.64:542.954

### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОЛИГОФЕНИЛЕНАМИНА

Рагимов А. В., Касумов Ф. Х., Кузав А. И.

В последние годы исследования в области полимерных полупроводников выявили ряд перспективных полимеров с системой сопряжения в качестве электродов для химических источников тока [1–5]. Среди них особый интерес вызывают олигофениленамины [4, 5], которые пригодны также для получения тепло- и термостойких эпоксиполимерных компаундов [6]. Ранее нами разработан эффективный метод синтеза олигофениленамина (OA) путем окислительной поликонденсации анилина с помощью гипохлорита натрия [7]. Данное сообщение посвящено результатам исследования этой реакции в кислых, нейтральных и щелочных средах.

Окислительную поликонденсацию анилина в щелочной среде проводили в терmostатируемой стеклянной колбе, снабженной мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником и термометром. При заданной температуре к 0,1 моля анилина со скоростью 24 мл/ч добавляли 30%-ный водный раствор NaOCl. По завершении реакции, добавив к реакционной смеси 10–15 мл толуола, промывали ее водой до полного удаления ионов хлора. После отгонки азеотропа, непрореагировавшего анилина и толуола полученный олигомер сушили в вакууме ( $10^{-1}$  мм рт. ст.) при  $100^\circ$  до постоянного веса.

Окислительную поликонденсацию анилина в нейтральной и кислой средах осуществляли, добавляя к анилину одновременно окислитель и соляную кислоту. При очистке и выделении олигоанилина, полученного в кислой среде, реакционную смесь сначала подщелачивали. Дальнейший ход очистки проводили аналогично описанному выше.

Анилин (ч.) перед использованием кипятили над KOH и дважды перегоняли в вакууме  $10^{-3}$  мм рт. ст. при  $34^\circ$  ( $T_{\text{кип}}=34^\circ$  при  $10^{-3}$  мм рт. ст.;  $d_4^{20} 1,0217$ ;  $n_D^{20} 1,5863$ ). Толуол (ч.д.а.) подвергали перегонке;  $T_{\text{кип}}=110,6^\circ$ . Водный раствор NaOCl (ч.) с активным хлором 9% и избыточной щелочью 2%, соляную кислоту (ч.) применяли без дополнительной очистки.