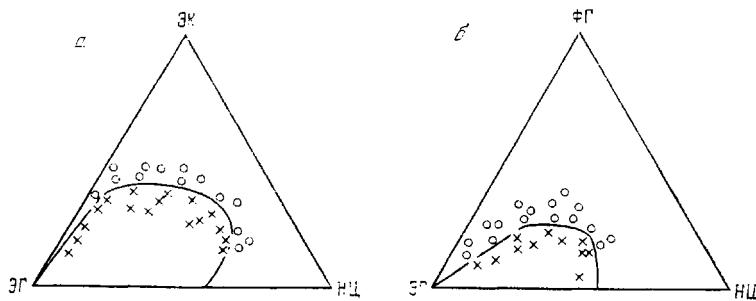


Результаты опытов показали, что в диапазоне температур от 243 до 333 К оба пластификатора неограниченно смешиваются с ЭГ, в котором НЦ набухает ограниченно (равновесная степень набухания составляет 43 вес. %).

Очевидно, смешению этих пластификаторов с НЦ способствует образование водородных связей между группами OH пластификаторов и НЦ,



Фазовые диаграммы трехкомпонентной системы НЦ – ЭК – ЭГ (а) и НЦ – ФГ – ЭГ (б)

а также между атомами водорода одного компонента и атомами кислорода – другого.

На рисунке представлены фазовые диаграммы трехкомпонентных систем НЦ – пластификатор – ЭГ, построенные по методу Розебома. Кружками отмечены гомогенные смеси, крестиками – гетерогенные. Между ними проведены кривые, имеющие вид бинодалей. Полученные фазовые диаграммы типичны для трехкомпонентных систем с одной парой ограниченно смешивающихся компонентов [1]. Они показывают, при каких соотношениях компонентов можно получить гомогенные растворы. При приближении к бинодали термодинамическое средство компонентов к НЦ ухудшается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Финдлей А. Правило фаз и его применение. М., 1935. 320 с.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

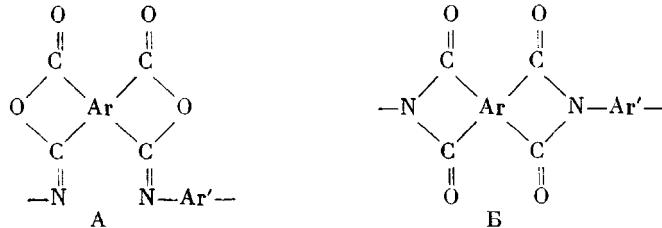
Поступила в редакцию
15.I.1988

УДК 541.64:539.2:543.422.6

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЙ ХАРАКТЕР ИЗОИМИДНЫХ СТРУКТУР В АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДАХ

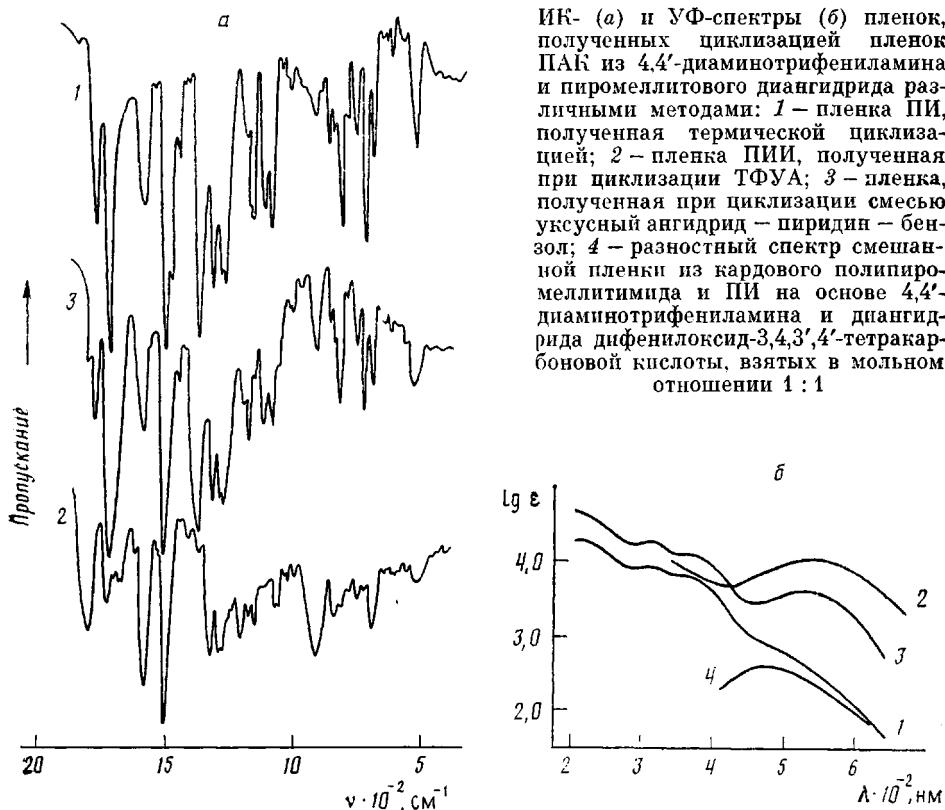
Ламская Е. В., Свиридов Е. Б., Берендеев В. И.,
Котов Б. В.

В зависимости от условий циклизации исходных полиамидокислот (ПАК) в образующихся ароматических ПИ в том или ином количестве имеются изоимидные звенья (А), изомерные основным имидным звеньям (Б) и представляющие собой дефектные структуры цепей ПИ [1, 2]



При термической циклизации ПАК изоимидные звенья, если и образуются, то, по-видимому, в незначительном количестве. Доказательство их образования в этом случае весьма проблематично. При химической циклизации ПАК по действию трифторуксусного ангидрида (ТФУА) могут быть получены практически чистые полизоимиды (ПИИ) [1]. При обычной химической циклизации смесями уксусный ангидрид — пиридин получаются ПИ с различным содержанием изоимидных структур в зависимости от условий проведения этой реакции [1, 2].

Основным методом изучения образования и реакций изоимидов является ИК-спектроскопия. Для исследования полимерных образцов до сих пор не использовались электронные спектры поглощения, хотя известно



[3], что изоимиды характеризуются наличием полос в более длинноволновой области спектра, чем соответствующие имиды. В настоящей работе изучены электронные спектры изоимидных структур в ароматических ПИ в зависимости от химического строения последних.

На рисунке, *a* приведены ИК-спектры полимерных пленок, полученных при циклизации ПАК из 4,4'-диаминотрифениламина и пиromеллитового диангидрида различными методами. В спектре термически циклизованного образца (спектр 1) имеются интенсивные характерные полосы имидных циклов с максимумами при 1780, 1720, 1380 и 725 cm^{-1} ; на основании этого спектра невозможно сделать какой-либо вывод о присутствии изоимидных звеньев в образце. В спектре пленки, обработанной смесью трифторуксусного ангидрида с диэтиловым эфирем (спектр 2), наблюдаются интенсивные полосы изоимидных циклов при 1805 и 910 cm^{-1} и практически отсутствуют полосы, характерные для имидов, что дает основание сделать вывод об образовании в этом случае исключительно ПИИ. При циклизации пленки ПАК смесью уксусный ангидрид — пиридин —

Максимумы поглощения изоимидных звеньев в электронных спектрах пленок ароматических ПИ, полученных циклизацией смесью уксусный ангидрид — пиридин — бензол (1 : 1 : 8), и ПИИ, полученных циклизацией под действием трифторуксусного ангидрида

Структура изоимидного звена		$\lambda_{\text{макс}}^*$, нм	Потенциал ионизации **	Средство к электрону ***
Ar	Ar'		эВ	
	--	390	8,55	1,9
	--	400	8,10	1,9
		400	7,90	1,9
	--	405	7,80	1,9
	--	480	7,40	1,9
	--	(535, $\epsilon = 10\ 400$)	6,80	1,9
	--	(490, $\epsilon = 13\ 500$)	6,80	1,64
	--	460	6,80	1,40
	--	(440, $\epsilon = 17\ 200$)	6,80	1,28

* В скобках приведены $\lambda_{\text{макс}}$ и коэффициенты экстинкции ϵ (л/моль·см) для пленок ПИИ.

** Значения ионизационных потенциалов соединений НАгН взяты из работы [8].

*** Значения средства к электрону исходных диангидридов взяты из работы [5].

бензол (1 : 1 : 8) в ИК-спектре (спектр 3) имеется поглощение как имидных, так и изоимидных звеньев.

Электронные спектры этих же пленок представлены на рисунке, б; коротковолновая часть спектров (кривые 1 и 3) достроена на основе результатов измерения спектров более тонких пленок, отлитых на кварцевых подложках. В спектре пленки ПИИ (кривая 2) наблюдается интенсивная ($\epsilon = 10\ 400$ л/моль·см) и широкая полоса в видимой области с максимумом при 540 нм; такая же полоса, но меньшей интенсивности и со слегка смещенным максимумом (535 нм) имеется и в спектре образца, циклизованного смесью уксусный ангидрид — пиридин — бензол (спектр 3). На основании сравнения спектров 1—3 и сопоставления с соответствующими ИК-спектрами (рисунок) данную полосу следует отнести к электронному переходу в изоимидных звеньях. В спектре пленки ПИ, полученной ме-

тодом термической циклизации, в этой спектральной области имеется только слабоинтенсивное поглощение, относящееся к переходам с переносом заряда [4]. Интересной деталью этого спектра является интенсивная полоса с максимумом вблизи 380 нм, которую нельзя связать с поглощением отдельных структурных элементов полимерной цепи (пиromеллитимида, трифениламина); эта же полоса имеется и в спектре образца, циклизованного смесью уксусный ангидрид – пиридин – бензол (спектр 3), в котором преобладающим являются имидные звенья, однако она отсутствует в спектре пленки ПИИ (спектр 2). Предположительно эту полосу можно отнести к переходу с внутримолекулярным переносом заряда в пиromеллитimidном звене, содержащем электронодонорные трифениламиновые заместители.

В электронных спектрах ПИИ, полученных из 4,4'-диаминотрифениламина и различных диангидридов, максимум длинноволновой полосы закономерно смещается в коротковолновую область при уменьшении сродства к электрону исходного диангидрида, как можно видеть из данных, приведенных в таблице. Спектрофотометрическое изучение изоимидных структур в случае полимеров, полученных на основе других диаминов, проводили преимущественно не на пленках ПИИ, а на образцах, полученных химической циклизацией пленок ПАК смесью уксусный ангидрид – пиридин – бензол; эти образцы более стабильны и характеризуются более высокой механической прочностью, чем пленки соответствующих ПИИ. Максимумы поглощения изоимидных структур в данных образцах несколько смещены в коротковолновую область по сравнению с максимумами в спектрах пленок ПИИ из-за наложения поглощения основных имидных звеньев. Можно видеть, что эти максимумы также закономерно смещаются в коротковолновую область с увеличением потенциала ионизации ариленового остатка диамина (таблица).

Зависимости энергий электронных переходов, относящихся к изоимидным структурам в исследованных полимерах, от сродства к электрону и потенциала ионизации могут быть приближенно представлены линейными графиками. Значительные отклонения от линейности в области высоких потенциалов ионизации, по-видимому, связаны со значительным коротковолновым смещением максимумов из-за наложения поглощения имидных звеньев в образцах, полученных циклизацией смесью уксусный ангидрид – пиридин – бензол. По химической структуре изоимиды (A) следует отнести к соединениям с внутримолекулярным переносом заряда, в молекулах которых донорная и акцепторная части связаны через систему сопряженных связей. Для соединений этого типа характерной является интенсивная длинноволновая полоса поглощения, относящаяся к электронному переходу с внутримолекулярным переносом заряда, энергия которого, как правило, линейно зависит от значений сродства к электрону и потенциала ионизации [6]. Обнаружение таких полос для изоимидных структур в ароматических ПИ и ПИИ подтверждает отнесение изоимидов к соединениям этого типа.

Из сравнения спектров на рисунке видно, что поглощение примесных изоимидных структур в термически циклизованных ПИ может дать вклад в поглощение в видимой области и с учетом установленной донорно-акцепторной природы изоимидов объяснить окраску ПИ и закономерности ее изменения в зависимости от строения этих полимеров. Это может быть серьезной альтернативой к ранее предложенному [4, 7] объяснению окраски ПИ за счет образования межцепочных комплексов с переносом заряда. Для решения этого вопроса нами были измерены спектры поглощения смешанных пленок ПИ, полученных из растворимого кардового полипиромеллитимида и ПИ на основе диангидрида дифенилоксид-3,4,3',4'-тетракарбоновой кислоты и различных диаминов, в том числе 4,4'-диаминотрифениламина. На рисунке, б приведен разностный спектр, полученный для последнего случая вычитанием из спектра смешанной

иленки поглощения ПИ-компонентов (спектр 4); указанный спектр, характеризующий исключительно межцепные комплексы с переносом заряда, по форме и положению хорошо вписывается в правое плечо спектра пленки полипиромеллитимида из 4,4'-диаминотрифениламина (рисунок, б, спектр 1). Приведенный результат и аналогичные данные, полученные для других смешанных пленок ПИ, могут рассматриваться как доказательство преимущественного вклада поглощения межцепных комплексов с переносом заряда в видимую окраску ароматических ПИ, при этом, однако, нельзя исключать возможность вклада поглощения примесных изоимидных структур. Количественная оценка различных вкладов, по-видимому, может быть сделана на основе данных о различной устойчивости имидных и изоимидных циклов к кислотному гидролизу, а также на ориентированных образцах ПИ с использованием поляризованного света.

Авторы выражают благодарность И. Е. Кардашу и Д. Ю. Лихачеву за полезную дискуссию.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Zurakowska-Orszagh J., Orzeszko A., Chreptowicz T.* // *Europ. Polymer J.* 1980. V. 16. № 3. P. 289.
2. *Котон М. М., Кудрявцев В. В., Зубков В. А., Якиманский А. В., Мелешко Т. К., Богорад Н. Н.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2534.
3. *Sauers C. K., Gould C. L., Joannou E. S.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1972. V. 94. № 23. P. 8156.
4. *Котов Б. В., Гордина Т. А., Воищев В. С., Колнинов О. В., Праведников А. Н.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 3. С. 614.
5. *Пебалк Д. В., Котов Б. В., Нейланд О. Я., Мазерер И. В., Тилика В. Ж., Праведников А. Н.* // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. № 6. С. 1379.
6. *Сайдов Г. В., Свердлова О. В., Бахшиев Н. Г.* // Докл. АН СССР. 1968. Т. 182. № 3. С. 638.
7. *Гордина Т. А., Котов Б. В., Колнинов О. В., Праведников А. Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 5. С. 375.
8. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону/Под ред. Кондратьева В. Н. М., 1974.

Научно-исследовательский
физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
18.I.1988

УДК 541.64:546.41

ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИИ ИЗОПРЕН-СТИРОЛЬНОГО БЛОК-СОПОЛИМЕРА НА СУЛЬФАТЕ КАЛЬЦИЯ

Туторский И. А., Ингерова Т. В.

Адсорбция блок-сополимеров на минеральных веществах — сравнительно мало изученный процесс. Между тем исследование этого явления представляет определенный интерес, поскольку взаимодействие блок-сополимера с твердой поверхностью сульфата или карбоната кальция, широко применяющихся в резиновой промышленности в качестве наполнителей, существенно при получении наполненных смесей.

В настоящей работе исследовали адсорбцию изопрен-стирольного блок-сополимера (ИСТ-30) на сульфате кальция из разбавленных растворов в толуоле при 0° и комнатной температурах. Изотермы адсорбции были получены методом рефрактометрии (рис. 1). Как видно, для изотерм адсорбции ИСТ-30 характерно наличие пороговой концентрации адсорбции: в области концентраций ниже пороговой макромолекуле блок-сополимера термодинамически выгоднее находиться в объеме, нежели на