

собностью ангидридов нафталевых кислот в реакциях ацилирования [3]. В связи с этим для синтеза более высокомолекулярных полимеров БН частично заменяли на ДНТК. Синтез сополимеров проводили в две стадии. Сначала получали олигомер с концевыми аминогруппами конденсацией ТДЭ с БН при мольном соотношении от 1:0,10 до 1:0,50, следя по ИК-спектрам продуктов за исчезновением полос поглощения, характерных для БН. К полученным олигомерам, не содержащим ангидридных групп, прибавляли ДНТК до эквимольного соотношения ангидриды: тетрамин, и поликонденсацию продолжали при 170–180° в течение 20 ч. Полученные сополимеры имели логарифмическую вязкость 0,74–0,93. Наиболее высокомолекулярные из них обладали пленко- и волокнообразующими свойствами при сохранении высокой термостойкости. Начало температур разложения этих полимеров, по данным ТГА, на воздухе при скорости нагревания 9 град/мин находится в области 550–600°.

ЛИТЕРАТУРА

1. Русанов А. Л. Успехи химии, 1979, вып. 1, т. 48, с. 115.
2. Jedlinski Z., Gaik U., Mzyk Z., Fudal M., Kowalski B. Polymer Preprints, 1979, v. 20, № 2, p. 559.
3. Коршак В. В., Могнолов Д. М., Танганов Б. Б., Батоцыренова А. И., Никитеев В. В., Батлаев К. Е., Изыннеев А. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 6, с. 1209.
4. Longhan G. A., Arnold F. E. Pat. 3987003 (USA).—Опубл. в РЖХим, 1977, № 9, 9C250.

Научно-производственное объединение
«Химволокно»

Поступила в редакцию
2.VIII.1981

УДК 541.64:542.8

О НЕКОТОРЫХ ВАРИАНТАХ ГАЗОФАЗНОГО СИНТЕЗА ПОЛИЭЛЕМЕНТОКСАНОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МОНОМЕРНЫХ ПАРОГАЗОВЫХ СИСТЕМ $\text{Э}_n\text{O}_m - \text{H}_2\text{O}$

Сироткин О. С., Тарасевич Б. П., Кузнецов Е. В.

Характерной особенностью строения полифосфатов и полиборатов, синтезируемых на различных оксидных субстратах путем термоинициируемой привитой полимеризации соответствующих мономерных оксидов (гидроксидов) из парогазовых систем $\text{P}_4\text{O}_{10} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, является анизотропия их строения по толщине, выражаяющаяся в постепенном градиентном переходе от линейных гетероцепочных структур на поверхности [1, 2] ко все более сплошным (за счет диффузионных процессов) структурам по мере приближения к материалу субстратов вплоть до интегрального перехода в структуру этих материалов.

Такая особенность в ряде случаев с успехом может быть использована на практике в процессах соединения различных неорганических материалов, герметизации стыков между ними, получения композиционных материалов на основе приведенных в контакт дисперсных систем и т. п. [3, 4]. В то же время для линейных полифосфатов и полиборатов характерна недостаточно высокая устойчивость к гидролитическому воздействию, в связи с чем их присутствие в поверхностных слоях синтезируемых продуктов нежелательно при использовании последних в качестве покрытий различного назначения.

В подобных случаях получение бор- и фосфорсодержащих полиэлементоксанов с улучшенными характеристиками возможно путем реализации различных вариантов их газофазного синтеза.

Настоящее сообщение посвящено краткому рассмотрению некоторых из таких вариантов.

Прежде всего следует отметить, что выравнивание градиентного состава возможно за счет завершения процессов диффузии полианионных группировок и катионов металлов путем проведения после привитой полимеризации дополнительной термической обработки синтезируемого продукта в отсутствие мономеров. Ранее отмечено положительное влияние термообработки на свойства синтезируемых полифосфатов [5], а ее влияние на некоторые свойства полиборатов, синтезированных газофазным методом, отражают данные рис. 1 и 2.

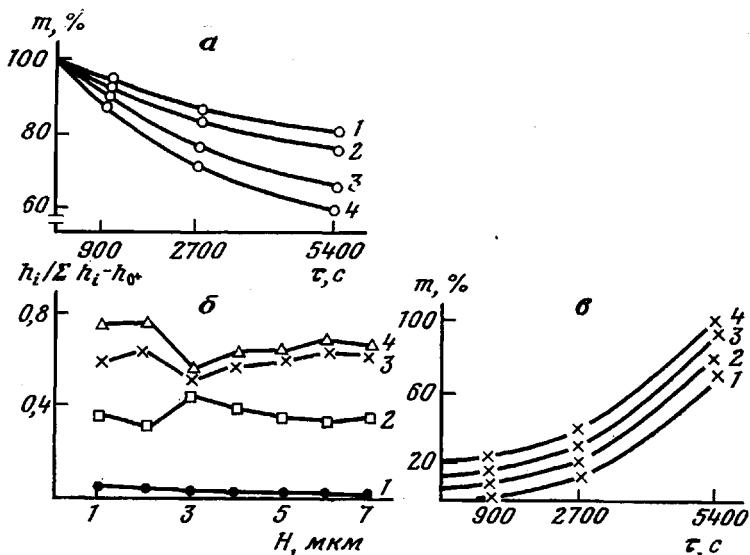


Рис. 1. Влияние продолжительности термообработки τ на некоторые свойства полиборатов, синтезируемых газофазным методом: *α* – изменение массы полиборатов в зависимости от продолжительности термообработки при 1173 (1), 1223 (2), 1273 (3) и 1323 К (4); *β* – распределение относительной высоты $h_i/\sum h_i - h_0$ масс-спектрометрических пиков основных элементов по глубине поверхностного слоя после термообработки при 1273 К в течение 1 ч (1 – B^+ , 2 – Al^{++} , 3 – Si^{++} , 4 – O^+ (определен по методике [11])); *γ* – изменение массы полиборатов, термообработанных по режимам рис. 1, *α*, после кипячения в воде в течение 1 ч

Как видно из рис. 1, при термообработке часть слабосвязанного B_2O_3 из поверхностного слоя синтезируемого полибората совместно с физически сорбированной влагой (полоса поглощения $1610–1650 \text{ см}^{-1}$) улетучивается, при этом масса синтезированного полибората убывает (рис. 1, *α*). Одновременно в поверхностном слое происходит выравнивание распределения по толщине бора, кремния и металлов, например алюминия (рис. 1, *β*), что положительно сказывается на характеристиках поверхностного слоя, в частности на его устойчивости к гидролизу в кипящей воде (рис. 1, *γ* и рис. 2), на повышении микротвердости и т. д. По-видимому, это связано с происходящими при термообработке процессами изменения природы химических связей (с возрастанием доли их ковалентности) и структурирования с переходом части бора из sp^2 - в sp^3 -гибридизацию [6, 7].

Одним из следующих вариантов газофазного синтеза является проведение (вместо термообработки) дополнительной привитой полимеризации других мономерных оксидов, которые либо способны сшить линейный продукт (при кратковременной обработке), либо сами по себе в процессе продолжительной привитой полимеризации способны к образованию пространственно-структурных полимеров с высокой гидролитической устойчивостью. Примером мономерных оксидов первого типа может слу-

жить P_4O_{10} в случае обработки полиборатов и, наоборот, B_2O_3 в случае обработки полифосфатов. При этом акцепторные свойства B_2O_3 в сочетании с донорными свойствами P_4O_{10} приводят к устойчивости образующихся борфосфатных структур по отношению к гидролитическому воздействию. На возможность этого указывал еще Коршак [8], а недавно это было экспериментально подтверждено Рэем при осуществлении поликонденсации в массе [9]. Указанная возможность подтверждается и при реализации газофазного синтеза. Примером мономерных оксидов второго типа могут служить SiO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , CeO_2 и другие.

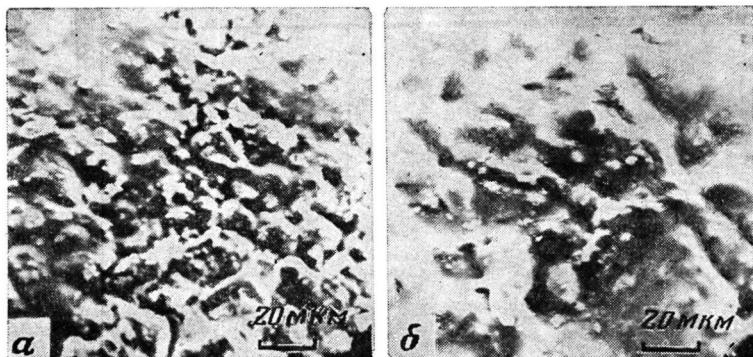
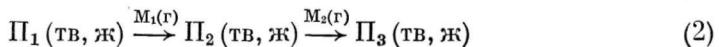


Рис. 2. Микрофотографии поверхности образцов полиборатов после кипячения в воде в течение 1 ч ($\times 350$): *a* – исходный образец, *b* – образец, термообработанный при 1273 К в течение 1 ч

Если обычную привитую полимеризацию мономерных оксидов (гидроксидов) условно обозначить схемой



где $\Pi_1(\text{тв, ж})$ – субстрат, в общем виде $x\Theta_nO_m \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$, $M_1(\text{г})$ – мономерный оксид, например фосфора или бора, $\Pi_2(\text{тв, ж})$ – синтезированный в результате привитой полимеризации полифосфат либо полиборат, то обсуждавшийся выше вариант повторной привитой полимеризации означает уже реализацию схемы газофазного синтеза

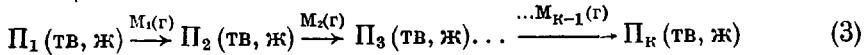


На рис. 3 и 4 приведен один из примеров реализации данной схемы, где $\Pi_2(\text{тв, ж})$ – синтезированный ранее по схеме (1) полиборат, а $M_2(\text{г})$ – мономерный оксид кремния, полученный в парогазовой фазе пиролизом паров тетраэтоксисилана. Следует отметить, что мономерный оксид (гидроксид) кремния может быть переведен в парогазовую фазу не только подобным «обходным» путем, но и гидротермальной деполимеризацией непосредственно природных силикатов, однако в отличие, например, от B_2O_3 для осуществления этого процесса необходимы более «жесткие» условия (температура водяного пара ~ 673 К и давление ~ 40 МПа).

Как видно из рис. 3, кинетика привитой полимеризации SiO_2 на синтезированных полиборатах подобна такой для B_2O_3 либо P_4O_{10} [1]. Поверхностный слой образующейся «сандвичевой» системы $\Pi_3(\text{тв, ж})$ – вновь характеризуется анизотропией состава при достаточно длительной привитой полимеризации (рис. 4), однако в данном случае полисилоксановый поверхностный слой устойчив к гидролизу. Привитая полимеризация соответствующих мономерных оксидов (например, Sn , Zr , Ce и т. д.) дает возможность целенаправленно регулировать устойчивость подобных систем к воздействию тех или иных химических реагентов, повышать

микротвердость и улучшать другие физико-механические характеристики.

Реализация газофазного синтеза по схеме (2) интересна также в том отношении, что она представляет собой первоначальный этап осуществления так называемой «газофазной молекулярной сборки» [1, 5] сандвичевых суперструктур при многократном повторении элементарных актов привитой полимеризации различных мономерных оксидов (гидроксидов), т. е. реализацию схемы



Наибольший интерес в практическом отношении представляет, по-видимому, осуществление реакции привитой сополимеризации одновременно двух и более мономерных оксидов (гидроксидов) из парогазовой фазы

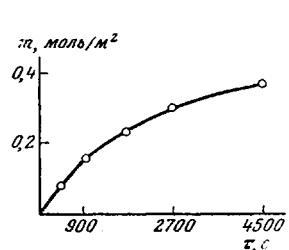


Рис. 3

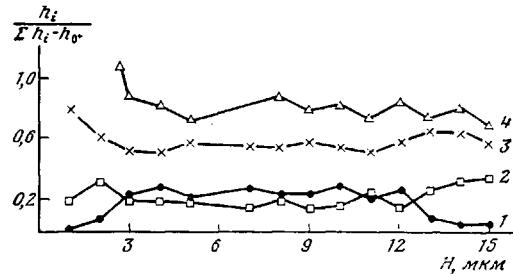
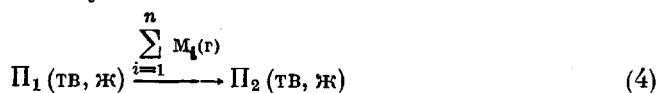


Рис. 4

Рис. 3. Кинетика термоинициируемой привитой полимеризации мономерного оксида кремния при 1273 К на поверхности полиборатов, синтезированных по схеме (1)

Рис. 4. Результаты послойного лазерного масс-спектрометрического анализа [11] сандвичевого продукта привитой полимеризации по схеме (2): 1 - B+, 2 - Al++, 3 - Si++, 4 - O+. Время реакции привитой полимеризации SiO₂ на поверхность полибората 900 с; 4 - максимальное значение равно 4,4 при H=1 мкм

[10], которые будучи взяты в определенных соотношениях позволяют осуществить газофазный синтез полизлементоксанов с гаммой различных свойств, т. е. реализовать схему



Следует отметить, что при реализации схемы (4) природа субстрата в значительной мере утрачивает свое значение (в смысле влияния на химизм полимерообразования).

Наконец, возможен синтез гетероцепочных полизлементоксанов путем сополимеризации мономерных оксидов (гидроксидов) непосредственно в парогазовой фазе без участия субстрата с образованием полимеров по схеме



Очевидно, что возможны и различные комбинации схем (1)–(5) газофазного синтеза полизлементоксанов.

Безусловный интерес представляют реакции фотополимеризации указанных процессов, а также взаимодействие неорганических мономеров и синтезируемых анизотропных структур с органическими мономерными, олигомерными и полимерными системами, однако их рассмотрение выходит за рамки настоящего сообщения, ограниченного лишь обсуждением термически инициируемых реакций с участием чисто неорганических мономерных и полимерных оксидных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сироткин О. С., Кузнецов Е. В. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 3, с. 194.
2. Хитров М. Ю., Сироткин О. С. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 12, с. 883.
3. Сироткин О. С., Кузнецов Е. В., Гонюх В. М., Ашмарин Г. Д. А. с. 537987 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1976, № 45.
4. Тарасевич Б. П., Коновалов В. И., Сироткин О. С., Гонюх В. М., Кузнецов Е. В., Сайфуллин Р. С., Ашмарин Г. Д. А. с. 895966 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1982, № 1.
5. Сироткин О. С. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Казань: КХТИ, 1978. 16 с.
6. Бартенев Г. М., Цыганов А. Д., Абросимова Г. Д. Докл. АН СССР, 1972, т. 205, № 2, с. 375.
7. Бартенев Г. М., Абросимова Г. Д. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 3, с. 199.
8. Коршак В. В. Прогресс полимерной химии. М.: Наука, 1965, с. 278.
9. Ray N. H. Inorganic Polymers. London — New York — San Francisco: Academic Press, 1978, p. 79.
10. Тарасевич Б. П., Хитров М. Ю., Сироткин О. С., Гонюх В. М., Завьялов В. В., Кузнецов Е. В., Сайфуллин Р. С., Ашмарин Г. Д., Безденежных И. С. А. с. 885227 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1981, № 44.
11. Девятых Г. Г., Сироткин О. С., Кузнецов Е. В., Ковалев И. Д., Ларин Н. В. Докл. АН СССР, 1977, т. 236, № 6, с. 1406.

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

Поступила в редакцию
4.VIII.1981

УДК 541.64:537.311

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ СПЕКТРАМИ ТОКА ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ И ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТЬЮ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Борисова М.Э., Койков С.Н., Рымша В.П.

Метод термостимулированной деполяризации (ТСД) широко применяется для изучения релаксации заряда в полимерных пленочных электретах. В этом случае электрет помещается между металлическими электродами, которые соединены с прибором, измеряющим ток разрядки (деполяризации) при нагревании электрета с постоянной скоростью. Ранее [1] нами было показано, что разрядка пленочных электретов обусловлена собственной электропроводностью пленок, причем различие спектров ТСД при плотном и неплотном контакте электродов с электретом можно было объяснить на основе модели трехслойного диэлектрика (рис. 1). В этой модели предполагается, что удельная проводимость тонких наружных слоев диэлектрика γ_1' много больше проводимости внутреннего слоя γ_2 ($h_1' \ll h_2$), а на границе раздела слоев $h_1'/2$ и h_2 вблизи поверхности пленки сосредоточен заряд $\pm\sigma$.

При плотном контакте электрета с электродами разрядка (деполяризация) обеспечивается в основном движением носителей заряда в приповерхностных слоях толщиной $h_1'/2$. При неплотном контакте, когда обмен носителями заряда с электродами затруднен, а особенно при наличии прокладок с проводимостью γ_1 меньшей, чем проводимость основной части пленки γ_2 , направление тока разрядки меняется, и деполяризация обеспечивается движением носителей заряда через среднюю часть пленки h_2 .

При деполяризации с изолирующими прокладками, расположенными между электродами и электретом, можно пренебречь влиянием тонких приповерхностных слоев пленки, тогда ток ТСД описывается выра-