

Известно [6], что протонированный 4-винилпиридин (ВП) способен к так называемым реакциям пиридилэтилирования с образованием поли-1,4-пиридинийдиэтилена. В то же время убедительно показано [6], что подобные реакции для солей МВП невозможны. Поэтому трудно ожидать, что наблюдаемые в спектрах ЯМР-<sup>13</sup>С сигналы с  $\delta=7,4$  и  $25,1$  м.д. обусловлены протеканием реакции пиридилэтилирования.

Далее, в работе [7] при спонтанной полимеризации ВП в водном растворе (рН 0,4) в присутствии АК наблюдали образование продукта, содержащего в своем составе АК, ковалентно-связанную с азотом пиридинового цикла. О способности МВП к подобным реакциям ничего не сообщалось.

Исследование СПЛ методом ЯМР-<sup>13</sup>С свидетельствует о протекании в условиях радикальной сополимеризации МВП и АК (метанол,  $60^\circ$ ) реакции, аналогичной присоединению солей пиридина к  $\alpha$ -ненасыщенным карбонильным соединениям, приводящей к образованию структуры II.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Katchalsky A., Miller I. R. J. Polymer Sci., 1954, v. 13, p. 57.
2. Куннер А. И., Дмитриенко Л. В., Птицын О. Б., Согомонянц Ж. С. Молек. биол., 1970, т. 4, № 2, с. 175.
3. Аввакумова Н. И., Кузнецов Е. В. Тр. Казанск. химико-технол. ин-та, 1969, вып. 40, ч. 2, с. 125.
4. Савинова И. В., Зубов В. П., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 7, с. 1666.
5. Савинова И. В., Федосеева Н. А., Ефдаков В. П. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 7, с. 518.
6. Salamone J. C., Ellis E. J., Bardoliwalla D. F. J. Polymer Sci. Polymer Symp. Ed., 1974, v. 45, p. 51.
7. Каргина О. В., Мишустина Л. Н., Свергун В. И., Луковкин Г. М., Ефдаков В. П., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 8, с. 1755.

Институт биофизики  
МЗ СССР

Поступила в редакцию  
28.IV.1981

УДК 541.64 : 546.273

#### СИНТЕЗ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИБОРАТОВ ИЗ МОНОМЕРНЫХ ГИДРОКСИДОВ БОРА В ПАРОГАЗОВОЙ ФАЗЕ

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

Неорганические полимеры относятся к слабо изученной области полимерной химии. В связи с этим представляют интерес исследования газофазного синтеза стеклообразных полифосфатов [1, 2], являющиеся одним из примеров плодотворного соприкосновения макромолекулярной химии с неорганической.

Существование неорганических мономеров с кратными связями — своего рода аналогов непредельных органических мономеров — возможно лишь в газовой фазе. К числу подобных мономеров относится, в частности, молекула  $B_2O_3$  в парогазовой фазе [3].

Цель настоящей работы, осуществленной в рамках направления по газофазному синтезу неорганических полимеров, — поиск оптимального пути получения боркислородных мономеров в парогазовой фазе и осуществление на этой основе газофазного синтеза полимерных стеклообразных боратов. Интерес к последним обусловлен их широким использованием во многих областях техники, а также развитием представлений об их полимерной природе [3—5].

Анализ различных путей перевода  $B_2O_3$  в парогазовую фазу — испарение расплава или раствора, сжигание элементарного бора, гидролиз паров галогенидов бора [6], пиролиз паров бороганических соединений [7], окисление бороводородов [8], сублимация с водяным паром [9] — приводит к выводу, что наиболее приемлемым в прикладном аспекте является последний способ.

В литературе, однако, нет сведений по газофазному синтезу стеклообразных полиборатов с применением подобного пути перевода  $B_2O_3$  в парогазовую фазу, в связи с чем и была проведена работа по установлению принципиальной возможности осуществления такого варианта.

Для исследований использовали установку, схема которой приведена на рис. 1. Пары воды из парообразователя 1, пройдя через пароподогреватель 2, поступали в генератор боркислородных мономеров 3, в котором находилась насадка из ортоборной кислоты 4 (комерческий продукт марки Б по ГОСТ 18704-78). Концентрацию  $B_2O_3$  в парогазовой фазе регулировали изменением температуры насадки. Парогазо-

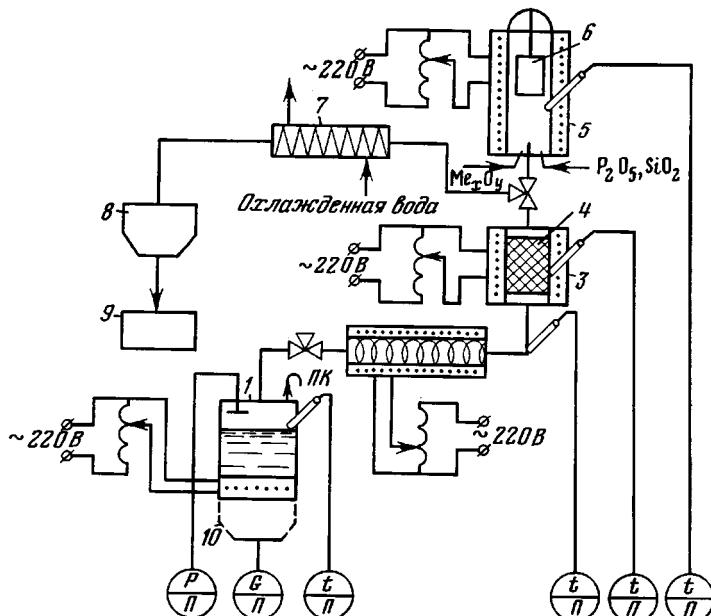


Рис. 1. Схема установки для получения и полимеризации мономерных гидроксидов бора в газовой фазе (пояснения в тексте)

вая смесь  $B_2O_3 - H_2O$  поступала далее в реакционную ячейку 5, куда при реализации различных вариантов газофазного синтеза помещали образцы субстратов 6; предусмотрена также подача других мономерных оксидов. Для определения концентрации  $B_2O_3$  в парогазовой фазе часть смеси отводили через дефлегматор 7 в сборник 8 с последующим титрованием дистиллата в титровальном устройстве 9 алкалиметрическим методом с использованием маннита [10]. Количество вещества в парообразователе контролировали весами 10.

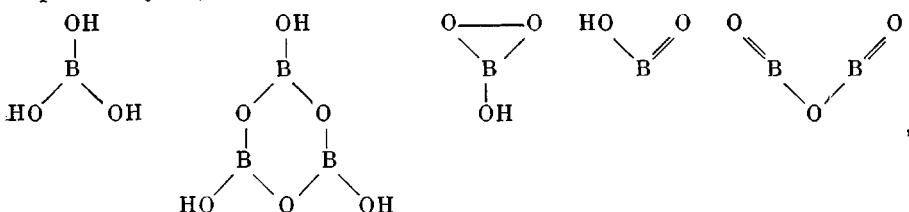
На описанной установке после воспроизведения результатов работы [9] по определению концентрации  $B_2O_3$  в парогазовой фазе в интервале температур насадки до 453 К были получены новые данные для более высоких температур. Было найдено, что при 453, 463, 468, 470, 503 и 524 К в насадке концентрации  $B_2O_3$  в парогазовой фазе составляет соответственно 3,85; 5,30; 6,16; 7,18; 8,07 и 9,37 вес. %, т. е. в исследованном интервале в генераторе 3 с ростом температуры возрастает и концентрация  $B_2O_3$  в парогазовой фазе, причем при данной температуре она стабильна во времени. При обычном же нагревании насадки без подвода паров воды поликонденсация вскоре приводит к образованию полимерных продуктов, летучесть которых по мере ухода влаги снижается, и

наблюдается в дальнейшем лишь при температурах выше 1600 К уже вследствие термодеструкции полимерного  $B_2O_3$ .

Этот эффект можно объяснить замедлением поликонденсации в насадке из-за подвода низкомолекулярного продукта реакции, а также деполимеризующим воздействием паров воды на образующиеся полимеры. При этом вода, очевидно, сначала образует донорно-акцепторные связи в результате взаимодействия неподеленной электронной пары кислорода и  $2p$ -орбитали атома бора, остающейся вакантной после распаривания  $2s^2$ -электронов с образованием трех ковалентных боркислородных связей с  $sp^2$ -гибридизацией.

В сравнении с обычной термодеструкцией полимерного  $B_2O_3$  гидротермальная деполимеризация при сравнительно низких температурах позволяет переводить значительное количество  $B_2O_3$  в парогазовую фазу, причем перенос этот оперативно регулируется изменением температуры насадки и осуществляется, по-видимому, в форме мономерных гидроксидов бора током паров воды, выступающих на этом этапе уже в роли носителя.

Как показывает анализ ряда работ по исследованию структуры  $B_2O_3$  в парогазовой фазе в присутствии паров воды [3, 11], в зависимости от температуры реакционной ячейки 5 в ней возможно существование мономеров следующих типов:



причем содержание мономеров с кратными связями в смеси возрастает при повышенных температурах. Поликонденсацией или полимеризацией с раскрытием циклов и кратных связей этих мономеров при газофазном синтезе можно получить линейные, разветвленные и сетчатые полимеры.

В качестве первого варианта газофазного синтеза стеклообразных полиборатов была предпринята попытка осуществить привитую полимеризацию борсодержащих мономеров при их взаимодействии с различными неорганическими стеклами и поликристаллическими оксидами (субстратами).

При взаимодействии смеси мономеров, в том числе предварительно нагретой при пропускании в течение нескольких секунд при 1000–1300 К сквозь реакционную ячейку 5, с холодными субстратами, расположенным вне реакционной ячейки, привитой полимеризации не происходит. Об этом свидетельствует, в частности, отсутствие в ИК-спектрах полос поглощения, указывающих на образование химических связей с субстратом, например  $Si-O-B$ , и т. п. Однако морфологические структуры продуктов конденсации смеси мономеров без их предварительного нагревания и после нагревания различаются как между собой, так и в сравнении с исходной  $H_3BO_3$ . На различие в структуре указывает и измеренная методом низкотемпературной сорбции азота величина удельной внутренней поверхности, которая для продукта конденсации смеси мономеров после подогревания почти в 2 раза превышает таковую для исходной  $H_3BO_3$  (44,2 и 23,7  $m^2/g$  соответственно).

ИК-спектральные, микроскопические и рентгеноструктурные исследования показали, что при термической активации субстратов до 900 К и выше на их поверхности и в объеме, если используемые субстраты имели пористую структуру, протекает привитая полимеризация борсодержащих мономеров с образованием рентгеноаморфных стекловидных продуктов.

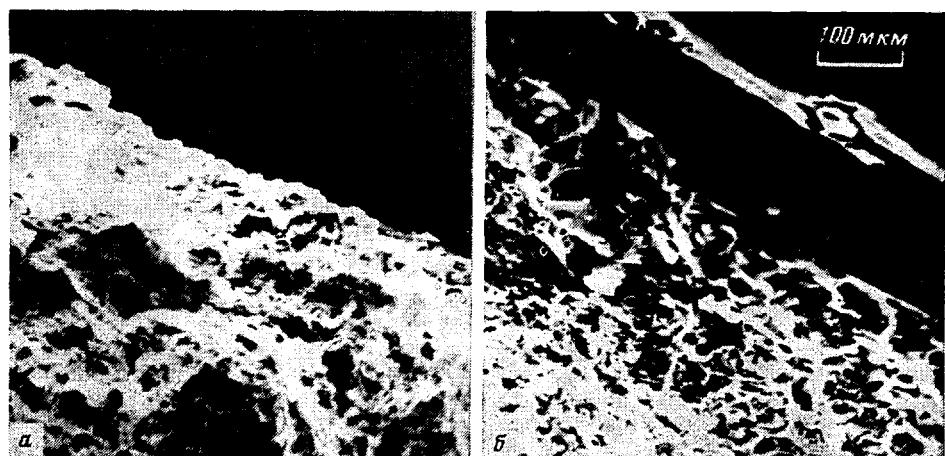


Рис. 2. Электронные микрофотографии (скол  $\times 90$ ) поликристаллического оксидного субстрата до (а) и после проведения термически инициируемой привитой полимеризации борсодержащих мономеров (б)

На рис. 2 в качестве примера приведены микрофотографии одного из образцов поликристаллических оксидных субстратов до и после проведения термически инициируемой привитой полимеризации борсодержа-

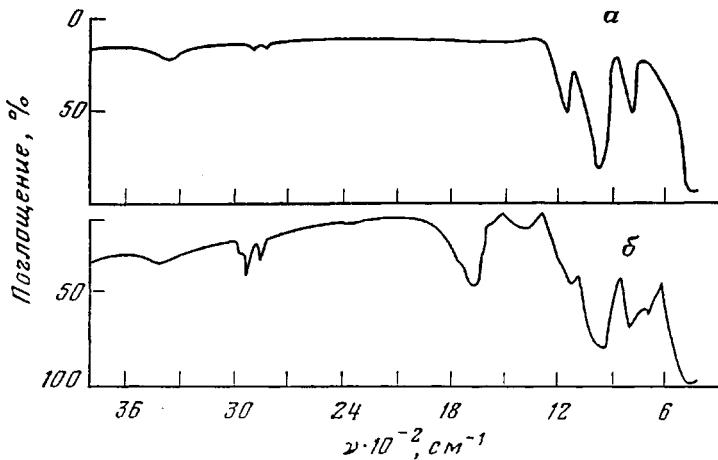


Рис. 3

Рис. 3. ИК-спектры многократного нарушенного полного внутреннего отражения стеклообразного  $\text{SiO}_2$  до (а) и после привитой полимеризации борсодержащих мономеров (б)

Рис. 4. Рентгенограммы с образцов стеклообразного  $\text{SiO}_2$  до (а) и после привитой полимеризации борсодержащих мономеров (б) из парогазовой фазы

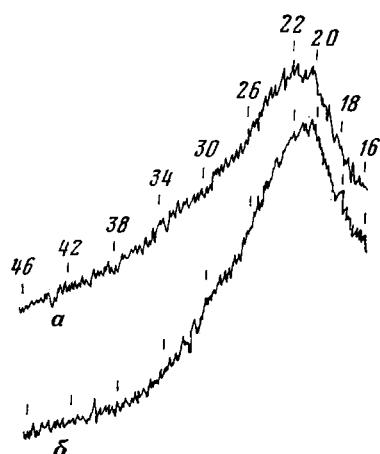


Рис. 4

щих мономеров, а на рис. 3 – ИК-спектры многократного нарушенного полного внутреннего отражения стеклообразного  $\text{SiO}_2$  до и после аналогичной прививки.

Для продуктов привитой полимеризации характерно появление полос поглощения при 670, 930, 1125 и 1340  $\text{см}^{-1}$ , указывающих на образование борсилоксановых связей  $\text{Si} - \text{O} - \text{B}$  [8, 12].

На рис. 4 приведены рентгенограммы с образцов стеклообразного  $\text{SiO}_2$  до и после привитой полимеризации борсодержащих мономеров, указывающие на рентгеноаморфность полученных продуктов.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлена принципиальная возможность осуществления газофазного синтеза стеклообразных полиборатов с применением гидротермального генерирования борсодержащих мономеров в парогазовой фазе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Хитров М. Ю., Сироткин О. С. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 12, с. 883.
2. Сироткин О. С., Кузнецов Е. В. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 3, с. 194.
3. Коршак В. В., Замятина В. А., Бекасова Н. И. Борорганические полимеры. М.: Наука, 1975, с. 174.
4. Тарасов В. В. Проблемы физики стекла. 2-е изд. испр. и доп. М.: Стройиздат, 1979, с. 142.
5. Бартенев Г. М. Сверхпрочные и высокопрочные неорганические стекла. М.: Стройиздат, 1974, с. 57.
6. Белов А. В., Гурьянов А. Н., Гусовский Д. Д., Десятых Г. Г., Дианов Е. М., Лужанин В. Г., Николайчик А. В., Прохоров А. М., Юшин А. С. Квант. электроника, 1976, т. 3, № 3, с. 667.
7. Gliemeroth G., Krause D., Neuroth N. Gläserne Telefondrähte. Schot-Inform., 1976, № 2, S. 1.
8. Wong J. In: Borate Glasses. Structure, properties, applications. N. Y.–L.: Alfred, 1978, p. 297.
9. Von Stackelberg M., Dressel J., Quatram F. Z. Elektrochem., 1937, B, 43, № 1, S. 14.
10. Немодрук А. А., Карапова З. К. Аналитическая химия бора. М.: Наука, 1964, с. 48.
11. Казенас Е. К., Чижиков Д. М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. М.: Наука, 1976, с. 53.
12. Гридинина В. Ф., Клебанский А. Л., Дорофеенко Л. П., Крупнова Л. Е. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 9, с. 1946.

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

Поступила в редакцию  
6.V.1981

УДК 541.64:539.3:532.5

#### РАСЧЕТНО-ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ СВЯЗУЮЩЕГО НА ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

*Липатов Ю. С., Бабич В. Ф., Перепелицына Л. Н.*

Экспериментальные исследования температурных зависимостей вязкоупругих характеристик наполненных полимеров показали, что в области температур переходного состояния связующего кривые зависимости действительной составляющей комплексного модуля сдвига  $G'$  от концентрации кварцевого наполнителя  $\varphi_{\text{к}}$  имеют больший наклон, чем аналогичные кривые при температурах стеклообразного и высокоэластического состояния связующего [1], а кривые спектров времен механической релаксации этих объектов при увеличении  $\varphi_{\text{к}}$  несколько расширяются и сдвигаются в сторону больших времен [2]. Качественная интерпретация