

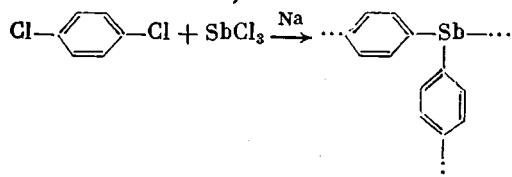
**СИНТЕЗ СУРЬЯНОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ РЕАКЦИЕЙ
ВЮРЦА — МИХАЭЛИСА**

Сергеев В. А., Вдовина Л. И., Глотова Ю. К.

Ранее нами было сообщено о синтезе сурьмяносодержащих полимеров путем разложения цинком диазотированных производных ароматических ди- иmonoаминов и треххлористой сурьмы [1]. Эти полимеры имеют низкие потери в весе при их нагревании на воздухе, что, очевидно, обусловлено легкостью образования более стабильных вторичных структур, содержащих кислород.

С целью расширения синтетических возможностей получения таких полимеров нам представлялось интересным использовать модельную реакцию Вюрца по получению трифенилсурьмы с высоким выходом (до 90%) обработкой треххлористой сурьмы и хлористого арила в бензоле или толуоле избытком натрия [2].

В случае использования дихлорбензола следовало предполагать образование сурьмяносодержащего полиарилена трехмерного строения по схеме



Синтез полимеров осуществляли в среде ксиола в атмосфере аргона. Исходные дихлорбензол и треххлористую сурьму использовали в эквивалентных соотношениях. В результате проведенных экспериментов получены аморфные, светло-коричневые, нерастворимые порошки с выходами до 60% и содержанием в них сурьмы до 45%.

Исследование масс-спектров полимеров показало, что наибольшую интенсивность в спектре их продуктов разложения имеют пики с массовыми числами 196 и 270, что может соответствовать фрагментам ArSb и Ar_2Sb и подтверждать наличие в полимерах связей $\text{Sb}-\text{Ar}$.

Сравнение ИК-спектров полимеров и трифенилстибина подтверждает это предположение; в обоих случаях имеются сильные (450–455), средние (1065) и слабые (655 см^{-1}) полосы поглощения, характерные для связи $\text{Sb}-\text{Ar}$ [3].

С целью синтеза растворимых сурьмяносодержащих полимеров в качестве исходных соединений кроме дихлорбензола использовали хлорбензол (как блокирующий агент одного из положений растущей цепи) в мольных соотношениях 1 : 1, 1 : 2, 1 : 2,5, 1 : 3 и 1 : 4 соответственно. В результате выход растворимых в ксиоле фракций составлял 10–30%.

ММ растворимых полимеров, определенные методом неустановившихся седиментационных равновесий в ксиоле, достаточно высоки (до 140 000). При этом, как и следовало ожидать исходя из приведенной выше схемы реакции, с увеличением содержания в исходной смеси монофункционального хлорбензола ММ заметно падали (например, если при равномольном соотношении дихлорбензол : хлорбензол $M=130\,000$, то уже при двукратном мольном избытке последнего $M=13\,000$).

Низкие значения приведенной вязкости полученных полимеров ($\eta_{sp}=0,033\text{--}0,034 \text{ дL/g}$) подтверждают разветвленный характер образующихся макромолекул.

Исследование термомеханических характеристик образцов показало, что при $190\text{--}250^\circ$ наблюдаются небольшие деформации (до 20–30%), которые далее не изменяются вплоть до $600\text{--}700^\circ$.

В результате термообработки сурьмяносодержащих полимеров при 240° в атмосфере воздуха в течение 4 ч они теряют в весе лишь 8–10%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеев В. А., Вдовина Л. И., Глотова Ю. К. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 5, с. 374.
2. Методы элементоорганической химии / Под ред. Несмиянова А. Н. М.: Наука, 1976, с. 43.
3. Родионов А. Н. Успехи химии, 1973, т. 42, № 12, с. 2152.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмиянова
АН СССР

Поступила в редакцию
5.XII.1982

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРОВ, ВЫЯВЛЯЕМЫЕ МЕТОДОМ СОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ

*Ивлевова М. М., Коновалова Л. Я., Негодяева Г. С.,
Сокира А. Н., Авророва Л. В., Волохина А. В.,
Папков С. П.*

В целях выяснения структурных особенностей полимеров и изделий из них нередко проводятся исследования сорбции паров воды. Пары воды являются активным сорбатом по отношению ко многим полимерным материалам и особенно к полиамидным и целлюлозным. Центрами сорбции служат амидные и гидроксильные группы, свободные или образующие внутри- и межмолекулярные водородные связи [1–3]. Благодаря этому величина сорбции паров воды может являться определенной мерой межмолекулярного взаимодействия в таких полимерах. Сведения о межмолекулярных взаимодействиях и их изменениях помогают распознавать особенности структуры полимеров. Кроме того, сорбция паров воды зависит от фазового состояния полимера. Поглощение паров воды происходит, как правило, в аморфных областях и на дефектных местах полимерных кристаллитов. Вследствие этого сорбция паров воды может служить в известной степени мерой упорядоченности аморфных областей и показателем кристалличности полимера.

Непосредственно в процессе сорбции паров воды в полимерных материалах могут происходить некоторые структурные изменения. В зависимости от природы полимера и его температуры стекловация наблюдаются различные структурные изменения в присутствии паров воды. В одних случаях может возрастать структурная упорядоченность и повышаться кристалличность, а в других происходит разупорядочение структуры [4, 5]. Установление этих фактов способствует также выяснению структуры полимеров. Аналогично парам воды и даже более энергично может воздействовать на структуру полимера сама вода.

Данная работа посвящена результатам изучения структурных особенностей полимеров, различающихся способностью кристаллизоваться, методом сорбции паров воды.

В качестве кристаллизующихся образцов выбрали в соответствии с рентгенографическими данными волокна из поли-*n*-бензамида (ПБА) и поли-*n*-фенилентерофталамида (ПФТА), а в качестве аморфных — волокна из полиамидбензимидазола (ПАБИ). Все волокна предварительно подвергали термообработке выше их температур стеклования.

Изотермы сорбции паров воды получали на сорбционной вакуумной установке с весами Мак-Бена при 20°. Точность измерения величин сорбции составляет ±0,05 вес. %, а давления — ±5 Па. Перед началом измерения образцы вакуумировали при обычной температуре в течение 40–60 ч до постоянного веса и остаточного давления 1·10⁻² Па.

Сорбцию паров воды изучали на исходных волокнах и волокнах, обработанных водой. Обработку осуществляли, погружая волокна в дистиллированную воду на 2 недели при комнатной температуре. После этого их высушивали на воздухе до кондиционного состояния и вновь вакуумировали.