

Из приведенных данных следует, что прочность нерасщепленных участков при увеличении λ пленок повышается в отличие от прочности исходных ориентированных пленок, способных к самопроизвольной фибрillизации.

Таким образом, в процессе ориентационного вытягивания ПП пленок снижение ориентации и прочности происходит вследствие самопроизвольной фибрillизации, которая приводит к образованию неориентированных областей, расположенных на границах расщепленных участков, в то время как прочность нерасщепленных участков пленки возрастает с увеличением степени вытяжки. Полученные данные могут быть использованы при получении полипропиленовых пленок с заданными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зверев М. П., Половихина Л. А., Чернова И. Д. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 9, с. 719.
2. Мартынова Л. А., Селихова В. И., Зубов Ю. А., Зверев М. П. Химич. волокна, 1980, № 1, с. 8.
3. Quynn R. G., Riley J. L., Yonng D. A., Noether H. D. J. Appl. Polymer Sci., 1959, v. 2, № 5, p. 166.
4. Samuels R. J. Makromolek. Chem., 1981, B. 182, № 4, S. 241.
5. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976, с. 212.
6. Зверев М. П., Костина Т. Ф., Половихина Л. А. Химич. волокна, 1965, № 4, с. 2.

Научно-производственное объединение
«Химволокно»

Поступила в редакцию
22.IV.1982

УДК 541.64:547.243.2

СИНТЕЗ СУРЬЯНОСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОМЕРОВ

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

В настоящее время описаны препаративные методы синтеза полиариленов путем разложения бисдиазониевых солей ароматических диазосоединений [1–6]. Известно также несколько работ, посвященных синтезу полиариленов, содержащих в составе макромолекул атомы переходных металлов [7–9].

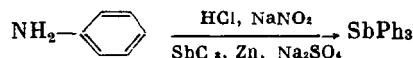
Интерес к металлсодержащим полиариленам обусловлен прежде всего попытками получения материалов с интересными каталитическими и электрофизическими свойствами; в некоторых случаях удается также получить полимеры с высокой термической устойчивостью [9].

Известно, что ароматические производные сурьмы находят применение в качестве добавок для замедления горения полимеров [10].

В этой связи нам казалось целесообразным применить для синтеза металлосодержащих высокомолекулярных соединений диазометод Несмейянова [11, 12], используя разложение бисдиазониевых солей ароматических аминов и хлоридов металлов. Очевидно, что для получения таких полимеров весьма важен выбор модельных реакций, в которых образование соответствующих металлорганических соединений наблюдается с большой избирательностью и высокими выходами.

Поэтому в качестве модельной реакции мы считали возможным использовать диазотирование солянокислого анилина в присутствии треххлористой сурьмы и нитрита натрия в среде этилацетата с дальнейшим разложением реакционной массы цинком; в этой реакции образование три-

фенилстибина (единственного продукта) происходит с высоким выходом [13]



Соединений PhSbCl_2 , Ph_2SbCl и Ph_3SbCl_2 в условиях, выбранных авторами [13], не образуется.

Получение сурьмяносодержащих олигомеров осуществляли в условиях, оптимальных для модельной реакции [13], в инертной атмосфере. Исходные диамины и треххлористую сурьму брали в эквивалентных соотношениях. Полученные полимеры очищали от непрореагировавших цинка и треххлористой сурьмы последовательной обработкой их 5 н. раствором соляной кислоты и 20%-ным раствором аммиака. Затем промывали водой до нейтральной реакции и высушивали. Полученные соединения экстрагировали ДМФ: нерастворимые фракции отделяли фильтрованием, а фракции, растворимые ДМФ, высаживали в десятикратное количество воды.

В результате проведенных экспериментов были получены аморфные порошки коричневого цвета, содержащие до 38% сурьмы, при этом выходы продуктов реакции достигали 85%. Следует отметить, что если при использовании *m*-фенилендиамина получены в основном нерастворимые олигомеры, то введение в макроцепь метиленовых звеньев между фенильными кольцами уже способствует образованию 20% фракции, растворимой в ДМФ.

При этом продукты реакции содержат в своем составе весьма незначительные количества азота и хлора (1–3%), а в ИК-спектрах соединений не наблюдается полос поглощения, характерных для валентных колебаний связи $\text{N}=\text{N}$ (2250 – 2260 cm^{-1}).

Исследование масс-спектров образцов показало, что их разложение сопровождается образованием фрагментов с массовыми числами 352, 273, 198, что, вероятно, соответствует фрагментам SbPh_3 , SbPh_2^+ , SbPh^{++} .

С целью синтеза растворимых полимеров нам казалось целесообразным осуществить совместное разложение диазотированных производных ди- иmonoаминов с SbCl_3 . При этом, меняя соотношения исходных ди- и monoаминов, мы преследовали цель найти оптимальные условия получения растворимых полимеров. В качестве monoамина использовали анилин. В результате проведенных экспериментов было показано, что с увеличением в исходной смеси концентрации анилина (были использованы соотношения диамина к monoамину 1 : 1; 1 : 2; 1 : 3) выход растворимых фракций заметно растет и в случае соотношения *m*-фенилендиамин : анилин = 1 : 3 достигает 55%, при этом содержание сурьмы в образцах колеблется от 10 до 25%. Молекулярные массы полимеров, растворимых в этилацетате, равны 600–2300 (определены методом эбуллиоскопии в бензоле).

Следует отметить, что в опытах с 4,4'-диаминодифенилметаном и анилином уже при их эквимольных соотношениях наблюдается образование до 50% растворимых продуктов.

Масс-спектры синтезированных полимеров идентичны масс-спектрам сурьмяносодержащих полиариленов на основе диаминов.

Следует предположить, что совместное разложение диазотированных mono- и диаминов в присутствии SbCl_3 под действием цинка способствует образованию растворимых сурьмяносодержащих олигомеров. При этом ароматический monoамин выступает в качестве обрывателя растущей цепи, препятствуя образованию разветвленных и спицовых полимеров.

Полученные сурьмяносодержащие олигомеры обладают высокой термоокислительной устойчивостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Парини В. П. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1958, № 1, с. 122.
2. Берлин А. А., Парини В. П. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1959, № 9, с. 1674.
3. Berlin A. A., Liogon'kii B. I. J. Polymer Sci. A, 1961, v. 55, № 162, p. 675.
4. Berlin A. A. J. Polymer Sci. A, 1961, v. 55, № 162, p. 621.
5. Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 2, с. 256.
6. Берлин А. А., Лиогонький Б. И. Высокомолек. соед., 1960, т. 2, № 5, с. 689.
7. Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С., Леонова Е. В., Тепляков М. М. А. с. 852892 (СССР).—Printed in Chem. Abstrs, 1981, v. 95, № 24, 204912 v.
8. Сергеев В. А., Вдовина Л. И. В кн.: Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы (матер. симп.). Новосибирск, 1980, ч. 1, с. 159.
9. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Пискунева Е. М., Коган А. С. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 5, с. 340.
10. Martin F. J., Price K. K. J. Appl. Polymer Sci., 1968, v. 12, № 1, p. 143.
11. Несмеянов А. Н., Кочетков К. А. Ж. общ. химии, 1936, т. 144, № 6, с. 192.
12. Методы элементоорганической химии (сульфур, висмут). Под ред. Несмеянова А. Н. М.: Наука, 1976, с. 113.
13. Несмеянов А. Н., Гипп Н. К., Макарова Л. Г., Мозгова К. К. Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1953, № 2, с. 298.

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

Поступила в редакцию
28.IV.1982

УДК 541.64:537

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОРОНОЭЛЕКТРЕТОВ В ПЕРЕМЕННОМ ПОЛЕ

Гуль В. Е., Маркин В. Н., Ананьев В. В.,
Баблюк Е. Б., Попов О. Н., Изотова Л. Т.

Настоящая работа посвящена изучению электретного состояния в полимерах при перемещении их в плазме коронного разряда переменного тока, а также способам определения перехода полимерного материала из исходного состояния в электрет при увеличении коронирующего напряжения.

Коронный разряд создавали между электродами, одним из которых являлся врашающийся металлический вал, покрытый слоем политетрафторэтилена толщиной 2 мм, вторым электродом служил металлический нож, направленный вдоль вала. Расстояние между ножом и валом варьировали от 0,5 до 5 мм. Напряжение на электродах меняли в пределах 0–25 кВ и контролировали статическим киловольтметром типа С-96. Создаваемые электреты имели вид пленок, которые перемещали таким образом, чтобы они проходили между электродами и огибали врашающийся вал.

Объектами исследования служили: двухосноориентированная пленка ПЭТФ толщиной 20 мкм, пленка ПЭ толщиной 30 и 60 мкм, пленка ПВХ толщиной 200 мкм.

Возникающее электретное состояние в пленочных материалах оценивали величиной электростатического поля E_s на поверхности пленки, обращенной к ножевому электроду, с помощью измерителя напряженности электростатического поля ИНЭП-1.