

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том II

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1960

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА
И ПОЛИОРГАНОЭТОКСИСИЛОКСАНОВ

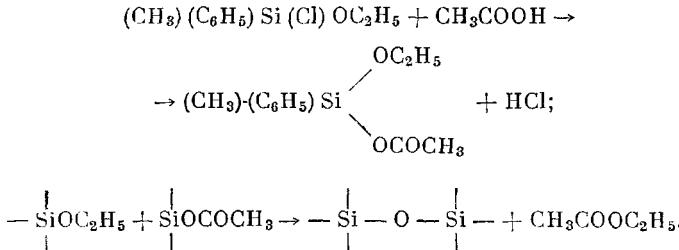
*К. А. Андрианов, О. И. Грибанова, А. Г. Прелкова,
Н. Н. Соколов, Сунь Шу-мэн*

Свойства полиорганосилоксанов в значительной мере обусловлены характером силоксанной связи и органическими радикалами у атома кремния [1]. Высокая степень ионизации силоксанных связей ослабляет внешние силовые поля углеводородных радикалов, экранируя эти радикалы от воздействия кислорода воздуха. Отсюда вытекает повышенная стойкость полиорганосилоксанов к термическому окислению сравнительно с органическими полимерами. С другой стороны, блокировка полярной связи Si — O органическими радикалами, как правило неполярными, большая свобода вращения радикалов у атома кремния и малая плотность энергии когезии вызывают пониженную механическую прочность и пониженную адгезию полиорганосилоксанов. Поэтому для придания большей механической прочности и адгезии полиорганосилоксановые смолы и лаки обычно модифицируют полярными органическими полимерами.

Нами изучена модификация полиметилфенилсилоксанов полиэтилентерефталатом. При этом происходит образование смешанных привитых блок-сополимеров в результате поликонденсации функциональных групп — OH полиэтилентерефталата и OC₂H₅ полиметилфенилэтокси-силоксанов. Исходными компонентами для получения полиметилфенилсилоксанов служили метилфенилэтоксихлорсилан и фенилтриэтокси-силан, которые брали в молярном отношении 1 : 0,5. В смесь указанных соединений вводили 1 моль ледяной уксусной кислоты и отгоняли образующиеся хлористый водород и уксусноэтиловый эфир. Таким образом, получение низкомолекулярных органосилоксанов происходило без обычного гидролиза водой.

Данные табл. 1 показывают, что уксусноэтиловый эфир отгоняется в количестве, приблизительно равном рассчитанному на введенную в реакцию уксусную кислоту. Содержание групп OC₂H₅, остающихся в полиорганоэтоксисилоксанах, равно в среднем 22,5%.

Исходя из экспериментальных данных, можно полагать, что реакция идет следующим образом:



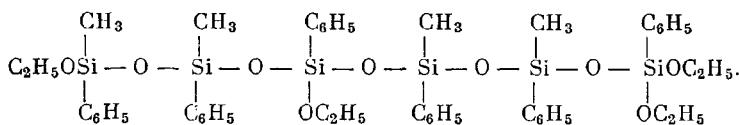
Учитывая молярный состав взятых реагентов и принимая, что написанная выше реакция гетерофункциональной поликонденсации завершается полностью, получим молекулярный вес одного звена 256, количество непрореагировавших этоксильных групп 67,5 (1,5 моля) или 26,4 %. Среднее количество экспериментально найденных групп OC_2H_5 равно 22,50 %. Молекулярный вес полученных полиорганоэтоксисилоксанов колеблется в пределах 600—800.

Таблица 1
Результаты опытов получения полиорганоэтоксисилоксанов

| Количество, моли | | Получено уксусноэтилового эфира, % от теории ¹ | Найдено этоксильных групп в полимере, % |
|-------------------------------|----------------------|---|---|
| метилфе-нилхлор-этоксиси-ланы | фенилтриэтоксисилана | | |
| 1 | 0,5 | 94,0 | 20,90 |
| 1 | 0,5 | 101,1 | 21,80 |
| 1 | 0,5 | 93,4 | 23,24 |
| 1 | 0,5 | 100,3 | 21,62 |
| 1 | 0,5 | 96,9 | 23,68 |
| 1 | 0,5 | 94,7 | 22,15 |
| 1 | 0,5 | 100,7 | 23,53 |
| 1 | 0,5 | 91,9 | 22,86 |

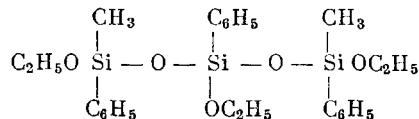
¹ Уксусноэтиловый эфир в некоторых опытах содержал примеси этилового спирта, образующегося в процессе реакции за счет влаги, и уксусной кислоты.

Эти данные приводят к заключению, что уменьшение количества этоксильных групп против расчетного связано с частичным гидролизом этих групп следами воды в уксусной кислоте; наличие хлористого водорода облегчает этот процесс. Возможно образование молекул



имеющих 18,9 % группы OC_2O_5 и молекулярный вес 950.

Снижение содержания этоксильных групп возможно и за счет образования соединений типа

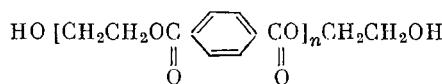


с молекулярным весом, равным 556, и содержанием этоксигрупп 24,3 %.

Таким образом, строение образующихся полиорганоэтоксисилоксанов можно представить в виде линейных полифункциональных соединений, содержащих в качестве функциональных групп этоксильные группы как на концах цепей молекул, так и в виде обрамления главной цепи молекулы.

Такие полимерные продукты способны вступать в реакции с различными органическими соединениями. В данной работе была изучена поликонденсация полиорганоэтоксисилоксанов с полиэфирами, содержащими на концах цепи OH -группы. В качестве такого полиэфира был взят про-

дукт поликонденсации метилового эфира терефталевой кислоты с многоатомными спиртами, полученный по методике, описанной ранее [2]. Полиэфир имел структуру



со степенью полимеризации $n = 2$, содержанием OH-групп 7—9% (вычислено 7,6%) и молекулярным весом 450—510 (вычислено 446).

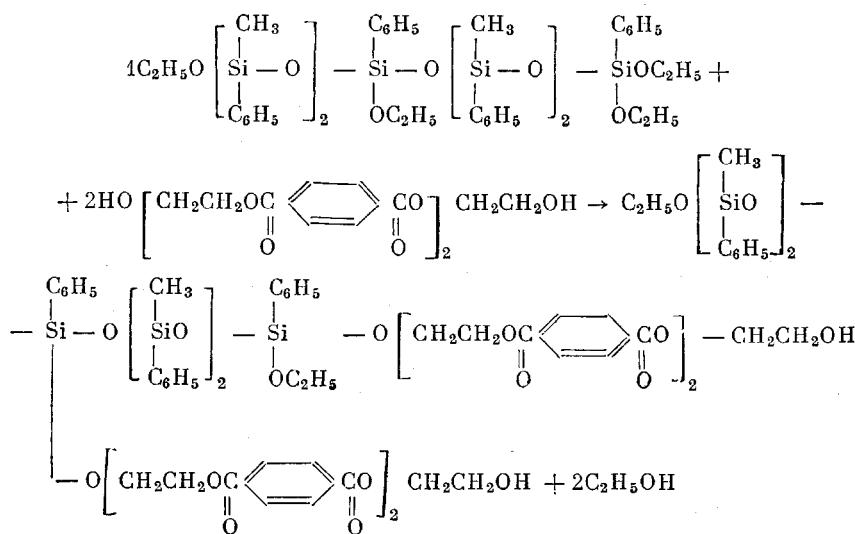
При исследовании реакции указанных выше полиорганоэтоксисилоксанов с полиэфиром в эквимолекулярном соотношении между этоксигруппами и гидроксильными группами было найдено, что при 130° начинает выделяться этиловый спирт, и реакция заканчивается при 190°. В результате реакции выделяется 80—86% от расчетного количества этилового спирта (табл. 2).

Опыты, приведенные в табл. 2, выполнены с полиорганоэтоксисилоксаном, содержащим 22% OC_2H_5 -групп, и полиэтилентерефталатом

с 8% OH-групп; вычисленное количество спирта равно 21,7 г.

Проведение процесса до полного выделения спирта приводит к структурированию полимера.

Экспериментальные данные показывают, что реакция между полиэфиром и полиорганоэтоксисилоксантами протекает по схеме:



Исследование свойств полученного смешанного привитого блок-сополимера показало его высокие механические, тепловые и диэлектрические свойства. Механические свойства характеризованы прочностью на истирание — количеством двойных ходов шарика с грузом 750 г по лаковой пленке на подложке, помещенной в реверсивном приборе; момент истирания пленки отмечался замыканием тока. Пленка полиорганосилоксан-терефталатного лака по механической прочности (табл. 3) ниже полиэтилен-терефталатной, но значительно выше полиорганосилоксанной. Термо-

Таблица 2

Количество этилового спирта, полученного при поликонденсации полиорганоэтоксисилоксанов (A) и полиэтилентерефталата (B)

| Количество, г | | Получено спирта | |
|---------------|-----|-----------------|-------------|
| A | B | г | % от теории |
| 100 | 100 | 18,1 | 85,3 |
| 100 | 100 | 17,1 | 80,7 |
| 100 | 100 | 17,4 | 82,2 |

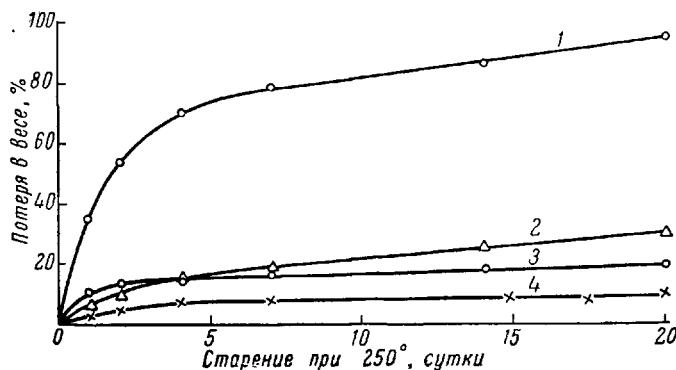
эластичность при 250° также достаточно высока (характеризована временем старения при 250° до появления трещин на пленке при изгибе вокруг стержня диаметром 3 м.м.). Во всех испытаниях начальная толщина пленки была $0,05 \pm 0,005$ м.м.

Таблица 3

Результаты испытаний лаковых пленок на механические свойства

| Лак | Синтез, № | Прочность на изтирание, число двойных ходов | Термоэластичность при 250° , часы |
|---------------------------------|-----------|---|--|
| Полиорганосилоксантерефталатный | 1 | 103 | 480—576 |
| | 2 | 77 | 440—480 |
| | 3 | 151 | 384—408 |
| | 4 | 242 | 440—480 |
| | 5 | 258 | 440—480 |
| Полиэтилентерефталатный | В среднем | 800—1200 | 96—120 |
| Полиорганосилоксанный | То же | 3—4 | 600—800 |

Потеря веса синтезированного полимера в процессе старения при 250° представлена на рисунке (кривая 2). Эта потеря значительно ниже, чем у полиэтилентерефталата (кривая 1), и приближается по величине к потере веса полиорганосилоксанных пленок (кривые 3 и 4).



1 — полиэтилентерефталат; 2 — полиметилфенилтерефталатный смешанный полимер; 3 — полиметилфенилсиликсан, модифицированный алкидами; 4 — полиметилфенилсиликсан

Диэлектрические свойства полиорганосилоксантерефталатных пленок (в виде пленок на алюминиевых пластинках) весьма высоки, а именно:

Удельное объемное сопротивление при 20° $2,1 \cdot 10^{14}$ — $5,6 \cdot 10^{15}$ ом·см
 То же при 250° $1,8 \cdot 10^{12}$ — $9,8 \cdot 10^{12}$ » »
 » » после действия влаги $8,1 \cdot 10^{13}$ — $7,9 \cdot 10^{14}$ » »

Пробивное напряжение при 120° 120—140 кв/мм
 То же при 250° 45—64 » »
 » » после 24 час. действия влаги 89—112 » »

Выводы

1. Изучена реакция поликонденсации полиэтилентерефталата с полиметилфенилэтоксисиликксанами; найдено, что она приводит к получению полимера с достаточно высокими механическими и диэлектрическими свойствами.

2. Изучена термостабильность полученного полимера и показано, что он обладает высокой теплостойкостью.

Всесоюзный электротехнический
институт

Поступила в редакцию
28 XII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. E. L. Warrick, M. J. Hunter, A. J. Barry, Industr. and Engng Chem., 44, 2196, 1952.
2. К. А. А н д�ианов, Г. Е. Г олу бков, О. И. Г рибанова, И. Н. К равцева, А. Г. Пр елкова, М. С. Р окицкая, Новые механически прочные полиэфиры для эмальпроводов, ЦБТИ, М., 1959.

INVESTIGATION OF THE POLYCONDENSATION OF POLYETHYLENETEREPHTHALATE AND POLYORGANOETHOXYSILOXANES

*K. A. Andrianov, O. I. Gribanova, A. G. Prelkova,
N. N. Sokolov, Sun Chu-men*

S u m m a r y

The polycondensation of polyethyleneterephthalate and polymethylphenylethoxy-siloxanes has been investigated. It has been found that this reaction leads to polymers with satisfactory mechanical and dielectric properties. A study of the thermal stability of the polymer showed it to be at a high level.