

нельзя рассматривать как инертный разбавитель: связь С—Н у третичных атомов углерода является обычно значительно более слабой, чем у вторичных атомов, т. е. k_2 для полистирола больше k_2 для полиэтилена. По-видимому, уменьшение критической концентрации антиоксиданта в ПЭВД под влиянием полистирола, а также большую инертность полистирола по отношению к молекулярному кислороду можно объяснить только меньшей вероятностью вырожденного разветвления цепи δ при распаде гидроперекиси полистирола по сравнению с δ для ПЭВД.

Выводы

1. Изучено влияние полистирола на окисление полиэтилена высокого давления в присутствии антиоксидантов 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенола) и 2,4,6-три-трет.бутилфенола.

2. Показано, что добавление полистирола уменьшает вероятность вырожденного разветвления цепи.

Институт химии и химической технологии
АН ЛитССР
Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
20 X 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.
2. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Высокомолек. соед., 4, 1228, 1962.
3. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Докл. АН СССР, 151, 148, 1963.

УДК 541.64:678.84

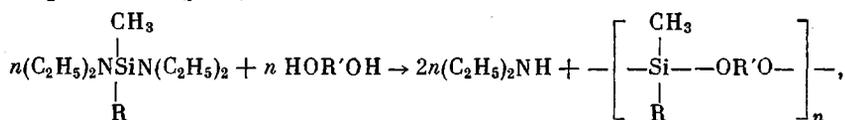
О РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ бис-(ДИЭТИЛАМИНО)-ПРОИЗВОДНЫХ СИЛАНОВ С ДВУХАТОМНЫМИ ФЕНОЛАМИ

*К. А. Андрианов, Т. К. Джашиашвили, В. В. Астахин,
Г. Н. Шумакова*

Кремнийорганические полимеры, содержащие силоксифенильные группировки в основной цепи молекул, представляют как теоретический, так и значительный практический интерес [1—3]. Реакции синтеза таких полимеров изучали на примерах взаимодействия различных ароматических диолов с алкил(арил)этокси- и феноксисиланами [1, 3, 4], кремнийорганическими олигомерами, содержащими бутоксильные группы [5, 6], и бис-(анилино)дифенилсиланом [1].

В данной работе изучена реакция бис-(диэтиламино)производных диалкил- и алкиларилсиланов с двухатомными фенолами с целью получения полимеров, содержащих оксифенильные группы.

Установлено, что при нагревании бис-(диэтиламино)производных диметил- и метилфенилсиланов с гидрохиноном или 2,2-ди-(4-оксифенил)пропаном, взятых в мольном соотношении 1 : 1, протекает реакция гетерофункциональной поликонденсации с выделением диэтиламина и образованием полимеров по следующей схеме:



где R = CH₃, C₆H₅ и R' = C₆H₄, C₆H₄C(CH₃)₂C₆H₄.

Исследование поликонденсации указанных соединений показало, что имеется определенная зависимость между нарастанием вязкости продукта поликонденсации и количеством выделяющегося в ходе реакции диэтилами-

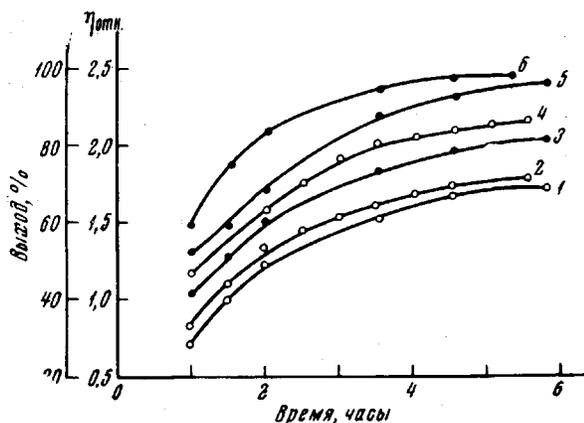


Рис. 1. Изменение относительной вязкости 10%-ного раствора полимера в толуоле (3, 5, 6) и выхода диэтиламина (1, 2, 4) в процессе поликонденсации: 1, 3 — бис-(диэтиламино)диметилсилана с гидрохиноном; 2, 5 — бис-(диэтиламино)диметилсилана с 2,2-ди-(4-оксифенил)пропаном; 4, 6 — бис-(диэтиламино)метилфенилсилана с 2,2-ди-(4-оксифенил)пропаном.

на (рис. 1). Наблюдение за ходом реакции поликонденсации бис-(диэтиламино)диметилсилана с гидрохиноном или 2,2-ди-(4-оксифенил)пропаном по изменению относительной вязкости образующегося полимера и выделению диэтиламина во времени показало, что вязкость продукта поликонденсации возрастает в соответствии с увеличением количества выделяющегося диэтиламина (рис. 1, кривые 1, 2, 3, 5).

Экспериментальные данные показали, что при замене одного метильного радикала на фенильный, т. е. при поликонденсации бис-(диэтиламино)метилфенилсилана с гидрохиноном или 2,2-ди-(4-оксифенил)пропаном общая картина реакции не меняется. Так, при поликонденсации бис-(диэтиламино)метилфенилсилана с 2,2-ди-(4-оксифенил)пропаном вязкость продукта также увеличивается вместе с увеличением количества выделяющегося диэтиламина, достигающего 85% (рис. 1, кривые 4, 6). Завершенность реакции бис-(диэтиламино)метилфенилсилана с гидрохиноном по количеству выделяющегося диэтиламина составляет 84%.

Вышеприведенные данные свидетельствуют о протекании реакции поликонденсации, которая в конечном счете и приводит к образованию полиарилсилоксана.

С увеличением вязкости реакционной смеси поликонденсация замедляется и достигается постоянная вязкость раствора полимера.

Свойства полученных полимеров приведены в таблице.

Термическую стабильность синтезированных полимеров оценивали

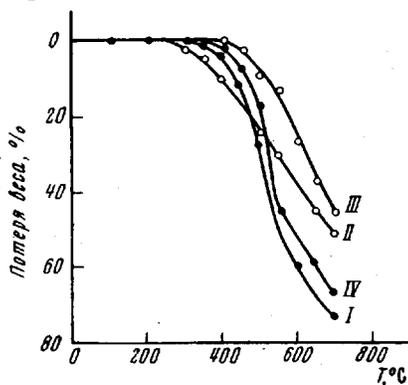


Рис. 2. Термогравиметрические кривые полимеров I—IV (таблица)

Свойства полученных полимеров

Поли- мер	Формула структурного звена полимера	Внешний вид	Растворитель	$\eta_{\text{уд}}$ (1%-ного раствора)	T, °C	Выход, %
I		Твердый, хрупкий, темно-ко- ричневого цвета	Диметил- форма- мид, толуол, бензол	0,09	90	96,4
II		Твердый, хрупкий, янтарного цвета	То же	0,07	45	97
III		То же	»	0,23	95	98
IV		»	»	0,17	58	98,5

* Вязкость определяли в капиллярном вискозиметре Пинкевича с диаметром капилляра 0,6 мм.

термогравиметрическим методом* при скорости нагревания образца 5,28 град/мин (рис. 2). Полученные данные показывают, что полимеры III и IV обладают лучшей термической стабильностью, чем полимеры I и II. Так, потеря в весе полимера I при 400° составляет 10% и при 500° — 22%, в то время как полимер III при 400° не изменяет своего веса и при 500° теряет лишь 7%.

Полученные полимеры могут представлять интерес в качестве связующих для получения термостойких электроизоляционных материалов.

Экспериментальная часть

Синтез *бис*-(диэтиламино) производных силанов. Исходные *бис*-(диэтиламино) производные диметил- и метилфенилсиланов получали действием диэтиламина на соответствующие органохлорсиланы в мольном соотношении 4:1. В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, мешалкой и капельной воронкой, загружали раствор диэтиламина (15%-ный избыток по сравнению с теоретическим количеством) в двойном, по объему, количестве петролейного эфира. Затем из капельной воронки при энергичном перемешивании прикапывали раствор соответствующего органохлорсилана также в двойном количестве петролейного эфира. При прибавлении раствора органохлорсилана реакционная смесь разогревалась и образовывалась белая соль солянокислого диэтиламина. По окончании приливания раствора хлорида перемешивание продолжали еще 1 час и реакционную смесь оставляли на ночь без перемешивания. Выпавший осадок солянокислого диэтиламина отфильтровывали, из фильтрата удаляли растворитель, а затем полученный продукт дважды перегоняли в вакууме. Константы полученных *бис*-(диэтиламино)диметилсиланов совпадали с литературными [7].

Из 19,12 г метилфенилдихлорсилана и 33,65 г диэтиламина получили 14,56 г (55% от теоретич.) *бис*-(диэтиламино)метилфенилсилана с т. кип. 140—141°/16 мм, d_4^{20} 0,9125, n_D^{20} 1,4950, M_{RD} 84,52, $M_{R\text{вмч}}$ 84,17.

Найдено, %: C 67,65; 67,71; H 10,69; 10,82; Si 10,28; 10,56; N 10,03; 10,10; M 257
Вычислено, %: C 68,11; H 10,69; Si 10,62; N 10,59; M 264,5

Поликонденсация *бис*-(диэтиламино) диметилсилана с гидрохиноном (полимер I). В четырехгорлую колбу, снабженную мешал-

* Исследование проведено Т. С. Бебчук.

кой, термометром, трубкой для отбора проб, прямым холодильником, соединенным с приемником для сбора конденсата, загружали 20,22 г бис-(диэтиламино)диметилсилана и 11,01 г гидрохинона (т. пл. 170°). Реакционную смесь нагревали при постоянном перемешивании и температуре 160—170° в течение 6 час., отгоняя выделившийся диэтиламин. В ходе реакции измеряли вязкость реакционной массы (10%-ный раствор в толуоле). После прекращения выделения диэтиламина, количество которого к концу реакции составляло 10,25 г (70% от теоретич. количества, n_D^{20} 1,3860), реакционную массу выдерживали при 250—260° и 1 мм до достижения постоянной вязкости (~ 2—3 часа). Получали 16,00 г полимера.

Найдено, %: С 57,60; 57,75; Н 6,04; 6,33; Si 16,91; 16,95; М 3800

(эбуллиоскопия в бензоле)

Вычислено, %: С 57,77; Н 6,07; Si 16,89

Последующие реакции проводили в аналогичном приборе в описанных выше условиях.

Поликонденсация бис-(диэтиламино)диметилсилана с 2,2-ди-(4-оксифенил)пропаном (полимер II). Из 20,22 г бис-(диэтиламино)диметилсилана и 22,81 г 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана (т. пл. 157°) получали 27,55 г полимера, при этом выделялось 10,52 г (72% от теоретич. количества) диэтиламина, n_D^{20} 1,3868.

Найдено, %: С 71,37; 71,69; Н 7,73; 7,80; Si 8,87; 9,22; М 345

(эбуллиоскопия в бензоле).

$C_{17}H_{20}SiO_2$. Вычислено, %: С 71,71; Н 7,10; Si 9,84.

Поликонденсация бис-(диэтиламино)метилфенилсилана с гидрохиноном (полимер III). Из 26,45 г бис-(диэтиламино)метилфенилсилана и 11,01 г гидрохинона получали 22,46 г продукта реакции.

В приемнике было собрано 12,32 г (84% от теоретич. количества) диэтиламина, n_D^{20} 1,3860.

Найдено, %: С 68,26; 28,35; Н 5,45; 5,70; Si 11,73; 11,83; М 503

(эбуллиоскопия в бензоле).

$C_{13}H_{12}SiO_2$. Вычислено, %: С 68,40; Н 5,26; Si 12,30.

Поликонденсация бис-(диэтиламино)метилфенилсилана с 2,2-ди-(4-оксифенил)пропаном (полимер IV). Из 26,45 г бис-(диэтиламино)метилфенилсилана и 22,81 г 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана получали 34,20 г полимера. Выход диэтиламина — 12,72 г (87% от теоретич. количества, n_D^{20} 1,3867).

Найдено, %: С 76,08; 76,37; Н 6,49; 6,52; Si 7,89; 7,96; М 6580

(эбуллиоскопия в бензоле).

$C_{22}H_{22}SiO_2$. Вычислено, %: С 76,24; Н 6,36; Si 8,11.

Выводы

1. Исследована реакция гетерофункциональной поликонденсации бис-(диэтиламино)производных диметил- и метилфенилсиланов с гидрохиноном и 2,2-ди-(4-оксифенил)пропаном и синтезированы кремнийорганические полимеры, содержащие оксифенильные группы в основной цепи молекул.

2. Изучены свойства полученных полимеров.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Грузинский политехнический институт

им. В. И. Ленина

Всесоюзный электротехнический институт

им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
23 X 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Curry, I. Byrd, J. Polymer Sci., 9, 295, 1965.
2. Англ. пат. 969856, РЖХим, 1966, 7С310П.
3. W. R. Dunnavant, J. Amer. Chem. Soc., Polymer Preprints, 6, 1121, 1965.
4. К. А. Андрианов, М. А. Голубенко, Пласт. массы, 1961, № 11, 21.

5. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Т. С. Башкеева, Пласт. массы, 1964, № 5, 18.
6. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, Т. С. Башкеева, М. М. Левицкий, Пласт. массы, 1964, № 5, 23.
7. F. A. Henglein, K. Lienhard, Makromolek. Chem., 32, 218, 1959.

УДК 678.01:53:678.675

СТАБИЛИЗАЦИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛИКАПРОАМИДА АНТИОКСИДАНТАМИ

*А. В. Ермолина, И. М. Абрамова, И. И. Левантовская,
В. М. Коварская*

В процессе переработки и эксплуатации полимерные материалы подвергаются комбинированному воздействию различных факторов: тепла, света, радиации, действию механических сил и химических реагентов. При этом осуществляются самые разнообразные физические и химические процессы, разрушающие исходный полимер и приводящие к потере его ценных физико-механических свойств. Обычно процессы старения сопровождаются как понижением молекулярного веса полимера в результате разрыва молекул или деполимеризации, так и структурированием.

Для сохранения исходных свойств полимерных материалов в настоящее время широко используются различного рода стабилизаторы [1, 2]. Так, используемые обычно в качестве антиоксидантов фенолы и ароматические амины, имеющие подвижные атомы водорода, тормозят окисление органических веществ, обрывая кинетические цепи. Одновременно в литературе имеются указания на значительное повышение стабильности физико-механических свойств при старении полимеров в присутствии ингибиторов [3]. В связи с этим представляло интерес исследовать влияние добавок, ингибирующих процессы деструкции полимеров, на их структуру.

В настоящей работе проведено исследование влияния одного из наиболее эффективных стабилизаторов для полиамидных материалов — фенил-β-нафтиламина (неозона Д) на структуру поликапроамида.

Стабилизатор в количестве от 0,5 до 5% вводили в раствор полимера в трикрезоле.

Исследование структуры проводили электронно-микроскопическим методом на пленках, приготовленных испарением растворителя на поверхности воды. Одновременно путем прессования порошкообразного полимера готовили образцы для рентгенографических и дилатометрических исследований.

Объекты исследования, приготовленные как в отсутствии, так и в присутствии стабилизатора, на статических установках подвергали термическому воздействию на воздухе и в вакууме. Сопоставляли между собой морфологические картины надмолекулярных структур поликапроамида с картинами этого же полимера в присутствии различных количеств стабилизатора при одинаковых условиях получения образцов.

Рис. 1, а воспроизводит типичную для данных условий структуру полиамида, формирующегося в виде сферолитов радиальной морфологии размером около 10 мк. На рисунке отчетливо видны отдельные крупные элементы и их агрегация в фибриллы, радиально расходящиеся из центра сферолита.

Введение в полимер 0,5% неозона Д заметно изменяет тонкую структуру сферолитов. При сохранении их среднего размера (около 10 мк) наблюдается уменьшение длины и поперечного размера элементов, составляющих фибриллы (рис. 1, б).