

триэтоксисилана водой или 0,5%-ным раствором HCl получены исходные этоксисиланы. б) 8 г А прибавили по каплям при перемешивании при 50° к 16 г 3%-ного раствора HCl, смесь перемешивали 3 раза при 50—60°, добавили 15 мл эфира, органический слой промыли до нейтральной реакции, просушали, отогнали эфир, остаток вакуумировали при 120—155°/3 мм в течение 5 час.; при этом на стеклах холодильника выделилось 0,0074 г ментола. Получили 5,69 г полимера VIII.

Найдено, %: С 62,96; Н 10,87; Si 11,36; М 1276.

Гидролиз β -ментоксиэтотоксисилана (Б). Аналогично при гидролизе 8 г Б в 16 г 3%-ного раствора HCl при 50—60° в течение 3 час. получено после вакуумирования 4,93 г полимера IX и 0,09 г ментола. Полимер переосажден из 10%-ного бензольного раствора и вакуумирован 8 час. при 100°/1 мм.

Найдено, %: С 58,95; 58,95; Н 9,65; 9,65; Si 11,86; 11,91; М 5120 (криоскопич.)

Гидролиз ClSi(CH₃)₂CH₂CH₂COOC₁₀H₁₉ (В). К 4,5 г NaHCO₃ в 50 мл эфира добавили каплю воды и при перемешивании прибавляли по каплям 4,38 г В, смесь перемешивали 1 час, осадок отфильтровывали, эфир отогнали, остаток вакуумировали при 70—80°/1 мм до постоянного веса. Получено 5,66 г дисилоксана (I), выход 71,10%.

Найдено, %: С 63,42; Н 10,40; Si 10,11. Аналогично получены полимер II—VII, X—XII (см. таблицу).

Выводы

Гидролизом ментоксиалкилхлор(алкокси) силанов и карбментоксихлорсиланов получены новые низкомолекулярные поли(ментоксиалкил)- и поли(карбментокси) силоксаны. Полученные полимеры характеризуются отрицательным оптическим вращением.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
24 VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Клабуновский, Л. Ф. Годунова, А. А. Баландин, Высокомолек. соед., 8, 441, 1966.
2. Нагата Акира, Иёда Даюн, Синхара Исао, J. Chem. Soc., Japan (ICS), 69, 1957, 166; РЖХим, 1967, 16ж435.
3. К. А. Андрианов, А. А. Мамедов, Л. М. Волкова, Е. И. Клабуновский, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1481.
4. К. А. Андрианов, А. А. Мамедов, Л. М. Волкова, Е. И. Клабуновский, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 356.
5. К. А. Андрианов, А. А. Мамедов, Л. М. Волкова, Н. А. Чумаевский, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 2151.

УДК 678.743:678.762

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА С БУТАДИЕН-АКРИЛОНИТРИЛЬНЫМИ КАУЧУКАМИ

А. Б. Айвазов, Х. Г. Миндияров, Ю. В. Зеленев,
Ю. Г. Оганесов, В. Г. Раевский

В последнее время часто создаются полимерные композиции, состоящие из полимеров, резко отличающихся по своим физическим свойствам. Возникающие при этом смеси могут быть гетерогенными и гомогенными. В гетерогенных смесях проявляются независимо друг от друга свойства отдельных компонентов, например для них характерны две температуры стеклования [1, 2]. В случае совместимых систем их свойства будут промежуточными по отношению к свойствам компонентов (проявляется одна температура стеклования) [1]. Термодинамическая совместимость определяется знаком изменения изобарно-изотермического потенциала ΔG [3].

Однако из-за невозможности определения этой величины приходится пользоваться другими критериями.

Целью настоящей работы является исследование совместимости двух полимерных смесей: поливинилхлорида (ПВХ) марки Л-5 и бутадиен-акрилонитрильного каучука (СКН-40). Несмотря на значительное количество работ, посвященных изучению этой системы, мнения разных авторов о совместимости указанных компонентов расходятся [4—9].

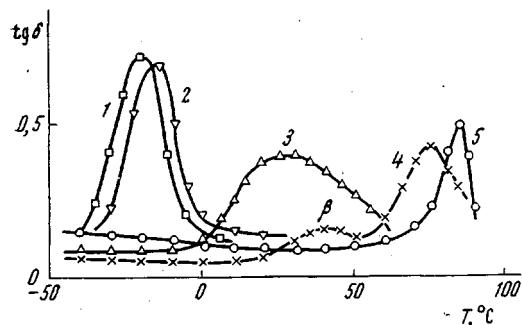


Рис. 1

Рис. 1. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ для смеси СКН-40 с ПВХ:
1 — чистый СКН-40; 2 — 80 вес.% СКН-40 и 20 вес.% ПВХ; 3 — 50 вес.% СКН-40 и 50 вес.% ПВХ; 4 — 20 вес.% СКН-40 и 80 вес.% ПВХ; 5 — чистый ПВХ, частота 0,05 Гц

Рис. 2. Зависимость T_c от концентрации ПВХ в смеси с СКН-40

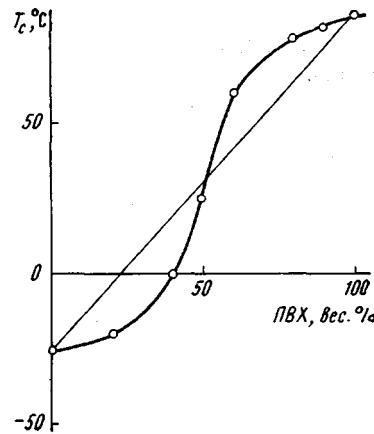


Рис. 2

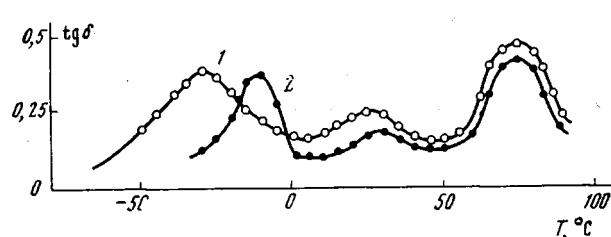


Рис. 3. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ для смеси ПВХ с бутадиен-акрилонитрильными каучуками СКН-18 (1) и СКН-26 (2) при соотношении компонентов 20 вес.% каучука и 80 вес.% ПВХ. Частота 0,05 Гц

Исследование проводили в интервале температур от -50 до 100° методом вынужденных нерезонансных колебаний на частотном релаксометре типа ДИП-65М и на ЯМР-спектрометре широких линий. Образцы готовили горячим вальцеванием при 150° с последующим прессованием при 160°.

На рис. 1 представлены температурные зависимости тангенса угла механических потерь для разных соотношений компонентов.

Каждая из кривых, относящихся к исходным компонентам, характеризуется наличием максимумов механических потерь, соответствующих процессам механического стеклования компонентов. Кривая 4, полученная при исследовании смеси полимеров в соотношении 20 вес.% СКН-40 и 80 вес.% ПВХ, характеризуется наличием двух четко выраженных максимумов $\text{tg } \delta$. Кривая, относящаяся к смеси компонентов в соотношении 50 : 50, имеет один широкий максимум, однако его вид указывает на то, что этот максимум является результатом наложения двух максимумов

$\text{tg}\delta$. Обращает на себя внимание тот факт, что температурное положение максимума механических потерь существенно зависит от соотношения компонентов в смеси.

На рис. 2 представлена зависимость температуры механического стеклования композиций от содержания ПВХ в весовых процентах. Эта зависимость существенно отличается от соответствующих кривых для гомогенных смесей полимеров, так как имеет *S*-образную форму.

На рис. 3 представлены зависимости $\text{tg}\delta$ для композиций с более

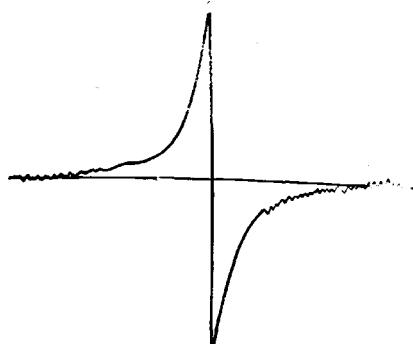


Рис. 4

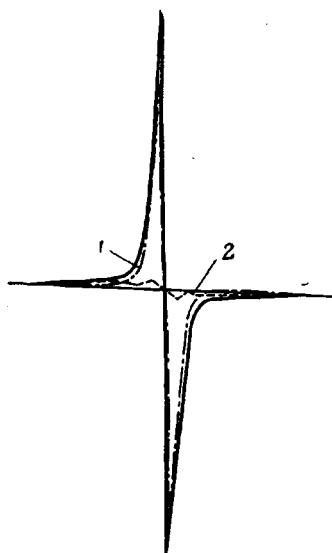


Рис. 5

Рис. 4. Спектр ЯМР смеси ПВХ с СКН-40

Рис. 5. Спектр ЯМР для механической смеси ПВХ с СКН-40:
1 — спектр каучука СКН-40, 2 — спектр ПВХ

слабым взаимодействием между компонентами, а именно, для смеси ПВХ с СКН-18 (кривая 1) и СКН-26 (кривая 2) при соотношении компонентов 20 вес. % каучука и 80 вес. % ПВХ. В этом случае наблюдается три максимума $\text{tg}\delta$. Крайние максимумы связаны с процессами механического стеклования каучука и пластика, соответственно, хотя их температурные положения в смеси сдвинуты относительно температурного положения главной области релаксации каждого компонента вследствие проявления межмолекулярного взаимодействия. Оказалось, что температурное положение промежуточного максимума зависит от полярности каучукового компонента.

С целью получения дополнительной информации о характере релаксационных процессов в исследуемых композициях были сняты спектры ЯМР на протонах в том же температурном интервале, что и в случае динамических механических измерений. При этом применялся спектрометр ЯМР широких линий конструкции ЦЛЯ (Москва) на частоте 16,3 МГц.

Спектры ЯМР исследованных образцов имеют своеобразную форму, отличную от спектров отдельных компонентов. На рис. 4 приведен спектр ЯМР композиции для равного весового соотношения компонентов (50:50) при комнатной температуре. Были сняты спектры ЯМР чистого ПВХ и чистого каучука СКН-40, взятых в количестве, равном половине веса образца композиции ПВХ + СКН-40 (50 : 50), а затем был снят спектр ЯМР механической смеси, полученной путем простого перемешивания этих полимеров (рис. 5).

В пределах погрешностей измерений для механической смеси выполняется аддитивность линий ЯМР ПВХ и каучука СКН-40. Резкое отличие спектров композиции с соотношением компонентов 50:50 и механической

смеси при таком же соотношении указывает на сильное взаимное влияние компонентов в композиции друг на друга.

Для смеси ПВХ с каучуком СКН-26 также были проведены аналогичные исследования. Однако в этом случае спектры ЯМР-композиции не очень сильно отличались от спектра соответствующей механической смеси, что также указывает на худшую совместимость этого эластомера с ПВХ.

Поскольку спектры ЯМР данных композиций имели сложную структуру, состоящую из более или менее четко выраженных широких и узких

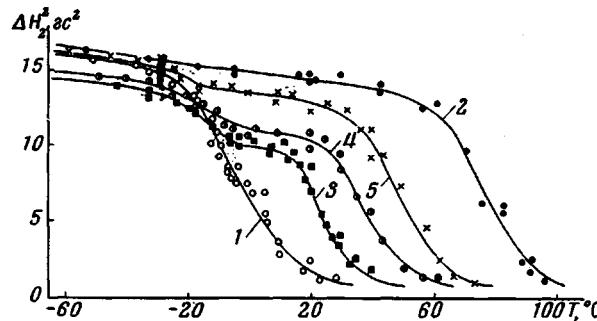


Рис. 6. Температурная зависимость ΔH_2^2 для смеси ПВХ с СКН-40 при различных соотношениях компонентов:

1 — чистый СКН-40; 2 — 100 вес.% ПВХ; 3 — 70 вес.% СКН-40 и 30 вес.% ПВХ; 4 — 50 вес.% СКН-40 и 50 вес.% ПВХ; 5 — 30 вес.% СКН-40 и 70 вес.% ПВХ

линий, для выявления областей ядерной магнитной релаксации в исследуемой системе нельзя было использовать изменение ширины линии ЯМР. Поэтому были вычислены вторые моменты линии поглощения и построены их температурные зависимости для композиции ПВХ и СКН-40 с разным соотношением компонентов (рис. 6).

Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что в зависимости от соотношения компонентов в композиции проявляются один или два перехода. Один переход наблюдается при содержании каучука более 70 вес.%, и два — при других соотношениях. Таким образом, в соответствии с полученными данными система ПВХ + СКН-40 является ограниченно совместимой с указанным пределом взаиморастворимости. Однако температурное положение областей переходов не совпадает с переходами для исходных компонентов и зависит от их соотношения в композиции. Это особенно характерно для высокотемпературного перехода.

Концентрационная зависимость высокотемпературного перехода имеет тот же вид, что и по данным исследования механических потерь. По-видимому, этот переход связан с процессами механического стеклования ПВХ, пластифицированного каучуком СКН-40. В чистом ПВХ в низкотемпературной области методом ЯМР широких линий не обнаруживается никаких переходов. Следовательно, низкотемпературный переход, который практически не изменяет своего положения, можно связать с подвижностью в микрообластях, включающих в себя в основном бутадиеновые группировки, нерастворимые в ПВХ, в отличие от микрообластей, состоящих в основном из акрилонитрильных группировок.

Выводы

Различными физическими методами в широком интервале температур исследованы области переходов в смесях поливинилхлорида с бутадиен-акрилонитрильным каучуком.

Показано, что смесь ПВХ с бутадиен-акрилонитрильными каучуками СКН-18, СКН-26 и СКН-40 является совместимой системой. При некоторых соотношениях компонентов, система имеет черты двухфазной и характеризуется двумя переходами. Высокотемпературный переход относится к ПВХ, пластифицированному СКН-40, а низкотемпературный, по-видимому, связан с процессами стеклования в микрообластях, состоящих из бутадиеновых групп бутадиен-акрилонитрильного каучука.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина
Московский институт тонкой
химической технологии
им. М. В. Ломоносова
Кироваканский государственный
институт полимерных kleев

Поступила в редакцию
23 X 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Schmieder, in R. Nitsche, K. A. Wolf, «Kunststoffe», Berlin, 1962, s. 200.
2. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, А. Б. Айвазов, Уч. записки МОПИ им. Н. К. Крупской, 147, 129, 1964.
3. Г. Л. Слонимский, Г. В. Струминский, Ж. физ. химии, 30, 2041, 1956.
4. В. С. Затеев, Каучук и резина, 1965, № 12, 15.
5. В. А. Былоев, В. А. Воскресенский, Изв. ВУЗов, Химия и химич. технология, 5, 474, 1962.
6. C. C. Lee, W. Rowatti, S. M. Scina, S. G. Bobalek, J. Appl. Polymer Sci., 9, 2047, 1965.
7. А. А. Берлин, А. Г. Кронман, Д. М. Яновский, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 1688, 1964.
8. А. Г. Кронман, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 8, 1703, 1966.
9. И. И. Перепечко, Л. И. Трепелкова, Л. А. Бодрова, Л. О. Бунина, Высокомолек. соед., Б10, 507, 1968.

УДК 541.64 : 678.746

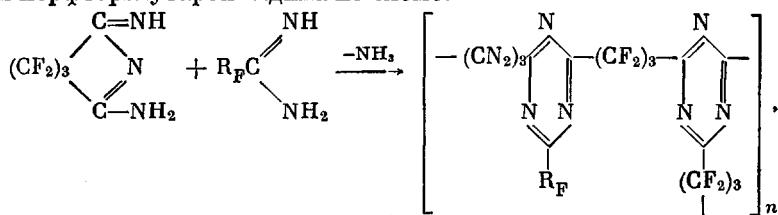
СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА НЕКОТОРЫХ ПЕРФТОРАЛКИЛЕНТРИАЗИНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

Г. Б. Федорова, И. М. Долгопольский

В соответствии с требованиями специальных областей современной техники и разработкой проблемы термостойких полимеров представляют интерес полимеры с карбо- и гетероциклическими звеньями в основной цепи, в частности полимеры триазинового ряда [1].

Известные фторуглеродные эластомеры стабильны длительное время при температурах порядка 300°. Задача повышения термостойкости фторполимеров, видимо, может быть решена введением в структуру полимера кольца 1,3,5-триазина. Такой системой являются перфторалкилентриазиновые полимеры, сочетающие высокую термостойкость (~400°), превышающую термостойкость фторуглеродных эластомеров на 100°, со стойкостью к действию сильных окислителей и радиации [2—5].

С целью выяснения влияния величины перфторалкильного заместителя на условия сополиконденсации и свойства перфторалкилентриазиновых полимеров нами получены полимеры на основе C₂—C₇-перфторалкиламидинов и перфторглутароимидина по схеме:



где R_F = CF₃, C₂F₅, C₃F₇, C₄F₉, C₆F₁₃.