

Основные физико-механические, термические и диэлектрические свойства полученных продуктов приведены в таблице.

Как видно из таблицы, с увеличением содержания хлора характеристическая вязкость продуктов понижается, однако продукты, содержащие менее 24% хлора, сохраняют достаточно высокую характеристическую вязкость. По мере увеличения содержания хлора также понижаются температуры плавления и термостабильность продуктов. Термостабильность хлорированных продуктов можно повысить введением в них таких стабилизаторов, как эпоксидные и оловоорганические соединения, а также карбонат кальция [5].

Что касается предела прочности при разрыве, то этот показатель у образцов, изготовленных методом полива из раствора, практически не зависит от содержания хлора, тогда как у образцов, изготовленных методом прессования, предел прочности при разрыве повышается по мере увеличения содержания хлора. Это, очевидно, связано со структурированием продуктов, что подтверждается уменьшением их растворимости.

Диэлектрическая проницаемость ϵ с изменением содержания хлора в продукте практически не изменяется, а тангенс угла диэлектрических потерь $\tg \delta$ у хлорированных продуктов ниже, чем у исходного поликарбоната. Продукты хлорирования обладают более низким удельным объемным электрическим сопротивлением ρ_v , и пробивное напряжение (за исключением продукта с 38%-ным содержанием хлора) у хлорированного поликарбоната ниже, чем у исходного.

Выводы

1. Показана возможность хлорирования поликарбоната на основе 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана и найдены оптимальные условия проведения процесса хлорирования без существенного изменения молекулярного веса исходного образца.

2. Установлено, что продукты хлорирования поликарбоната имеют более высокую механическую прочность, чем исходный поликарбонат.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
17 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. У. Уотерс, Химия свободных радикалов, Изд-во иностр. лит., 1948.
2. М. Томикава, Н. Кай, К. Уеда, Kobunshi Kagaku, 24, 266, 385, 1967; Chem. Abstrs, 68, 40263, 1968.
3. R. G. Dickinson, J. A. Laermakers, J. Amer. Chem. Soc., 54, 3852, 1932.
4. M. S. Kharasch, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 55, 2462, 1933.
5. Пат. США 3274156, 1966; РЖХим. 1C169, 1968.
6. W. J. Jackson, J. Caldwell, K. P. Perry, J. Appl. Polymer Sci., 12, 1713, 1968.

УДК 678.84

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ПОЛИАЛЮМОФЕНИЛСИЛОКСАНА

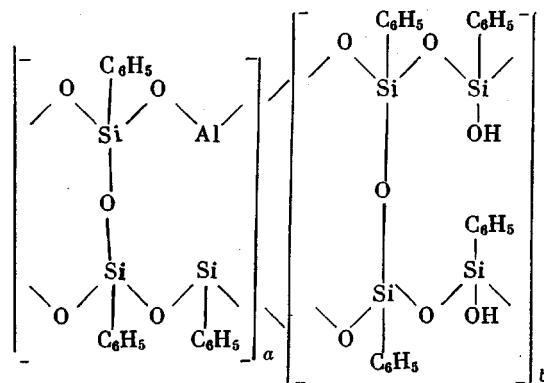
A. A. Жданов, К. А. Андрианов, М. М. Левицкий

Для полиметаллоорганосилоксанов, описанных в литературе, высокий молекулярный вес достигали лишь путем построения полимерной металлоорганосилоксановой цепи за счет введения чисто силоксановых фрагментов той или иной длины между гетероатомами. При этом, естественно,

с ростом молекулярного веса уменьшалось соотношение металла : Si. Представляло интерес исследовать пути синтеза высокомолекулярных полиалюмооргансилоксанов с высоким значением соотношения Al : Si, исходя из соответствующих низкомолекулярных полиалюмооргансилоксанов. В качестве метода синтеза была выбрана катализическая высокотемпературная поликонденсация, ранее примененная для синтеза высокомолекулярных полиоргансилоксанов, полученных на основе трехфункциональных мономеров [1, 2].

В данной работе исследована катализическая высокотемпературная поликонденсация полиалюмофенилсилоксана в ряде растворителей.

Исходный полиалюмофенилсилоксан получали реакцией обменного разложения мононатриевой соли фенилсилантриола с хлористым алюминием по способу, описанному в работе [3]. Исходный полимер содержал 1,0–1,5% OH-групп (по Церевитинову), был растворим в спирте, бензоле, ацетоне, имел мол. вес 4650 (эбулиоскопически в бензоле) и соответствовал по аналитическим данным общей формуле



причем $a : b = 4 : 1$.

Поликонденсацию проводили в концентрированных растворах (50–70%) в присутствии 0,05–0,1% KOH, добавляемого в реакционную смесь в виде 1,5%-ного раствора в метаноле. Реакцию проводили в пробирке, снабженной ловушкой Дина – Старка (в случае низкокипящих растворителей) или воздушным обратным ходильником (в случае высококипящих растворителей). После проведения реакции полимер растворяли, очищали переосаждением петролейным эфиром и высушивали.

Условия проведения опытов и результаты исследований полученных полимеров приведены в табл. 1.

Из приведенных данных следует, что процесс поликонденсации состоит из двух самостоятельных процессов: первый — конденсация остаточных гидроксильных групп, сопровождающаяся незначительным увеличением молекулярного веса (поликонденсация в бензоле); второй — заметное понижение содержания углерода в полимере, наблюдаемое при более высоких температурах и сопровождающееся частичной или полной потерей растворимости. Уменьшение содержания углерода в полимере можно объяснить либо реакцией диспропорционирования, сопровождающейся выделением летучих кремнийорганических соединений с более высоким содержанием углерода, чем у исходного полимера, либо термическим отрывом органических радикалов. Первую возможность следует исключить, поскольку при удалении из сферы реакции летучих кремнийорганических продуктов должно существенно уменьшаться соотношение Si : Al в образующемся полимере, чего не наблюдается (по данным табл. 1 соотношение Si : Al меняется в интервале 3,38–3,80).

Наблюдаемое уменьшение содержания углерода в полимере можно объяснить термическим отрывом фенильных групп, приводящим к образованию бензола (образование его подтверждено хроматографически), либо окислением фенильных групп с образованием продуктов, хроматографический анализ которых затруднен. В табл. 2 приведена зависимость степени отрыва органических радикалов в зависимости от условий проведения реакции.

Таблица 1

Условия поликонденсации и состав образующихся полимеров *

Растворитель	Концентрация растворя- теля, %	Концентрация KOH, вес. %	Температура реакции, °C	Время, часы	Найдено, %				
					C	H	Si	Al	Si : Al
Бензол	50	0,10	80	10**	47,48	4,04	16,53	4,18	3,80
					47,23	3,21	16,35	4,34	3,63
Толуол	70	0,05	110	12	41,04	3,64	19,23	4,86	3,81
					41,28	3,76	19,11	5,20	3,52
Ксиол	70	0,05	144	12	40,25	3,57	18,82	4,77	3,79
					40,95	3,73	18,36	4,84	3,65
Диметилформамид (ДМФА)	50	0,05	150	12	39,28	3,48	18,59	4,69	3,81
					40,14	3,66	18,66	4,97	3,60
Даутерм	50	0,10	200	8	26,85	3,40	20,48	—	—
					27,12	3,54	20,58	—	—
»	50	0,10	250	4	16,39	2,72	23,88	6,28	3,65
Даутерм + 5% ДМФА	50	0,10	200	8***	16,12	3,02	23,77	6,32	3,62
					38,74	3,92	18,37	4,50	3,92
»	50	0,10	250	4	38,69	4,03	18,11	4,56	3,82
					32,14	3,29	17,62	5,03	3,38
Даутерм + 5% диме- тилсульфоксида	50	0,10	250	4	32,14	3,40	17,67	4,91	3,46
					20,50	2,94	22,13	5,96	3,57
Бензофенон	70	0,05	250	4	20,38	2,82	22,23	5,83	3,67
					28,79	3,61	—	—	—
					28,49	3,67	—	—	—

* Исходный полиалюменилсилоксан имел мол. вес 4650; найдено, %: C 46,59; 46,95; H 4,25; 3,99; Si 16,91; 16,86; Al 4,24; 4,35; Si : Al = 3,77. ** Мол. вес полученного полимера 5200. *** Мол. вес полимера 10 500.

Таблица 2

Содержание фенильных групп в полимере

Растворитель	T, °C	Время, часы	Количество оставшихся фенильных групп, мол. %
Толуол	110	12	87,4—88,6
Ксиол	144	12	86,4—87,2
ДМФА	150	12	85,5—84,3
Даутерм	200	8	57,1—58,2
»	250	4	33,4—39,4
Даутерм + 5% ДМФА	200	8	82,1—83,2
»	250	4	68,5—69,0
Даутерм + 5% ДМСО	250	4	43,4—44,0
Бензофенон	250	4	60,7—61,8

Процесс отрыва органических радикалов сопровождается постепенной потерей растворимости полимера в органических растворителях. Растворимость в неполярных органических растворителях (бензол, толуол) полимер сохраняет при потере не более 11,4—12,6 мол. % фенильных радикалов. Растворимость в полярных органических растворителях (ацетон, метилэтилкетон, ДМФА) полимер сохраняет вплоть до потери 16,8—17,9 мол. % фенильных групп. Глубина превращения практически не зависит от количества катализатора и концентрации раствора и существенно зависит от температуры и длительности реакции, а также от природы растворителя. В присутствии полярных растворителей степень отрыва радикалов существенно ниже, чем в неполярных при прочих равных условиях.

Это объясняется тем, что в случае использования полярных растворителей после потери 17—18 мол.% фенильных групп полимер продолжает находиться в растворенном состоянии, в то время как в случае неполярных растворителей при той же глубине превращения полимер выделяется из раствора и дальнейший отрыв радикалов протекает в массе полимера, находящегося в конденсированном состоянии. В процессе отрыва органических радикалов в полимере образуются силоксановые связи и соответственно увеличивается молекулярный вес. Для образцов полимера, сохраняющих растворимость при потере 16,8—17,9 мол.% фенильных групп, молекулярный вес, определенный ультрацентрифугированием в метилэтилкетоне, составляет 10 500, что соответствует коэффициенту полимеризации 24,6. Исследованные продукты представляют собой разветвленные полимеры с незначительной вязкостью растворов (удельная вязкость 1%-ного раствора в ацетоне при 20° меняется в пределах 0,08—0,12).

Процесс образования на их основе структурированного полимера проходит в полном соответствии с закономерностями трехмерной поликонденсации, что подтверждается соответствующими расчетами.

Коэффициент поликонденсации исходного полиалюмофенилсилоксана (мол. вес 5200) равен 11,9. Поскольку в рассматриваемом случае функциональными группами являются все фенильные группы, функциональность исходного полимера $f = 36$. Степень завершенности реакции, при которой полимер теряет растворимость $p = 0,174$ (по аналитическим данным).

Образование каждой поперечной связи является результатом взаимодействия полифункционального звена (исходный полимер с фенильными группами) с бифункциональным звеном (кислородный мостик в силоксановой связи). Поэтому степень разветвленности следует рассчитывать по формуле [4]

$$a = p^2 = (0,174)^2 = 0,0303$$

Найденная степень разветвленности является критической, поскольку рассчитана на основе степени завершенности реакции, соответствующей моменту потери растворимости. Эта же величина может быть рассчитана независимо на основе вероятностных представлений

$$\alpha_{kp} = \frac{1}{f - 1} = \frac{1}{36 - 1} = 0,0286$$

Оба найденных значения достаточно близки.

Экспериментально найденное значение α_{kp} несколько выше теоретически рассчитанного из-за уменьшения реакционной способности фенильных групп вследствие возрастания пространственных трудностей в процессе образования разветвленного полимера.

Теоретически рассчитанное увеличение среднечисленного коэффициента поликонденсации для полимеров с мол. весом 10 000—11 000 равно

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1 - af/2} = \frac{1}{1 - (0,0286 \cdot 36)/2} = 2,06,$$

что согласуется с экспериментально найденной величиной $24,6 / 11,9 = 2,07$.

Выводы

1. Исследована высокотемпературная поликонденсация полиалюмофенилсилоксана в ряде растворителей.
2. Показано, что при повышенных температурах идет процесс отрыва фенильных групп полимера с образованием дополнительных силоксановых связей, увеличением молекулярного веса и образованием в конечной стадии структурированного полимера.

3. Образование структурированного полимера проходит в соответствии с закономерностями трехмерной поликонденсации.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
18 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. J. E. Brown, J. L. H. Vogt, I. A. Katchman, J. W. Eustance, K. M. Riser, K. W. Kranitz, J. Amer. Chem. Soc., 82, 6194, 1960.
2. К. А. Анидианов, Г. А. Кураков, Ф. Ф. Сушеникова, В. А. Мягков, В. А. Авилов, Высокомолек. соед., 8, 1477, 1965.
3. К. А. Анидианов, А. А. Жданов, Докл. АН СССР, 114, 1005, 1967.
4. Ф. Бильмайер, Введение в химию и технологию полимеров, Изд-во иностр. лит., 1958.

УДК 678.743:548.23

О ТРЕТЬЕЙ ФОРМЕ КРИСТАЛЛИТОВ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

Е. Л. Гальперин, Б. П. Космынин, Р. А. Бычков

Ранее [1, 2] было показано, что поливинилиденфторид (PVF_2) может существовать в двух кристаллических формах (α и β). О возможности существования третьей формы кристаллитов PVF_2 указано в [3, 4]. В [3] новая форма охарактеризована спектроскопически, в [4] — рентгенографически, и поэтому не ясно, имеем ли мы в обоих случаях дело с одной и той же конформацией и кристаллической структурой PVF_2 .

Результаты расчета дифрактограмм β - и γ -форм PVF_2

hkl	β -Форма		γ -Форма	
	d , Å	I	d , Å	I
110, 200	4,29	оч. с	4,80	сл.
001	2,58	ср. сл	4,40	оч. с
020, 310	2,47	ср. сл	4,28	с
111, 201	2,21	ср. с	3,90	оч. сл
021, 311	1,77	сл	3,34	ср. сл
401, 221	1,645	оч. сл	2,48	ср
510, 420, 130	1,62	ср. сл	2,28	с
511, 421, 131	1,37	оч. сл	2,13	ср. сл
002	1,285	оч. сл	1,99	оч. сл
331, 601	1,245	оч. сл.	1,76	сл
			1,62	ср. сл
			1,295	сл
			1,20	оч. сл
			1,08	оч. сл

Нами обнаружено, что при кристаллизации PVF_2 из раствора в диметилформамиде (ДМФА) или диметилсульфоксида (ДМСО) образуется новая форма кристаллитов (условное обозначение γ), если температура подложки ниже 140° — 150° (рис. 1, 2). При более высокой температуре подложки, а также при кристаллизации PVF_2 из раствора в циклогексаноне или ацетоне образуются кристаллиты высокоупорядоченной α -формы ($\alpha_{\text{в}}$) [5] (рис. 1, 3). γ -Форму (в чистом виде или в смеси с $\alpha_{\text{в}}$ -формой) в отдельных случаях удается получить при кристаллизации сравнительно низкомолекулярного полимера ($M < 100\,000$) из расплава после горячего прессования порошка PVF_2 при 170 — 185° .