

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XIV

1972

№ 6

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64 : 547.322

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛХЛОРИДА С ВИНИЛТРИХЛОРСИЛАНОМ

Ю. А. Сангалов, И. И. Горбачевская, Л. А. Царева,
И. Б. Котляр

В литературе имеются сведения о сополимеризации винилхлорида с некоторыми винилсиланами и винилсилоксанами [1, 2]. Относительно сополимеризации виниловых мономеров, в том числе и винилхлорида (ВХ), с винилтрихлорсиланом (ВТХС) имеются лишь указания общего характера без изучения процесса сополимеризации и свойств получаемых продуктов [3, 4].

Настоящая работа посвящена исследованию совместной свободно-радикальной полимеризации ВХ и ВТХС, в частности установлению самого факта сополимеризации, определению констант сополимеризации и характеристике получаемых сополимеров.

Экспериментальная часть

Мономеры и растворители подвергали тщательной осушке и очищали вакуумной фракционной перегонкой или перегонкой в токе азота. ВХ содержал 99,99% основного вещества. ВТХС характеризовался следующими показателями: т. кип. 90°/760 мм, σ_4^{20} 1,270; n_D^{20} 1,4359.

Сополимеризацию проводили в массе или в растворителе (бензол, хлорбензол, тетрагидрофуран). Реакционным сосудом служили стеклянные ампулы. Жидкие компоненты загружали в атмосфере аргона, газообразные — под вакуумом; температура полимеризации $60 \pm 0,1^\circ$. В качестве источника свободных радикалов использовали перекись лаурила (0,3% от веса мономеров). Все операции с полимерами: выделение из растворов, сушка, взятие навесок для анализа — проводили в атмосфере аргона. Осадителем сополимеров служил гексан. После осаждения сополимеры сначала многократно промывали гексаном, а затем экстрагировали им же в аппарате Сокслета до полного удаления ВТХС. Состав сополимера рассчитывали по содержанию кремния; последний определяли методом мокрого окисления [5]. Продукты сополимеризации подвергали турбидиметрическому титрованию. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20, а кривые ДТА на установке, собранной из стандартной измерительной и регистрирующей аппаратуры. Относительные активности мономеров рассчитывали по методу Файнемана — Росса [6].

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены данные по полимеризации ВХ в присутствии различных количеств ВТХС.

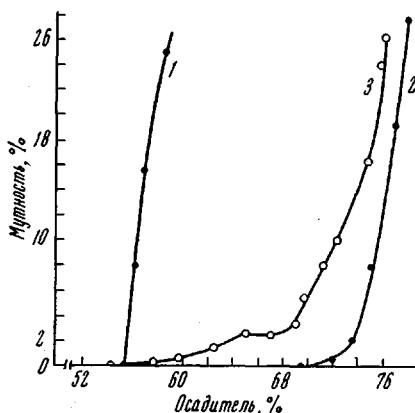
Увеличение содержания ВТХС в исходной смеси мономеров сопровождается понижением выхода полимерного продукта. При концентрации ВТХС, близкой к 50%, образуются жидкие полимеры. В случае очень больших концентраций ВТХС в системе ($\geq 80\%$), а также индивидуально взятого ВТХС не удается выделить полимерных соединений. Согласно данным [7] ВТХС в присутствии источника свободных радикалов может давать полимеры очень низкого молекулярного веса, но в более жестких условиях (при 125°). В дальнейших экспериментах концентрация ВТХС в

мономерной смеси не превышала 20 вес. % (9 мол. %). Так как при любом соотношении мономеров (табл. 1) содержание BTXC в полимере выше его содержания в исходной смеси, то это указывает на высокую активность силианового мономера в реакции сополимеризации. Подтверждением этому служат эксперименты по отбору проб в ходе полимеризации. На ранней стадии процесса состав сополимера отличается от состава мономерной смеси большим содержанием звеньев BTXC.

Выделяемые продукты сополимеризации BX с BTXC нерастворимы в органических растворителях, хотя при проведении процесса в их среде наблюдается образование полимерных растворов. Меры предосторожности по

Рис. 1. Кривые турбидиметрического титрования:

1 — 0,1%-ный раствор ПВХ, $[\eta] = 0,21$; 2 — 0,1%-ный раствор продукта сополимеризации BX и BTXC, $[\eta] = 0,19$; 3 — смесь растворов ПВХ и продукта сополимеризации BX и BTXC. Растворитель — циклогексанон, осадитель — изопропиловый спирт



удалению контакта сополимерных продуктов с воздухом, а также различные приемы их выделения из реакционной массы (добавление осадителя или удаление жидких компонентов под вакуумом) позволяют полагать, что нерастворимость сополимера является его специфическим свойством.

Таблица 1

Сополимеризация BX с BTXC
(60°, перекись лауриола 0,3 вес. % от смеси мономеров,
продолжительность 10 час.)

Состав смеси мономеров, вес. %		Конверсия, %	Содержание в сополимере, вес. %	
BX	BTXC		Si	звеньев BTXC
100	0	67,6	0	0
95	5	40,2	1,45	8,2
90	10	33,8	2,80	16,2
80	20	12,7	5,69	33,3
60	40	Жидкие продукты		
20	80	—	—	—
0	100	—	—	—

Длительная экстракция сополимеров тетрагидрофураном и циклогексаноном, а также фракционирование их растворов не позволяют выделить чистого поливинилхлорида (ПВХ). На отсутствие гомополимеризации BX при его сополимеризации с BTXC указывают результаты турбидиметрического титрования продуктов реакции (рис. 1).

ИК-спектры продуктов сополимеризации BX и BTXC после контакта с воздухом наряду с основными частотами, характерными для ПВХ, содержат полосы поглощения в области 3700 и 1100—1050 cm^{-1} (валентные колебания Si—OH и Si—OH—Si-связей [8]), причем интенсивность последней возрастает со временем хранения образца. Эти полосы могут появлять-

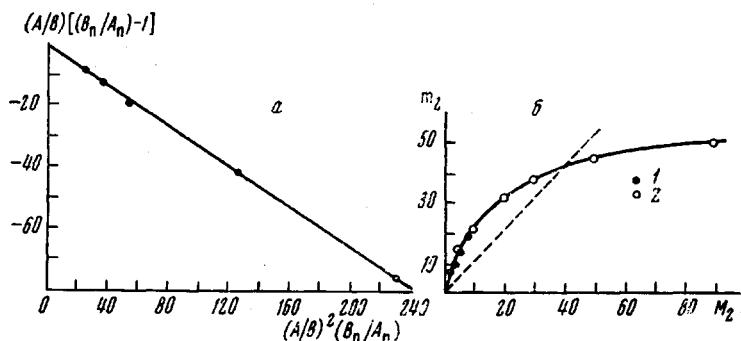


Рис. 2. Определение констант сополимеризации ВХ и ВТХС по уравнению Файнемана — Росса (а) и кривая состава сополимеров ВХ с ВТХС: 1 — экспериментальные, 2 — расчетные точки (б)

ся только за счет гидролиза связей Si—Cl с последующей конденсацией образующихся продуктов и должны сопровождаться уменьшением ее интенсивности. Однако область поглощения связей Si—Cl ($\sim 600 \text{ см}^{-1}$) закрыта более интенсивными полосами поглощения C—Cl ПВХ и не пригодна для интерпретации спектров. Следует отметить, что уменьшение интенсивности полосы поглощения связей Si—Cl (вплоть до исчезновения) и появление новых полос в области 3700—3100 и 1100—1050 см^{-1} наблюдается в спектре специально приготовленного гомополимера ВТХС [7]. Рентгенограммы отожженных сополимеров, содержащих 3—5 мол.% ВТХС, свидетельствуют о полностью аморфной структуре, которая не характерна для отожженного ПВХ [9].

Приведенные результаты подтверждают входжение ВТХС в цепь ПВХ с образованием сополимера и позволяют определить величины относительных активностей исследуемой пары мономеров. Для расчета использованы данные табл. 2.

Графический метод расчета Файнемана — Росса дает величины $r_1(\text{ВХ}) = 0,33$; $r_2(\text{ВТХС}) = 0,0$ (рис. 2, а). Следует отметить, что осложняющим фактором при определении r_1 и r_2 может являться способность ВТХС к регулированию молекулярного веса, отмеченная при его гомополимеризации [7], однако при сополимеризации с ВХ она не должна играть большой роли, так как способность хлорсиланов к передаче цепи в свободно-радикальной полимеризации винильных мономеров выражена слабо [10]. На рис. 2, б приведена кривая состава сополимера. Очевидно, что система ВХ — ВТХС соответствует случаю, когда один из мономеров не способен к гомополимеризации и оказывается невозможным получить сополимер с содержанием ВТХС $> 50\%$. Низкое значение константы относительной активности для ВХ ($r_1 < 1$) позволяет объяснить и отсутствие при сополимери-

Таблица 2

Сополимеризация ВХ и ВТХС для расчета относительных активностей r_1 и r_2
(Бензол, 60°, перекись лауроила 0,3 вес.% от смеси мономеров)

Состав мономерной смеси, мол. %		Конверсия, вес. %	Содержание Si в сополимере, %	Состав сополимера, мол. %	
ВХ	ВТХС			ВХ	ВТХС
98,72	1,28	6,1	1,54	96,39	3,61
97,81	2,19	7,25	2,45	93,97	6,03
95,88	4,12	4,8	3,69	90,58	9,42
93,84	6,16	5,6	5,04	86,31	13,69
91,68	8,32	5,3	6,23	82,24	17,76

зации гомополимера ВХ. Вероятно, что образование ПВХ возможно при высоких степенях превращения мономеров, когда реакционная смесь обеднена ВТХС.

Благодаря наличию реакционно-способных в химическом отношении групп SiCl_3 сополимеры проявляют большую склонность к реакции спшивки за счет образования связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. В частности, растворы сополимеров при контакте с влагой воздуха или при введении микроколичеств воды необратимо структурируют за несколько часов. Этот процесс сопровождается выделением хлористого водорода и окрашиванием раствора.

Термомеханические кривые сополимеров дают типичную картину сильно спищего полимера с повышенной температурой стеклования ($95-100^\circ$) и отсутствием вязкотекучего состояния. Из рассмотрения термограмм (рис. 3) следует, что указанные выше свойства могут быть обусловлены экзотермической реакцией в сополимере (кривые *a*, *b*, рис. 3), происходящей в интервале температур $40-70^\circ$. После прогрева образца до 185° с последующей закалкой (рис. 3, кривая *c*) экзотермический эффект пропадает и в последующих опытах не проявляется. Следует отметить, что аналогичные изменения в характере кривых ДТА наблюдаются и в процессе длительной экспозиции образцов на воздухе.

Авторы статьи выражают большую благодарность Н. А. Окладнову за проведение термографического исследования сополимеров.

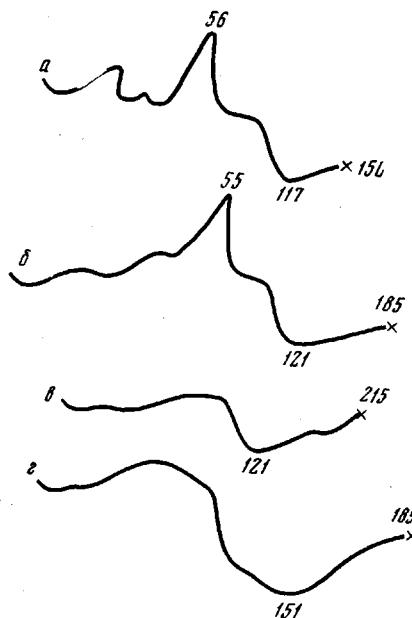


Рис. 3. Термограммы сополимера ВХ и ВТХС при скорости нагревания на воздухе $7 \text{ град}/\text{мин}:$

a — исходный сополимер, *b* — после первой, *c* — после второй закалки, *d* — ПВХ

Выходы

Показана возможность свободно-радикальной полимеризации винилхлорида с винилтрихлорсиланом, определены константы сополимеризации, рассчитана кривая состава сополимера.

Поступила в редакцию
6 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. B. R. Thompson, J. Polymer Sci., 19, 373, 1953.
2. R. M. Pike, D. L. Bailey, J. Polymer Sci., 22, 54, 1956.
3. G. H. Wagner, D. L. Bailey, A. M. Pines, M. Z. Dunham, Industr. and Engng Chem., 45, 367, 1953.
4. L. W. Туган, Пат. США 2532583, 1950; Chem. Abstrs, 45, 2264, 1951.
5. А. П. Крещков, В. А. Борк, Л. В. Мышляева, Г. Д. Нессонова, Анализ кремнийорганических соединений, Госхимиздат, 1954.
6. M. Fineman, S. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.
7. К. А. Андрианов, Ю. И. Андронов, Докл. АН СССР, 175, 345, 1967.
8. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
9. В. П. Лебедев, Н. А. Окладнов, М. Н. Шлыкова, Высокомолек. соед., А9, 120, 1967.
10. Yu. Mikoura, Ya. Enomoto, J. Polymer Sci., 6, A-1, 13, 1968.