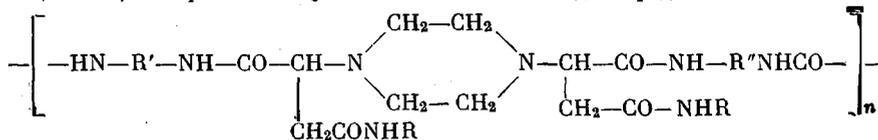


ПАА-1:  $R=C_6H_5$ ;  $R'=(CH_2)_6$ ; выход 95%;  $\eta_{пр}=0,24$  дл/г; найдено 14,34% N, вычислено 14,50% N; ПАА-2:  $R=C_6H_5$ ;  $R'=(CH_2)_2$ ; выход 68%;  $\eta_{пр}=0,10$  дл/г; найдено 15,84% N, вычислено 16,09% N; ПАА-3:  $R=CH_3$ ;  $R'=(CH_2)_6$ ; выход 60%;  $\eta_{пр}=0,23$  дл/г; найдено 18,03% N, вычислено 17,5% N.

Межфазную поликонденсацию олигоаминоамидов с дихлорангидридами дикарбоновых кислот проводили в системе хлороформ — вода при концентрации реагентов 0,15—0,2 моль/л. Структура полученных полиаминоамидов представлена ниже



Полиаминоамид ПАА-4:  $R=C_6H_5$ ;  $R'=(CH_2)_2$ ;  $R''=(CH_2)_6$ ; ПАА-5:  $R=C_6H_5$ ;  $R'=(CH_2)_2$ ;  $R''=m-C_6H_4$ ; ПАА-6:  $R=CH_3$ ;  $R'=(CH_2)_2$ ;  $R''=m-C_6H_4$ . Полимеры после конденсации промывали водой и ацетоном и сушили при 60—80°. Выход — 60—70%,  $\eta_{пр}=0,14\text{—}0,42$  дл/г. Содержание азота соответствовало рассчитанному. ПАА-4 растворим в ДМФА, формамиде, муравьиной кислоте и  $H_2SO_4$ ; ПАА-5 в  $H_2SO_4$ ; ПАА-6 — в ДМФА, воде и  $H_2SO_4$ .

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию 25 XII 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. В. Шереметева, В. А. Гусинская, Высокомолек. соед., 8, 732, 1966.
2. Т. В. Шереметева, Г. С. Шарифов, Е. Ф. Зазыкина, Авт. свид. 237877, 1968. Бюлл. изобретений, 1969, № 9.
3. Т. В. Шереметева, В. А. Гусинская, Т. В. Батракова, Труды XV научной конференции ИВС, 1968, т. 5.
4. Д. С. Жук, П. А. Гембицкий, В. А. Каргин, Успехи химии, 34, 12949, 1965.
5. Справочник химика, Госхимиздат, 1963, т. 2, стр. 582 и 878.
6. Т. В. Шереметева, Г. С. Шарифов, Е. Ф. Зазыкина, Т. А. Калинина, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 1136.
7. Т. М. Фрунзе, Диссертация, 1963.

УДК 541.64:547.1'128

### СПИВКА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА СИММЕТРИЧНЫМ ДИВИНИЛТЕТРАЭТОКСИДИСИЛОКСАНОМ

Ю. А. Сангалов, И. И. Горбачевская, Л. В. Петровская

В литературе довольно подробно освещен вопрос о сополимеризации винильных мономеров с алкенилсиланами [1—7]. Из этих работ можно сделать вывод, что винилхлорид (ВХ) относится к числу мономеров, для которых установлена возможность сополимеризации с винилхлор- и винилалкоксисиланами [4, 5, 7].

О дивинил-(ДВС) и поливинилсилоксанах известно, что они могут сополимеризоваться с такими мономерами, как ММА, стирол, изопрен и др. [8, 9]. Сведения о сополимеризации винилхлорида с указанными соединениями в литературе отсутствуют.

Полагая, что реакционноспособность двойной связи кремнийорганических мономеров определяется заместителями у атома кремния и имея в виду вышеуказанную активность винилалкоксисиланов в реакции сополимеризации с ВХ, мы исследовали 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраэтоксидисилоксан (ДВС) в качестве сшивающего агента для поливинилхлорида (ПВХ).

#### Экспериментальная часть

ДВС синтезировали по методу [10]. После двукратной перегонки в вакууме он имел т. кип. 119° (19 тор),  $n_D^{25}$  1,4100,  $d_4^{25}$  0,9616. Квалификация ВХ и растворителей, методики проведения сополимеризации, расчета относительных активностей мономер-

Таблица 1

Сополимеризация ВХ ( $M_1$ ) с ДВС ( $M_2$ )  
(Бензол, 60°, перекись лауроила 0,3 вес. ч. от суммы мономеров)

Состав мономерной смеси, мол. %		Конверсия, вес. %	Содержание SiO <sub>2</sub> в сополимере, %	Состав сополимера, мол. %	
M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>			m <sub>1</sub>	m <sub>2</sub>
97,69	2,31	8,0	4,17	97,63	2,37
95,68	4,32	7,4	7,49	95,55	4,45
91,68	8,74	6,5	10,82	92,80	7,20
86,29	13,71	5,5	16,00	87,68	12,32
80,70	19,30	9,1	18,11	95,20	14,80

ров и анализ полимеров (химический, ИК-спектроскопический, ДТА) описаны в работе [7]. Для полученных образцов по известному уравнению Флори – Ренея [11] рассчитывали с точностью  $\pm 2\%$  среднечисленный молекулярный вес цепи полимера между узлами ( $M_{\text{экс}}$ ) по экспериментально определяемому, согласно [12], константам равновесного набухания  $Q$ . Время, необходимое для завершения набухания полимера в циклогексаноне при 20°, составляло 10–12 суток. Растворимую часть полимера (золь-фракция) определяли тщательной отгонкой в вакууме растворителя.  $Q$  находили как среднее из трех параллельных измерений. Теоретические значения  $M_c$  вычисляли при условии, что каждая молекула сшивающего агента образует узел полимерной сетки [13]. Плотность полимеров  $\rho$  при 20° измеряли пикнометрическим методом [14].

Термомеханические испытания проводили на весах Кэргина при постоянной нагрузке 10,3 Г/мм<sup>2</sup> и скорости нагрева образца 50 град/час (условия прессования таблеток:  $p=150$  кг/см<sup>2</sup>, 150°, 15 мин).

### Результаты и их обсуждение

Влияние раскрытия первой двойной связи на активность второй связи ДВС невелико, поэтому ДВС при сополимеризации с ВХ можно рассматривать как соединение с независимыми винильными группами.

Для определения относительных активностей таких пар мономеров можно использовать обычное уравнение сополимеризации двухкомпонентной системы, видоизмененное путем использования удвоенной концентрации бифункционального мономера  $M_2$  [15]. В качестве  $m_2$  берется аналитически определяемая величина.

Данные, относящиеся к расчету констант относительных активностей пары ВХ – ДВС по методу Файнемана – Росса с учетом вышеприведенной корректировки, представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Значения констант относительных активностей для сополимеризации ВХ с ДВС равны:  $r_1=0,97\pm 0,04$  и  $r_2=0\pm 0,04$ , что близко к относительным активностям пары ВХ – винилтриэтоксисилан ( $r_1=0,92$  и  $r_2=0$ ) [4].

Следовательно, обе винильные группы ДВС могут участвовать в сополимеризации с ВХ с образованием полимеров сетчатой (спитой) структуры.

Следует отметить, что сополимерные продукты практически свободны от примесей гомополимеров ВХ и ДВС, что подтверждено методами экстракции и контрольными опытами по полимеризации ДВС.

В ИК-спектрах сополимеров ВХ – ДВС наряду с основными частотами, характерными для ПВХ, содержатся полосы с максимумами поглощения в области 1080–1120 см<sup>-1</sup> (валентные колебания связей  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  и  $\equiv\text{Si}-\text{OC}$  ДВС [16]). В спектре исходного ДВС указанные связи проявились в области 1080–1110 см<sup>-1</sup>.

Полученные полимерные продукты характеризовались уменьшением значения константы  $Q$  с увеличением количества связанного ДВС (рис. 2).

$M_c^{\text{экс}}$ , соответствующие найденным константам  $Q$  и  $M_c^{\text{теор}}$ , вычисленные по соответствующим уравнениям, приведены в табл. 2.

Результаты анализа и расчета  $M_c$  сополимеров \*

$m_2$ , мол. %	$V_2$	$M_c^{\text{эксп}}$	$M_c^{\text{теор}}$	Золь-фракция, %	Гель-фракция, %
0,273	0,0127	119200	11400	64,64	35,36
0,332	0,0305	85500	9400	59,64	40,36
0,811	0,0328	57000	3800	50,61	49,39
2,140	0,0655	24800	1400	—	—
2,246	0,1061	12200	1360	—	—
2,954	0,2447	3000	1000	16,40	83,60
3,506	0,6906	700	860	4,20	95,80
3,822	0,7047	380	790	3,40	96,60

$$* M_c^{\text{эксп}} = \frac{2\rho V_1}{V_2^{5/3} (1-k)}, \quad V_2 = \frac{1}{1 + Q \frac{\rho}{d}}, \quad \text{где } \rho \text{ и } d - \text{плотности полимера и циклогексана; } V_1 -$$

мольный объем циклогексанона;  $V_2$ —объемная фракция полимера в набухшем геле;  $k$ —константа взаимодействия полимера с растворителем (для нашего случая  $k=0$ );  $M_c^{\text{теор}} = \frac{2M_{\text{ВХ}}}{f} \left( \frac{1}{m_2} - 1 \right)$ , где  $M_{\text{ВХ}}$ —молекулярный вес звена ВХ;  $f$ —функциональность ДВС, равная четырем.

Из табл. 2 видно, что величины  $M_c$  уменьшаются с ростом содержания ДВС, что свидетельствует об увеличении плотности сшивки. В области до 3 мол. % ДВС  $M_c^{\text{эксп}}$  на порядок превышает  $M_c^{\text{теор}}$ . По-видимому, это можно отнести за счет образования несовершенной структуры, в которой сшивки

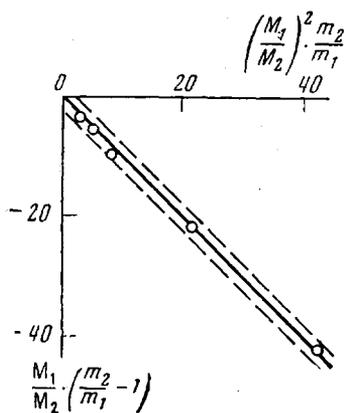


Рис. 1

Рис. 1. Определение констант сополимеризации ВХ с ДВС по уравнению Файнемана—Росса

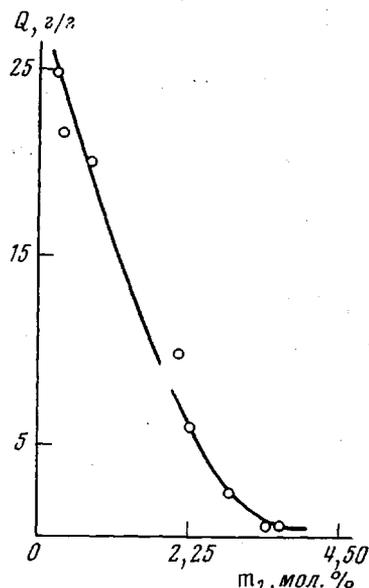


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость констант равновесного набухания  $Q$  (г растворителя/г полимера) от количества ДВС в сополимере

очень редки, а двойные связи ДВС используются неполностью. Об этом свидетельствует и большое содержание растворимой фракции. При концентрациях ДВС > 3 мол. % наблюдается обратное соотношение, т. е.  $M_c^{\text{эксп}} < M_c^{\text{теор}}$ . В этой области, очевидно, решающим фактором является

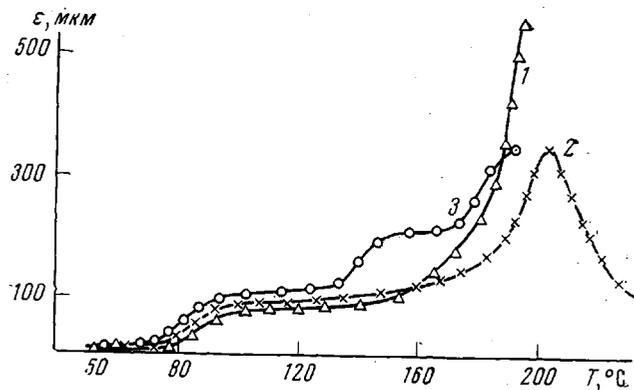


Рис. 3

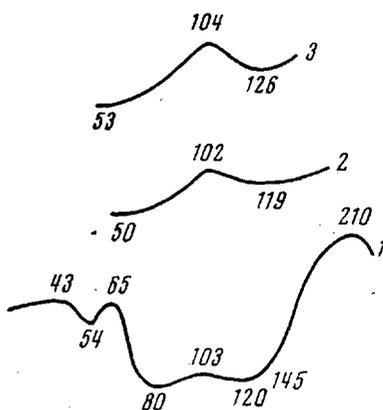


Рис. 4

Рис. 3. Термомеханические кривые сополимеров VX — ДВС;  $m_2$ , мол. %: 1 — 0,2; 2 — 0,78; 3 — 1,02

Рис. 4. Термограммы сополимера VX — ДВС;  $m_2$ , мол. %: 1 — 1-3; 2 — до 5; 3 — >7. Скорость нагревания 7 град/мин

высокая плотность сшивки, вследствие чего в условиях эксперимента может проявляться кажущееся увеличение числа узлов сетки, например, за счет образования дополнительных физических узлов [13]. Естественно, что экспериментально найденные значения  $M_c$  оказываются заниженными по сравнению с ожидаемыми.

Отметим, что отличия  $M_c^{\text{эксп}}$  от  $M_c^{\text{теор}}$  были обнаружены и при расчете по известному уравнению Флори [17], сделанному для значения термодинамического параметра взаимодействия ПВХ с циклогексаном  $\mu = 0,18$  [18]. Абсолютные значения  $M_c$  в этом случае близки к  $M_c^{\text{теор}}$ , приведенным в табл. 2.

Термомеханические кривые полимера с небольшим (<1 мол. %) количеством связанного ДВС практически не отличались от кривых ПВХ или имели, в отличие от него, меньшую склонность к течению (рис. 3). В случае сополимеров с содержанием ДВС >3 мол. % снятие термомеханических кривых не представлялось возможным, так как образцы не прессовались.

Следует иметь в виду, что в процессе термических воздействий возможно протекание химической реакции за счет присутствия в сополимерах реакционноспособных связей  $\equiv\text{Si}-\text{OR}$ . По-видимому, этот фактор обуславливает дополнительную сшивку полимера в ходе испытаний, приводящую к разрушению образца (рис. 3, кривая 3). Подтверждением вышеуказанной реакции служат и данные термографических испытаний (рис. 4). В области температур 100–125° имеется экзотермический переход, особенно четко проявляющийся для образцов с большим количеством ДВС. По нашему мнению, в этой области температур идет та же реакция превращения групп  $\equiv\text{Si}-\text{OR}$  в силоксановые группировки  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ , кото-

рая проявляется и в термомеханических испытаниях. Подобный температурный переход, но более интенсивный, наблюдался для сополимеров ВХ — винилтриэтоксисилан.

Таким образом, ДВС при сополимеризации с ВХ образует полимерные продукты с сетчатой структурой, способные к более глубокой сшивке за счет реакций групп  $\equiv\text{Si}-\text{OR}$ .

Поступила в редакцию  
22 III 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Д. А. Кочкин, В. А. Виноградов, Успехи химии, 27, 1224, 1958.
2. К. А. Андрианов, Успехи химии, 27, 1257, 1958.
3. И. Бонно, Успехи химии, 34, 850, 1965.
4. В. R. Thompson, J. Polymer Sci., 19, 373, 1953.
5. R. M. Pike, D. L. Bailey, J. Polymer Sci., 22, 54, 1956.
6. G. H. Wagner, D. L. Bailey, A. N. Pines, M. L. Bunhen, Industr. and Engng Chem., 45, 367, 1953.
7. Ю. А. Сангалов, И. И. Горбачевская, А. А. Царева, И. Б. Когляр, Высокомолек. соед., Б14, 406, 1972.
8. К. А. Андрианов, Л. А. Гаврикова, Б. Ф. Родионова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1968, 1786.
9. D. T. Hard, G. F. Roedel, Industr. and Engng Chem., 40, 2078, 1948.
10. R. Hagel, H. W. Post, J. Organ. Chem., 16, 1968, 1951.
11. P. J. Flory, J. Rehner, J. Chem. Phys., 11, 521, 1943.
12. D. Mangaraj, Makromolek. Chem., 65, 29, 1963.
13. И. И. Вишняков, Высокомолек. соед., 7, 239, 1965.
14. В. А. Балакирская, Б. П. Штаркман, Пласт. массы, 1963, № 4, 63.
15. R. H. Wiley, E. E. Sale, J. Polymer Sci., 42, 491, 1960.
16. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
17. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 78, 5222, 1958.
18. W. R. Moore, R. J. Hutchinson, J. Appl. Polymer Sci., 8, 2619, 1964.

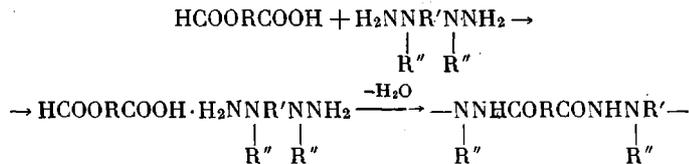
УДК 541.64:547.298

### ПОЛИГИДРАЗИДЫ НА ОСНОВЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИГИДРАЗИНОВ

*Г. С. Гольдин, С. Н. Циомо, Т. В. Щекина,  
Н. С. Федотов*

Цель данной работы — изучение возможности получения полигидразинов взаимодействием N',N''-диалкилалкилендигидразинов с органическими и кремнийорганическими дикарбоновыми кислотами.

Реакцию осуществляли прибавлением дигидразина к эквивалентному количеству дикарбоновых кислот или силиксандикарбоновых кислот с последующим нагреванием образующейся соли



Полученные полимеры представляют собой либо аморфные порошки, либо густые смолы. Из табл. 1 следует, что на свойства полигидразидов оказывают влияние как величина углеводородного мостика и боковых радикалов в исходных дигидразинах, так и величина углеводородного мостика между карбоксильными группами исходных кислот.