

Рис. 1. Зависимость выхода метана (1) и газообразных углеводородов C_2 (2), C_3 (3) и C_4 (4) при пиролизе ПВХ от концентрации изоцианата трифенилолова c ; S_0 — площади пиков соответствующих углеводородов, выделяющихся при пиролизе ПВХ без добавок, S — с добавкой изоцианата трифенилолова

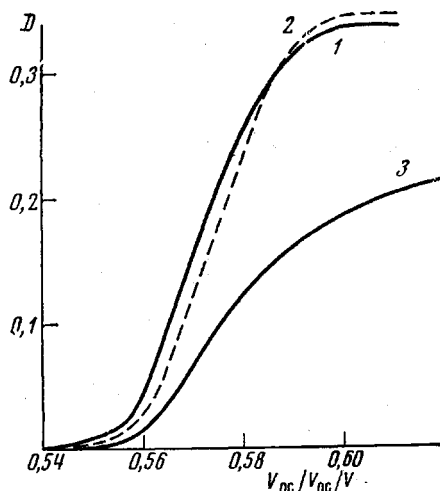


Рис. 2. Интегральные кривые турбидиметрического титрования исходного ПВХ (1); ПВХ, прогретого без добавки (2) и с добавкой изоцианата трифенилолова ($c=2 \cdot 10^{-4}$ моль/г ПВХ) (3) ($V_p, V_{ос}$ — объемы исходного раствора и добавленного осадителя соответственно)

эффект обесцвечивания протеканием реакции разложения полиеновых структур, катализируемой Ph_3SnNCO . Таким образом, стабилизирующее действие Sn-органических изоцианатов помимо акцептирования HCl можно объяснить снижением количества лабильных аллильных атомов Cl за счет разрушения полиеновых участков макромолекул ПВХ.

Институт химии АН СССР,
Горький

Поступила в редакцию
17 VI 1974

ЛИТЕРАТУРА

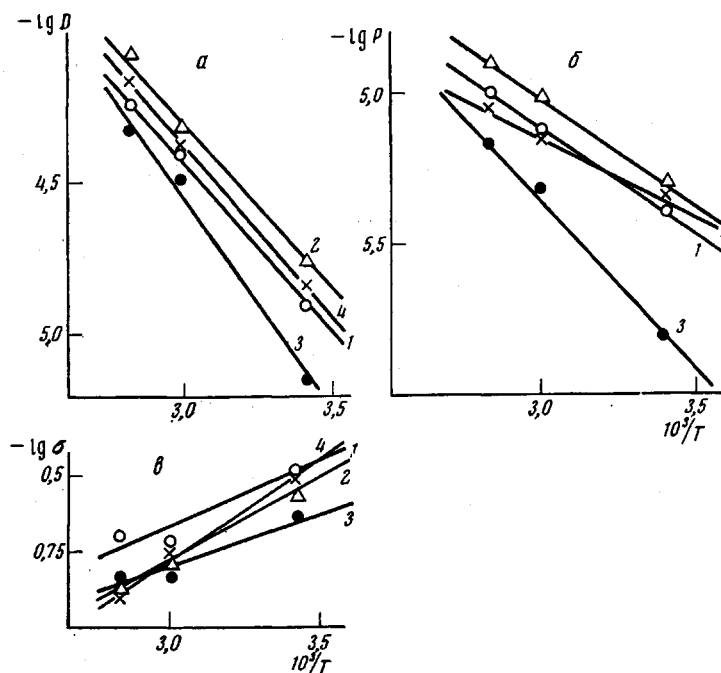
1. Л. М. Терман, В. Н. Седельникова, О. С. Дьячкова, И. П. Малышева, Изв. АН СССР, серия химич. 1970, 2506.
2. Б. Б. Троицкий, В. Н. Маков, Пласт. массы, 1967, № 3, 13.

УДК 541.64:533.15

ДИФФУЗИЯ ГАЗОВ В СИЛЬНОСПИТЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ

А. В. Никифоров, А. Д. Соболевская, Ю. В. Жердев,
А. Я. Королев, Б. А. Киселев

Диффузия кислорода и других газов в линейных органических полимерах исследована достаточно полно [1–3], однако сильноспитые кремнийорганические полимеры, обладающие высокой термостойкостью, несмотря на их большой практический интерес, изучены с этой точки зрения недостаточно.



Зависимость D (а), P (б) и σ (в) кислорода от температуры измерения в ПФС (1), ПМФС (2), ПМФС+алкилалкоксисилан (3) и ПМФС+P,N-содержащий продукт (4)

В качестве объектов исследования использовали полифенилсилоксан (ПФС) общей формулы $C_6H_5SiO_{3/2}$, полиметилфенилсилоксан (ПМФС) общей формулы $(C_6H_5)_2CH_3(SiO_{3/2})_n$, а также ПМФС с добавкой небольших количеств P,N-содержащего продукта или алкилалкоксисилана.

Сшитые кремнийорганические полимеры получали путем предварительного отверждения низкомолекулярных олигомеров с последующим окончательным отверждением их в пресс-форме под давлением или методом медленного подъема температуры, описанным в работе [4]. Все исследованные образцы получали в режимах, обеспечивающих практически полное отверждение олигомера. Количество гель-фракции составляло 90–95%, температура размягчения полимера по термомеханическим данным была выше 300° , что близко к температуре начала деструкции. Это свидетельствует о том, что исследуемые полимеры представляли собой пространственные сетки большой плотности.

Измерение проницаемости таких образцов наиболее распространенными мембранными методами связано с большими трудностями, так как для этого необходимо получать тонкие пластинки значительной площади. Кроме того, эти материалы обладают высокой хрупкостью, что затрудняет их герметичное сочленение с измерительной ячейкой. Поэтому нами был выбран десорбционный метод измерения [5, 6], основанный на определении коэффициентов диффузии и растворимости из кинетики сорбции или десорбции газа пластинкой полимера. Так как растворимость исследованных в данной работе газов (азота и кислорода) в кремнийорганических полимерах невелика, мы остановились на десорбционном методе [5]. Он заключался в том, что образец приводили в равновесие с исследуемым газом при давлении p_0 и затем регистрировали кинетику десорбции его по изменению давления p в известном объеме V .

Образец исследуемого полимера помещали в ампулу, нагревали до 150° и откачивали до полного обезгаживания при остаточном давлении 10^{-4} тор. Затем температуру понижали до требуемой, ампулу отключали от вакуумных насосов и в нее из баллонов напускали исследуемый газ, давление которого составляло 760 тор. Газ при выбранном давлении выдерживали в контакте с образцом полимера в течение 24 час. Этого времени было достаточно для наступления равновесия тонких образцов. После насыщения образца газ из ампулы быстро откачивали и начинали измерения кинетики десорбции. Давление в системе в процессе десорбции измеряли с помощью манометра Мак-Леода. Основная трудность при выполнении работы состояла в приготовлении пластинок исследуемого материала одинаковой толщины, составляющей для полимеров с малыми коэффициентами диффузии $D \sim 0,1$ м.м. Точность измерения D составляла $\sim 20\%$, а коэффициента сорбции $\sigma \sim 10-15\%$.

Для исследованных полимеров зависимость логарифмов D , P и σ от обратной температуры (рисунок) выражается прямой, что позволяет вычислить эффективную энергию активации процессов переноса E и теплоту растворения газа в полимере ΔH (таблица).

Коэффициенты диффузии, проницаемости и сорбции газов в кремнийорганических полимерах

Полимер	T, °C	Кислород						Азот					
		$D \cdot 10^7$, см ² /сек	E , ккал/моль	$P \cdot 10^8$, см ³ ·см/см ² ·сек·атм	E , ккал/моль	σ , см ³ /см ³ ·атм	ΔH , ккал/моль	$D \cdot 10^7$, см ² /сек	E , ккал/моль	$P \cdot 10^8$, см ³ ·см/см ² ·сек·атм	E , ккал/моль	σ , см ³ /см ³ ·атм	ΔH , ккал/моль
ПФС	20	4,9	5,4	16	3,2	0,33	-2,0	2,1	6,2	3,9	3,8	0,19	-2,6
	60	15		29		0,19		7,4		9,9		0,13	
	80	23		45		0,18		13		11		0,09	
ПМФС	20	6,9	5,2	20	3,2	0,29	-2,7	2,4	7,3	4,6	3,7	0,19	-2,8
	60	20		31		0,16		12		12		0,10	
	80	22		34		0,15		15		13		0,08	
ПМФС+Р, N-содержащий продукт	20	5,7	5,4	18	2,3	0,31	-2,9	3,9	5,5	7,7	3,0	0,19	-2,7
	60	17		28		0,17		13		15		0,11	
	80	27		35		0,13		20		18		0,08	
ПМФС+алкилалкоксисилан	20	2,7	6,8	6,2	5,0	0,23	-1,7	1,6	3,4	2,7	4,8	0,17	-2,5
	60	13		19		0,15		7,0		6,5		0,09	
	80	19		27		0,14		13		11		0,07	

Знание E и ΔH дает возможность ориентировочно определить коэффициенты диффузии, проницаемости или сорбции этих полимеров при различных температурах.

Из таблицы видно, что коэффициенты диффузии и проницаемости исследованных полимеров достаточно велики. Для сравнения отметим, что константа диффузии отвержденных эпоксидных смол, определенная на этой же установке, для азота при 20° составляет $\sim 2 \cdot 10^{-9}$ см²/сек и полиэфирных — $2 \cdot 10^{-8}$ см²/сек.

Таким образом, константы диффузии и проницаемости исследованных кремнийорганических полимеров на один-два порядка выше, чем у органических. Однако они приблизительно на два порядка меньше, чем у полидиметилсилоксана.

Константы диффузии и проницаемости исследованных полиорганосилоксанов растут с повышением температуры, что является общей закономерностью для полимеров. Сорбция газов в полимерах с повышением температуры, наоборот, падает. Константы диффузии и проницаемости исследованных полимеров для кислорода получились более высокими, чем для азота. Это, вероятно, связано с большей способностью кислорода к физическому взаимодействию с изученными полимерами.

Таким образом, параметры процессов переноса в исследованных нами трехмерных полиорганосилоксановых полимерах зависят от их состава и структуры. Увеличение содержания в них метильных групп приводит к повышению коэффициента диффузии, что свидетельствует об уменьшении межмолекулярных взаимодействий в полимере. Заметное понижение коэффициентов диффузии и сорбции газов в отвержденном ПМФС с введенной добавкой алкилалкоксисилана связано, по-видимому, с увеличением плотности трехмерной сетки. Полученные данные показывают, что использованный в работе алкилалкоксисилан является не только активным растворителем, но и сшивающим агентом для исследованных олигомеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. М. Бэррер, Диффузия в твердых телах, Изд-во иностр. лит., 1948.
2. R. M. Barrer, H. T. Chio, J. Polymer Sci., C10, 111, 1965.
3. R. M. Barrer, J. A. Varie, N. K. Raman, Polymer, 3, 595, 1962.
4. Б. А. Киселев, А. В. Никифоров, Пласт. массы, 1967, № 5, 45.
5. К. Роджерс, Сб. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений, «Мир», 1968.
6. Л. И. Кротова, В. Н. Манин, В. В. Лаврентьев, Пласт. массы, 1969, № 1, 68.

УДК 541.64:542.954:547.541

ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ БЕНЗИДИН-2,2'-СУЛЬФОНА И ХЛОРАНГИДИДА ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Т. К. Соловьева, Л. С. Эфрос, Н. Н. Хоботова,
И. Н. Серухина

За последние годы появились работы, в которых приведены экспериментальные данные по синтезу полициклосульфониамидов [1, 2], однако полученные полимеры имеют невысокий молекулярный вес и поэтому не могут быть с успехом переработаны в пленки, волокна и другие изделия.

Настоящая работа посвящена изучению условий синтеза высокомолекулярного поли-4,4'-дифенил-2,2'-сульфонтерeftаламида и исследованию некоторых свойств его разбавленных и концентрированных растворов.

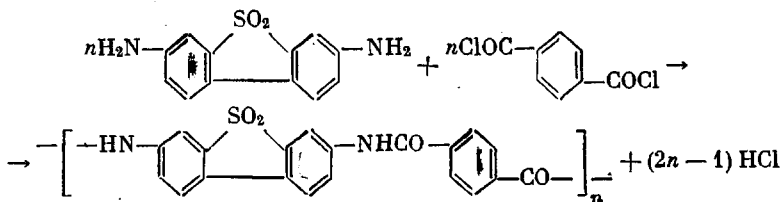
Бензидин-2,2'-сульфон (БС) * получали по методу [3] и очищали перекристаллизацией из диметилформамида (ДМФА); т. пл. очищенного БС 320–323°.

Хлорангидрид терефталевоы кислоты (ХАТК) очищали перекристаллизацией из петролейного эфира и перегонкой при 115°/2 тор; т. пл. очищенного ХАТК 84°.

Хлористый литий (х.ч.) обезвоживали прокаливанием при 350°, после чего готовили насыщенный раствор его в свежеперегнанном N,N-диметилацетамиде (ДМАА). Для полного удаления влаги от насыщенного раствора отгоняли часть растворителя, а кубовый остаток сушили молекулярными ситами, прокаленными при 300° в течение 5 час. Влажность полученного таким образом растворителя не превышала 0,05% (по Фишеру).

Синтез полимеров осуществляли в колбе, снабженной интенсивной мешалкой, устройством для ввода сухого азота и термометром. БС растворяли в амидном растворителе при комнатной температуре, затем раствор охлаждали и добавляли ХАТК порциями с интервалом через 15 мин. Из полученного полимерного раствора отливали пленки, характеристическую вязкость которых определяли в 96%-ной H₂SO₄ при 25° (средние значения минимум для трех синтезов).

Реакцию осуществляли в условиях низкотемпературной поликонденсации БС с ХАТК в амидных растворителях по следующей схеме:



При увеличении полярности растворителя (табл. 1) повышается его растворяющая способность, что приводит к получению более высокомолекулярного раствора. Наибольшего повышения молекулярного веса можно достигнуть введением неорганических солей, например LiCl, в относительно неполярный растворитель ДМАА (табл. 1).

При увеличении содержания соли в системе молекулярный вес получающегося полимера возрастает, достигая максимума, и при дальнейшем увеличении концентрации соли понижается (рис. 1).

* Бензидин-2,2'-сульфон получен А. В. Ивановым и Н. А. Лакомовой.