

Таблица 2

Изменение физико-механических свойств пленок полиимидов и их производных, подвергшихся гидролизу

Полимер	Прочность и удлинение при разрыве при продолжительности гидролиза (мин.) при 20°					
	0		180		300	
	σ_p , $\kappa\text{Г}/\text{см}^2$	ϵ_p , %	σ_p , $\kappa\text{Г}/\text{см}^2$	ϵ_p , %	σ_p , $\kappa\text{Г}/\text{см}^2$	ϵ_p , %
ПМ	1490	52	920	14	810	10
ПМ-V	850	42	840	10	630	5
ПЭИ-II	1670	55	990	4	Хрупкая	
ПЭИ-III	1470	5	1290	3,5	1225	4,0
ПЭИ-IV	1415	9	1310	4,5	1170	4,0
ПЭАИ-I	1880	11	1640	5,0	814	1,5

заметно уменьшаются значения удлинения при разрыве, благодаря чему пленки становятся хрупкими.

При подкислении щелочных растворов после 5-часовой обработки полимеров 0,5 н. NaOH были выделены полиамидокислоты со степенью полимеризации $n=1-3$. Полный щелочной гидролиз полимеров ПМ и ПЭИ-II осуществлялся обработкой их 1 н. NaOH в течение 40 час. при 100°. Продуктами гидролиза были в случае полимера ПМ пиromеллитовая кислота и 4,4'-диаминодифениловый эфир, а в случае полимера ПЭИ-II — тримеллитовая кислота, диаминодифениловый эфир и гидрохинон.

Таким образом, щелочной гидролиз изученных полимеров проходит через стадию образования соответствующих полиамидокислот и далее исходных продуктов (тетра- или трикарбоновых кислот, ароматических диаминов и бисфенолов).

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10 IV 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Nishizaki, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 69, 1933, 1966.
2. C. S. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramo, C. E. Berr, W. M. Edwards, K. L. Oliver, J. Polymer Sci., A3, 1373, 1965.
3. D. R. Russel, J. Appl. Polymer Sci., 15, 2965, 1971.
4. П. П. Нечаев, Ю. В. Мусеев, Е. В. Комзолкина, З. В. Геращенко, Я. С. Выгодский, Г. Е. Заиков, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 2723.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, З. В. Геращенко, Н. И. Лушкина, Высокомолек. соед., A14, 1922, 1972.

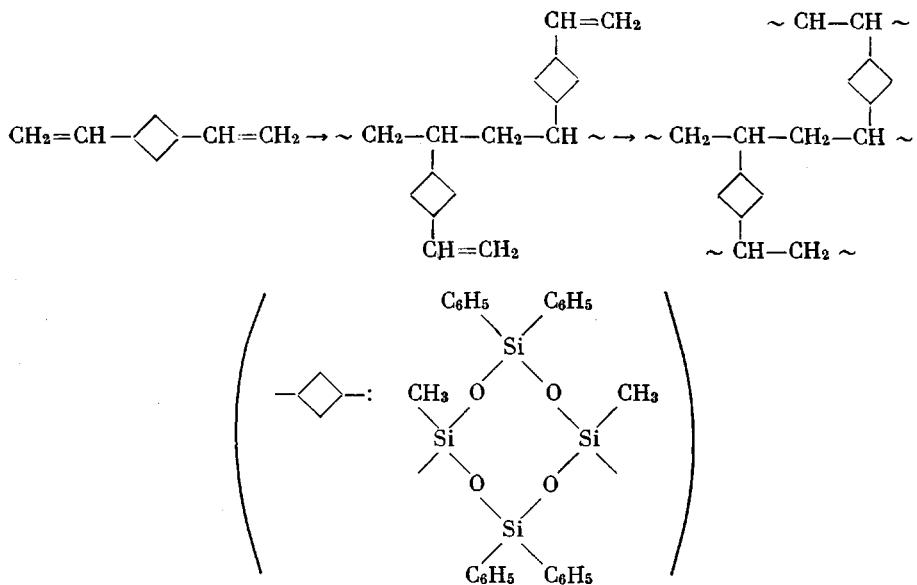
УДК 541.64.547.1'128

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1,5-ДИМЕТИЛ-1,5-ДИВИНИЛ-3,3,7,7-ТЕТРАФЕНИЛЦИКЛОТЕТРАСИЛОКСАНА

*К. А. Андрианов, О. Г. Блохина, Л. М. Волкова,
Б. Л. Принц*

При исследовании радикальной полимеризации винилсиланов было найдено, что в случае винилхлорсиланов и винилалкоксисиланов наряду с основной реакцией полимеризации имеет место передача цепи на мономер [1-3], что приводит к получению низкомолекулярных продуктов. При полимеризации бис-(метилвинил)тетрафенилциклотрасилюксана получен спильтый полимер [4].

Цель данной работы — изучение кинетики полимеризации 1,5-диметил-1,5-дивинил-3,3,7,7-тетрафенилциклотетрасилоксана (I). Предварительные опыты показали, что перекись бензоила является малоэффективным инициатором для полимеризации I. В присутствии перекисей трет.бутила и дикумила при температурах выше 100° образуются твердые спищие полимеры. Схематично реакцию можно представить следующим образом.



Для изучения реакции были использованы дилатометрический метод, определение содержания винильных групп и количества гель-фракции в процессе реакции. В качестве инициатора была выбрана перекись дикумила (ПДК).

В присутствии 0,125 % ПДК при 150° реакция проходит очень медленно и только через 9 час. конверсия по винильным группам достигает 12 % (рис. 1, кривая 1), а изменение объема полимеризующейся массы — 0,9 %

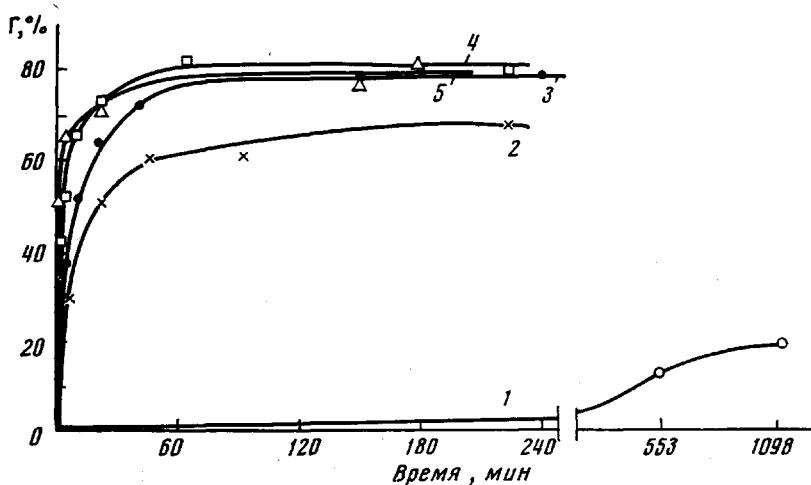


Рис. 1. Изменение глубины превращения (по содержанию винильных групп) во времени при 150°

Количество ПДК, %: 1 — 0,125; 2 — 0,25; 3 — 0,5; 4 — 1,0; 5 — 2

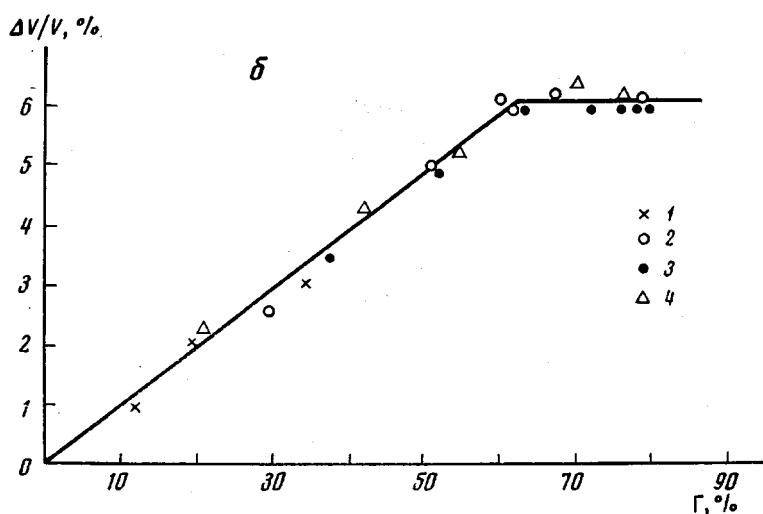
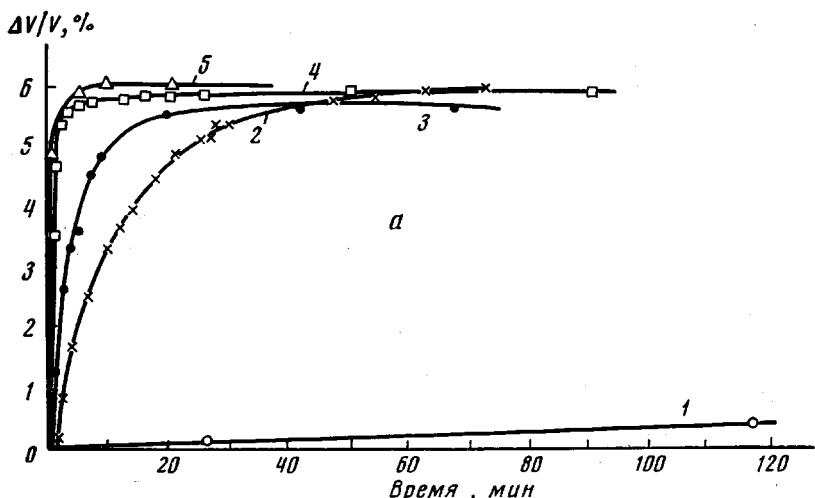


Рис. 2. Зависимость усадки от времени (а) и глубины превращения (б)
Количество ПДК, %: а: 1 — 0,125; 2 — 0,25; 3 — 0,5; 4 — 1,0; 5 — 2; 6: 1 — 0,125;
2, 4 — 0,25; 3 — 0,5. Температура, °С: а — 150°, б: 1—3 — 150, 4 — 130°

(рис. 2, а, кривая 1). При увеличении количества ПДК до 0,25 и 0,5% скорость полимеризации резко увеличивается и через 10 мин. конверсия по винильным группам составляет 40 и 52%, а усадка — 3,5 и 5% соответственно. Изменение усадки полимеризующейся массы сильно замедляется через 35 и 20 мин., приближаясь к 6%, что соответствует конверсии по винильным группам ~60%. При дальнейшем нагревании в течение 2 час. усадка остается постоянной при некотором увеличении глубины превращения. Для этих трех случаев наблюдается линейная зависимость между усадкой до 6% и глубиной превращения до ~60% (рис. 2, б). В присутствии 1 и 2% ПДК полимеризация проходит очень быстро и конверсия по винильным группам достигает высоких значений (рис. 1, кривые 4, 5). При этом процесс полимеризации сопровождается образованием пространственного полимера (рис. 3, кривые 4, 5). Для доказательства того, что изменение усадки можно отнести только за счет полимеризации по винильным группам, а не за счет возможного раскрытия Si—O—Si-связи цикла I, было дополнительно исследовано поведение 1,1,5,5-тетраметил-3,3,7,7-тетрафенилциклотрасилоксана в присутствии 1% ПДК при 150°.

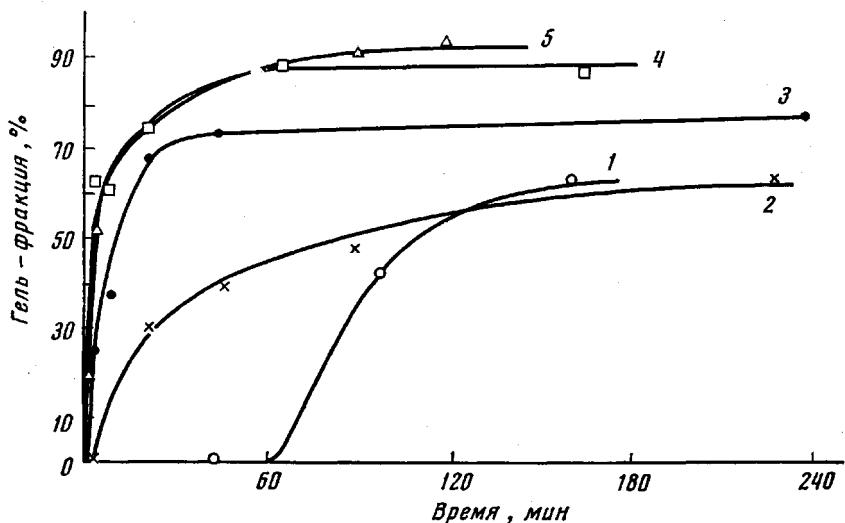


Рис. 3. Изменение количества гель-фракции во времени
Температура: 1 — 130, 2—5 — 150°; количество ПДК, %: 1, 2 — 0,25, 3 — 0,5,
4 — 1, 5 — 2

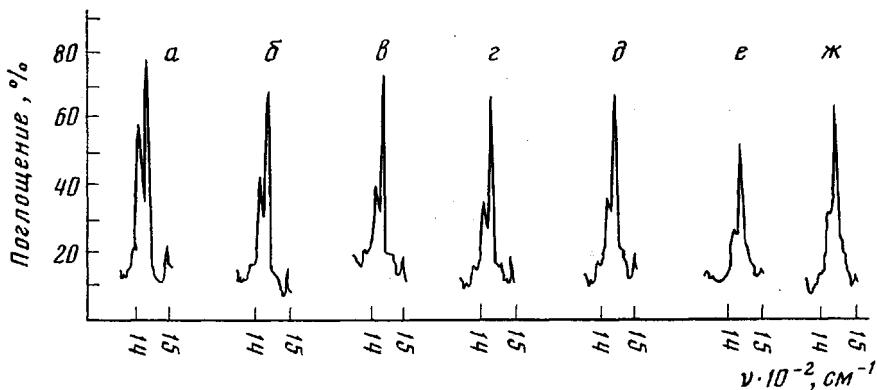


Рис. 4. Изменение характера полос поглощения винильных (1410 см^{-1}) и фенильных (1430 см^{-1}) групп в процессе полимеризации при 150° и 1% ПДК
Время полимеризации, мин.: а — 0, б — 1, в — 3, г — 7, д — 20, е — 63, ж — 163

В течение 30 мин. не происходило изменения объема, после чего наблюдалось выделение газообразных продуктов. Изменение содержания винильных групп в процессе полимеризации видно из ИК-спектров (рис. 4). На рис. 5 и 6 показано влияние температуры на скорость полимеризации. Было найдено, что при температурах ниже 100° полимеризация практически не проходит в течение нескольких часов. При 110° и 0,25% ПДК полимеризация протекает медленно и глубина превращения через 3 часа составляет лишь 5%, а усадка — 0,8%. При 130 и 150° через 40 мин. конверсия по винильным группам достигает 32 и 60%, а усадка — 2,2 и 5,5%. При этом соблюдается линейная зависимость между усадкой и глубиной превращения (рис. 2, б). Гелеобразование наблюдается при глубине превращения $>30\%$ (рис. 3, кривые 1, 2). При 170 и 190° в присутствии 0,25% ПДК полимеризация проходит быстро в течение первых минут, и конверсия по винильным группам достигает высоких значений (рис. 5, кривая 4). Однако при уменьшении количества ПДК до 0,125% скорость реакции резко снижается даже при температурах 190 и 210° (рис. 6, кривые 6, 7). При сравнении этих кривых с кривой 1, рис. 1

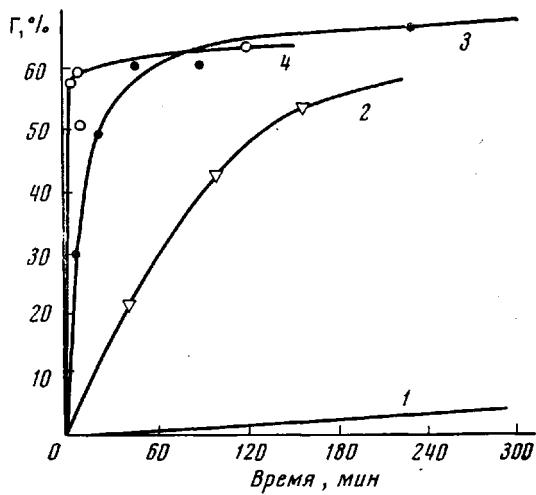


Рис. 5. Изменение глубины превращения во времени в присутствии 0,25% ПДК: 1 – 110, 2 – 130, 3 – 150, 4 – 170°

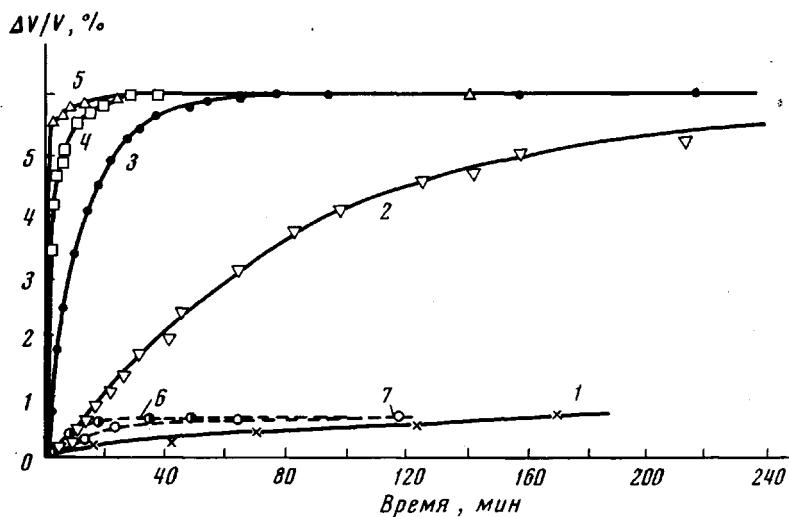


Рис. 6. Изменение усадки от времени. Количество ПДК, %: 0,25 (1–5) и 0,125 (6, 7); температура: 1 – 110, 2 – 130, 3 – 150, 4 – 170, 5, 6 – 190, 7 – 210°

(0,125% ПДК, 150°) видно, что при малых количествах ПДК температура реакции не оказывает такого существенного влияния на скорость полимеризации.

Графическим дифференцированием из данных конверсии по винильным группам найдены скорости реакции. При использовании уравнения $w/[M] = w_0 + \alpha\Gamma$, предложенного для трехмерной полимеризации [5], построены кривые зависимости приведенной скорости от глубины превращения при различных температурах и количествах ПДК (рис. 7), найдены начальные скорости полимеризации w_0 . С увеличением количества ПДК и повышением температуры резко возрастает приведенная скорость, и автоморождение сдвигается в сторону более глубоких степеней превращения. Линейная зависимость w_0 от концентрации инициатора в степени 0,5 при 150° и количествах ПДК 0,25–1% свидетельствует, что в области $0 \leq \Gamma \leq \Gamma_{\max}$ имеет место квадратичный обрыв цепи. Графическим методом по температурной зависимости $\lg w = f(T)$ при постоянных глубинах превра-

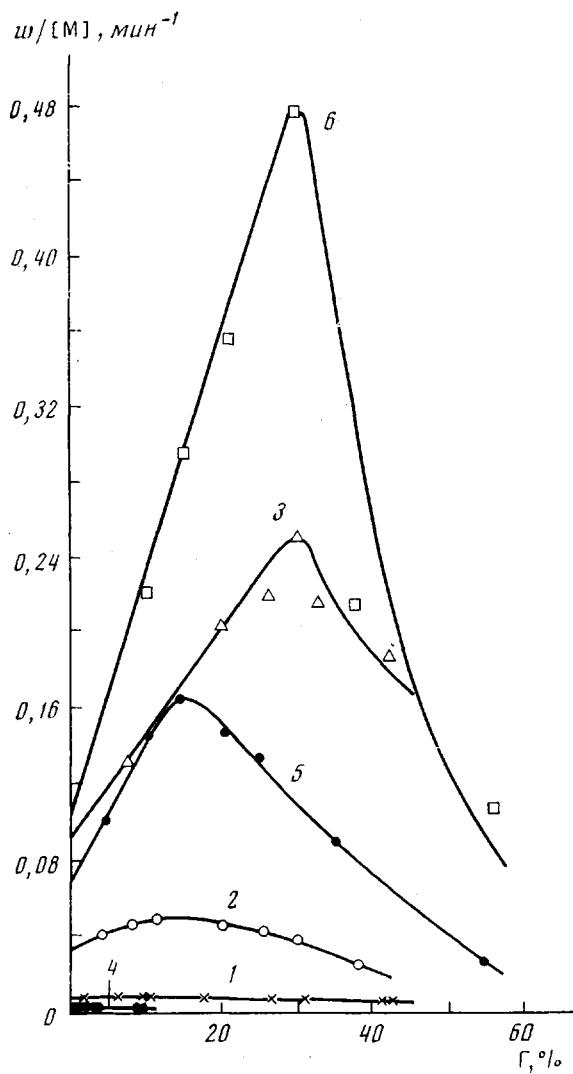


Рис. 7. Зависимость приведенной скорости полимеризации от глубины превращения при содержании ПДК, %: 0,25 (1-3), 0,125 (4), 0,5 (5) и 1 (6); температура: 1 – 130, 2, 4-6 – 150, 3 – 170°

щения в интервале 130–170° найдено, что $E_{\text{eff}} = \text{const} = 25,7 \text{ ккал/моль}$ при глубине превращения 5–20%; однако E_{eff} увеличивается при дальнейшем повышении глубины превращения, что является подтверждением жесткокепчного строения полимера.

Для полимеризации использовали соединение I, полученное по модифицированной методике [4] и перекристаллизованное из этилового спирта; т. пл. 83–84°, 82–84° [4] и 88–89° [6].

Полимеризация I. Все опыты проводили по единой методике. Так как I имеет высокую температуру плавления, не полимеризуется при температурах ниже 100° и плохо растворим в полиэтилсиликсановой жидкости № 5, то применяли разъемную конструкцию дилатометра с затворной и передающей жидкостью № 5. В ячейку дилатометра емкостью ~1 мл помещали ~1 г навески вещества, расплавленного при 90–95° и содержащего заданное количество ПДК. По охлаждении заливали жидкость № 5, и ячейку присоединяли к калиброванному капилляру. Дилатометр одновременно с ампулами, заполненными так же, как и дилатометр, помещали в терmostатированную баню с заданной температурой ($\pm 0,1^\circ$). Отмечали усадку полимеризующейся массы и периодически определяли глубину полимеризации по зна-

чению бромного числа и содержание гель-фракции. Однако в присутствии 1 и 2% ПДК при 150° и 0,25% ПДК при 170 и 190° не было соответствия между усадкой и глубиной превращения, так как реакция проходила быстро в первые минуты после опускания дилатометра, то, вероятно, наряду с расширением исходного I и передающей жидкости № 5 происходила уже частичная полимеризация I и усадка полимера. В результате этих двух процессов суммарный подъем жидкости до начала отсчета был тем ниже ожидаемого, чем выше была скорость полимеризации в начальный момент. Пользуясь калибровочной кривой (рис. 2, б) или принимая максимальную усадку, равную 6%, были построены кривые 4 и 5 (рис. 2, а и б). Бромные числа определяли титрованием навески продукта 0,1 г. раствором брома в ледяной уксусной кислоте.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16 IV 1974

ЛИТЕРАТУРА

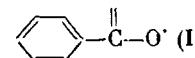
1. G. H. Wagner, D. L. Baily, A. N. Pines, Industr. and Engng Chem., 45, 367, 1953.
2. К. А. Андрианов, Ю. И. Андронов, Докл. АН СССР, 175, 345, 1967.
3. К. А. Андрианов, Н. В. Делазари, Н. А. Емелькина, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 2265.
4. H. Hartung, R. Borchet, Пат. США 307962, 1962; РЖХим, 1964, 2Н72П.
5. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967.
6. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, Т. В. Астапова, Г. Ф. Виноградова, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 2628.

УДК 541(64+459)

РАСПАД ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА В ПОЛИОКСИПРОПИЛЕНТРИОЛЕ

*И. С. Егорова, В. Е. Ложкин, Г. А. Якуш,
Д. П. Миронов*

В последние годы широкое распространение получили привитые сополимеры на основе олигомерных полигидроксильных соединений и винильных мономеров — полимер-полиолы [1—3]. Синтез полимер-полиолов осуществляется методом радикальной привитой сополимеризации с использованием реакции передачи цепи. В качестве инициаторов в основном используют перекисные соединения [4]. Поэтому взаимодействие олигоэфира с перекисью представляло как практический, так и теоретический интерес.

Известно [5—6], что термический распад перекиси бензоила ПБ во многих растворителях приводит к образованию радикалов  (I)

и  (II). Если распад перекиси происходит в присутствии активных акцепторов радикалов, то реакция образования радикалов II полностью подавляется, в отсутствие — проходит до образования II. Образующиеся бензоатные и фенильные радикалы, вступая в реакции с молекулами

Таблица 1

Характеристика продуктов распада ПБ в полиоксипропилентриоле

[ПБ], %	БК	CO ₂	C=O
	моль/моль ПБ		
0,8	1,00	0,25	—
2,0	0,99	0,30	0,6
5,0	1,00	0,27	0,6

Таблица 2

Характеристика ППТ (до и после обработки ПБ)

[ПБ], %	Двойная связь, %		Мол. вес	
	до	после	до	после
2,0	0,4	0,42	2960	2750
5,0	0,4	0,44	—	—