

в спектре ЯМР ^{13}C появляются линии, характерные для спектра чистой полиакриловой кислоты и отражающие возможность различного сочетания между собой звеньев АК («голова к хвосту» и «голова к голове»). Спектр статистического сополимера АК и ВДХ, полученного сополимеризацией в массе и отличающегося меньшим содержанием звеньев АК, беднее линиями и, в частности, содержит лишь одну линию, отвечающую группе $-\text{COOH}$ (табл. 2). Это связано, по-видимому, с тем, что при таком составе относительно мало участков, в которых звенья АК непосредственно соединены друг с другом.

Таким образом, экспериментальные данные, полученные в настоящей работе, показывают, что в эффекте матричной сополимеризации ВДХ и АК на полиамидах, задающих состав сополимерных цепей и чередование в них мономерных звеньев, решающую роль играет ориентированная фибрillлярная структура подложки, способствующая упорядочению процесса формирования сополимерных цепей в адсорбционном слое. Подобное влияние ориентации подложек наблюдалось ранее при изучении эффекта стереорегулярной полимеризации в адсорбционных слоях [7].

Центральный научно-исследовательский
институт хлопчатобумажной промышленности

Поступила в редакцию
28 XII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Л. Цетлин, В. Н. Голубев, Докл. АН СССР, 201, 881, 1971.
2. В. Н. Голубев, П. В. Петровский, В. И. Робас, К. С. Соловьева, Э. И. Федин, Б. Л. Цетлин, Докл. АН СССР, 219, 104, 1974.
3. Б. С. Авербух, В. Н. Голубев, К. С. Соловьева, Б. Л. Цетлин, Высокомолек. соед., А17, 2411, 1975.
4. Б. Л. Цетлин, Высокомолек. соед., 8, 2611, 1968.
5. Б. Л. Цетлин, А. В. Власов, И. Ю. Бабкин, Сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1973, стр. 131.
6. S. Gogolewski, Polymer, 14, 463, 1973.
7. А. В. Власов, Л. И. Малахова, Б. Л. Цетлин, М. В. Шаблыгин, Высокомолек. соед., Б11, 557, 1969.

УДК 541.64 : 547.861.3

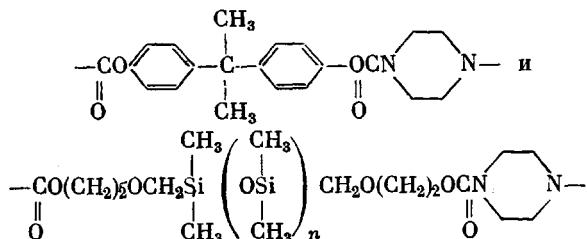
СОПОЛИМЕРНЫЕ ПОЛИСИЛОКСАНУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ ПИПЕРАЗИНА

Райгородский И. М., Гольдберг Э. Ш., Савин В. А.,
Алкаева О. Ф.

В литературе имеются немногочисленные сведения о полисилоксануретанах на основе кремнийорганических бисхлорформиатов и диаминов, полученных низкотемпературной поликонденсацией в растворе [1] и межфазной поликонденсацией [2]. Данные о синтезе и свойствах сополимерных силоксануретанов (ССУ) на основе олигомерных бисхлорформиатосилоксанов отсутствуют. Между тем, синтез таких ССУ методом межфазной поликонденсации представляет определенный интерес, так как позволяет получать линейные растворимые сополимеры с широким набором свойств.

В данной работе приведены некоторые экспериментальные данные об образовании и свойствах таких ССУ на основе пиперазина и кремнийсодержащих бисхлорформиатов в условиях совместной межфазной поликонденсации.

Полученные ССУ содержат элементарные звенья двух типов



Пиперазин дважды перегоняли над едким натрием; после перегонки получали белый порошок с т. пл. 104–105°.

Исходные бисхлорформиаты получали фосгенированием соответствующих диолов, их характеристики описаны ранее [3].

Хлороформ промывали 10%-ным раствором карбоната натрия, дистиллированной водой и сушили прокаленным CaCl_2 ; т. кип. 61°.

Подбор оптимальных условий проведения поликонденсации (концентрации реагентов, акцептора HCl , природы акцептора) осуществляли с использованием бисхлорформиатосилоксана (БХФС) с $n=12$. Для межфазной поликонденсации в системе хлороформ – вода исследовали два акцептора $\text{HCl}-\text{NaOH}$ и Na_2CO_3 . Выбор Na_2CO_3 :

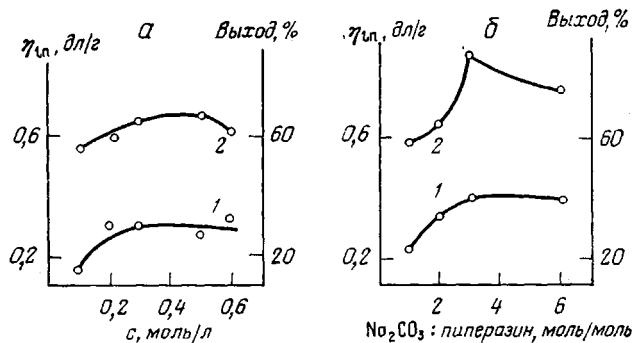


Рис. 1. Зависимость приведенной логарифмической вязкости (1) и выхода (2) ССУ от концентрации пиперазина в водной фазе (а) и от мольного соотношения Na_2CO_3 : пиперазин (б)

в качестве акцептора HCl вместо NaOH был обусловлен тем, что при одинаковых их концентрациях в системе выход и вязкость образующихся ССУ в случае применения щелочи значительно ниже, чем при использовании Na_2CO_3 .

ММР оценивали кривыми распределения по растворимости, полученными методом турбидиметрического титрования. Турбидиметрическое титрование проводили на турбидиметре ФЭТ в системе хлороформ – метанол, старт = 0,005 г/мл, число оборотов мешалки 64 об/мин, температура 25°.

Термогравиметрический анализ полимеров проводили на дериватографе, навеска образца 70 мг, скорость нагревания на воздухе 4,5 град/мин.

Механические свойства ССУ изучали на пленках, отлитых из хлороформа, на приборе типа «Поляния» при комнатной температуре.

Снятие термомеханических характеристик проводили на приборе с постоянной приложенной нагрузкой 4 кГ/см² и скоростью нагревания 2 град/мин.

Как видно из рис. 1, а, максимум для вязкости (кривая 1) и выхода (кривая 2) ССУ при равнообъемном соотношении водной и органической фаз приходится на диапазон концентраций диамина 0,3–0,5 моль/л.

При использовании эквивалентного количества Na_2CO_3 и при его двукратном избытке образуются сополимеры с невысокими приведенными логарифмическими вязкостями и выходами (рис. 1, б). Это, вероятно, можно объяснить тем, что в таких условиях пиперазин сам становится акцептором HCl и выводится из зоны реакции. Поэтому для получения ССУ с большей молекулярной массой и выходом необходимо количество акцептора, которое будет обеспечивать полное связывание HCl . В интер-

вале концентраций акцептора от 3 до 6 молей на 1 моль HCl значение молекулярной массы (вязкости) остается практически постоянным.

Обращает на себя внимание факт влияния содержания акцептора HCl на содержание Si в образующихся сополимерах.

Содержание акцептора, моль Na ₂ CO ₃ /моль HCl	1	2	2,5	3	6
pH среды	11,4	11,3	11,2	11,2	11,0
Найдено Si, % *	4,54	8,34	9,52	12,9	13,39
Мольная доля силоксана в сополимере	0,02	0,12	0,13	0,19	0,20

Приведенные данные показывают, что по мере увеличения содержания карбоната натрия в водной фазе сополимер обогащается кремниевоорганической компонентой. Такое явление нельзя объяснить только уменьшением степени гидролиза БХФС за счет изменения pH водной фазы (от 11,4 до 11,0), так как pH среды меняется незначительно. Вероятно, что в

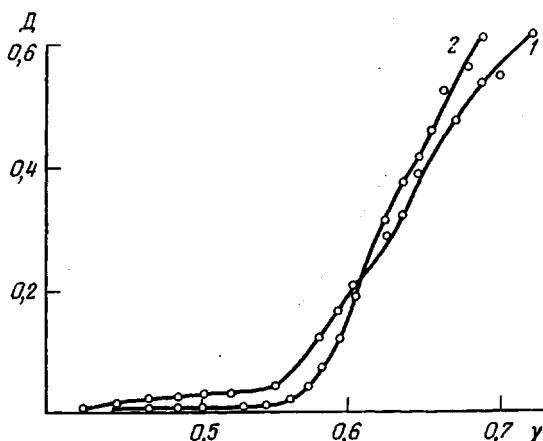


Рис. 2. Кривые турбидиметрического титрования для ССУ, полученных в присутствии ТЭА (1) и без него (2)

большей степени связано с действием неорганической добавки в гетерофазных системах (помимо ее чисто акцепторных свойств) как высаливания диаминов [4]. В нашем случае с увеличением количества карбоната натрия также, видимо, меняется и местонахождение реакционной зоны. Когда в системе мало карбоната натрия, зона реакции, вероятно, находится в части водной фазы или вблизи границы раздела фаз. За счет этого увеличивается гидролиз исходных БХФС, что ведет к уменьшению содержания кремния в сополимере. С увеличением концентрации карбоната натрия в реакционной среде происходит смешение зоны реакции в органическую фазу или по крайней мере в часть ее, что приводит к уменьшению степени гидролиза исходного БХФС.

Предполагается [5], что межфазная поликонденсация проходит по механизму нуклеофильного замещения S_N2. Поэтому можно было ожидать, что введение в зону реакции более нуклеофильного агента, чем пищеразин, будет влиять на характер протекания сополиконденсации. Однако при добавлении в систему каталитических количеств триэтиламина (ТЭА) состав и характеристическая вязкость ССУ не изменяются. Значение $[\eta]$ для ССУ, полученных с ТЭА и без него, в хлороформе равно 0,35 дL/g, а содержание Si в обоих случаях ~9%. Кроме того, как видно

* Вычислено для ССУ с мольной долей силоксансодержащих звеньев 0,2, 13,52% Si.

из рис. 2, характер ММР, оцененного методом турбидиметрического титрования, для обоих образцов идентичен. Вероятно, это можно объяснить тем, что пиперазин является достаточно активным мономером и способен сам катализировать данную реакцию.

Однако введение в межфазную систему катализитических количеств ТЭА оказывает влияние на структуру получаемых ССУ. По данным рентгеноструктурного анализа образцов ССУ, полученных в присутствии ТЭА и без него, первый имеет меньшую степень упорядоченности. Аналогичная картина наблюдается и в пленках, полученных из раствора в хлороформе.

Следует также отметить, что ССУ, полученные в присутствии катализитических количеств ТЭА, дают прочные и прозрачные пленки из раствора в хлороформе, в то время как пленки на основе полимеров, полученных без ТЭА, обладают повышенной хрупкостью.

Строение полученных ССУ подтверждается элементным анализом (таблица) и данными ИК-спектроскопии. Подтверждением того, что в условиях совместной межфазной поликонденсации образуются сополимеры, а не смесь гомополимеров, является отсутствие перегибов на кривых ММР (рис. 2).

Сополимерные силоксануретаны

(Концентрация пиперазина в водной фазе 0,4 моль/л, количество Na_2CO_3 в исходной смеси 3 моль на моль пиперазина)

Образец, №	Число силоксановых звеньев в исходном БХФС n	Мольная доля БХФС в исходной смеси	η_{In} дл/г	Выход сополимера после переконденсации, %	σ_p , kG/cm^2	$\varepsilon_{\text{отк}}$, %	Анализ, % **		Примечание
							N	Si	
1	12	0,2	0,42	87	250	30	5,43 5,95	12,91 13,52	Белое порошкообразное вещество, растворимое в хлороформе
2	20	0,2	0,33	60	150	40	3,14 4,69	14,95 15,92	То же
3	45	0,1	0,49	64	70	210	5,60 4,02	17,19 18,48	»
4	45	0,15	0,38	62			4,93 3,25	22,99 22,41	»
5	45	0,2	0,35	67	15	70	1,85 2,59	24,78 23,90	Белое резиноподобное вещество

* В хлороформе, $c=0,5$ вес. %.

** В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

Некоторые свойства синтезированных ССУ приведены в таблице. Все сополимеры, полученные в исследуемых условиях, обладают приведенной $\eta=0,33-0,49$ дл/г. При увеличении длины силоксанового фрагмента в полимерной цепи от 12 до 45 ед. SiO (образцы 1–3, таблица) наблюдается уменьшение напряжения при разрыве σ_p от 250 до 70 kG/cm^2 и увеличение относительного удлинения при разрыве $\varepsilon_{\text{отк}}$ от 30 до 210 %. С увеличением мольной доли БХФС в ССУ (образцы 3 и 5) напряжение при разрыве также уменьшается.

Сопоставление данных термомеханического и термогравиметрического анализов (рис. 3) показывает, что в ССУ вязкотекучее состояние реализуется до температуры разложения сополимеров. Образец 3 ($n=45$) имеет в интервале $-25-+125^\circ$ область высокоэластической деформации. Температура размягчения для образцов ССУ по данным термомехани-

ческих испытаний лежит в области 120–200°. Термическое поведение ССУ показывает, что при нагревании на воздухе потеря в весе при 350° составляет до 10% (рис. 3, б), причем с увеличением длины силоксанового фрагмента в полимерной цепи термостойкость практически не изменяется.

Следует отметить, что с увеличением содержания кремния в ССУ (>5%), т. е. с увеличением содержания хорошо растворимого блока,

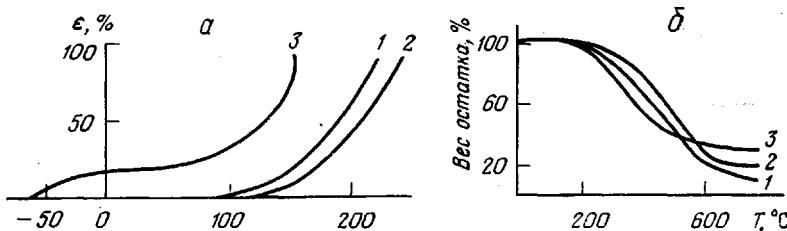


Рис. 3. Термомеханические (а) и термогравиметрические (б) кривые для ССУ на основе БХФС (20 мол.%) с $n=12$ (1), 20 (2), 45 (3)

$-[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-]_n$ – в блок-сополимере, резко увеличивается их растворимость в хлорированных углеводородах. В ряде случаев нами наблюдалась так называемая «потеря растворимости», когда полимер, полученный высаджением из реакционной смеси, повторно не давал раствора этой же концентрации. Вероятно, это можно объяснить образованием при синтезе сополимеров методом межфазной поликонденсации стабильных пересыщенных растворов [6].

Для оценки гидролитической устойчивости ССУ пленки на их основе были подвергнуты выдержке в различных средах (вода, 37°, 10 суток; вода, 80°, 1 сутки; этанол, 37°, 10 суток; 1%-ный водный раствор NaCl, 37°, 10 суток; 10%-ный раствор NaOH, 20°, 1 сутки; 10%-ный раствор HCl, 20°, 1 сутки). Сравнение ИК-спектров и физико-механических характеристик исследуемых образцов с исходным не обнаруживает существенных изменений их свойств.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт медицинских полимеров

Поступила в редакцию
13 I 1978

ЛИТЕРАТУРА

- Г. С. Гольдин, Л. С. Батурина, В. Д. Шелудяков, Г. Д. Хатунцев, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1974, вып. 13, стр. 33.
- Т. Танака, Х. Рёке, Т. Нонака, Котё кагаку дзасси, 71, 2088, 1968.
- И. М. Райгородский, Г. П. Бахаева, Л. И. Макарова, В. А. Савин, К. А. Андрианов., Высокомолек. соед., A17, 84, 1975.
- Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Высокомолек. соед., 7, 634, 1965.
- R. W. Morgan, S. L. Kwolek, J. Polymer Sci., 40, 299, 1959.
- R. W. Morgan, S. L. Kwolek, J. Polymer Sci., 62, 33, 1962.

УДК 541.64:539.3

ГРАНИЦЫ ПРИМЕНИМОСТИ СТЕПЕННОГО ЗАКОНА ДОЛГОВЕЧНОСТИ

Бартенев Г. М., Синичкина Ю. А.

Зависимость долговечности полимеров в высокоэластическом состоянии от напряжения растяжения подчиняется степенному закону [1]

$$\tau = C \sigma^{-b} e^{U/kT}, \quad (1)$$

где τ – долговечность, σ – истинное напряжение растяжения, U – энергия