

Эксплуатационные характеристики полученных из тройных систем пленок ПВХ (прозрачность пленок) определяли на ФЭК-56.

На рис. 1 приведены диаграммы состояния двухкомпонентных систем ПВХ – ДОФ и ПВХ – ROH. Система ПВХ – ROH не была получена, так как без пластификатора лубрикант не смешивается с полимером во всем диапазоне составов и температур (20–180°).

В системе ПВХ – ДОФ наблюдали верхнюю критическую температуру растворения, растворимость улучшалась при повышении температуры. Фазовая диаграмма ДОФ – ROH имеет вид, характерный для низкомолекулярных систем с одним кристаллическим компонентом [2]. Как видно из рис. 1, растворимость ДОФ в ROH в широкой области составов практически не меняется. Для обеих систем характерна плохая смешиваемость компонентов при комнатной температуре.

На рис. 2 приведена фазовая диаграмма тройной системы. Видно, что область гомогенного смешения достаточно мала, но в присутствии пластификатора становится возможным образование термодинамически устойчивой тройной системы с содержанием лубриканта до 3,5 %.

Данные фазовой диаграммы согласуются с результатами определения прозрачности пленок, полученных из тройных систем с разным содержанием лубриканта.

Лубрикант, вес. ч.	0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	5,0
Прозрачность пленки, %	81,5	82	76	73	67	60	30

Наилучшую прозрачность пленок наблюдали при содержании лубриканта не более 1,5–2 %. Это же соотношение компонентов обеспечивает хорошие технологические свойства смеси. Увеличение содержания лубриканта улучшает формуемость последней, однако уже при 5 % введенного лубриканта пленки при хранении и эксплуатации мутнеют, на их поверхности появляется тонкий выпотевший слой.

Анализ вещества, выделившегося на поверхности, проведенный с помощью ИК-спектроскопии, показал его идентичность с лубрикантом. В спектре лубриканта и в спектре соксобов с мутных пленок обнаружена четкая полоса поглощения при 3600 см^{-1} , отвечающая валентным колебаниям группы OH, входящей в состав высокомолекулярного спирта. Выделения пластификатора при хранении обнаружено не было.

Таким образом, фазовая диаграмма тройной системы позволяет обоснованно выбирать соотношения компонентов, отвечающие условиям равновесия (или взаимной смешиваемости) и обеспечивающие хорошие эксплуатационные свойства полученных полимерных пленок.

Авторы благодарят А. А. Тагер за внимание и интерес к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Деструкция и стабилизация поливинилхлорида, «Химия», 1972, стр. 172.
2. Л. Финдлей, Правило фаз, ГНТИ, 1932, стр. 404.
3. С. П. Папков, Студнеобразное состояние полимеров, «Химия», 1974, стр. 255.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
26.II.1980

Свердловский завод пластмасс

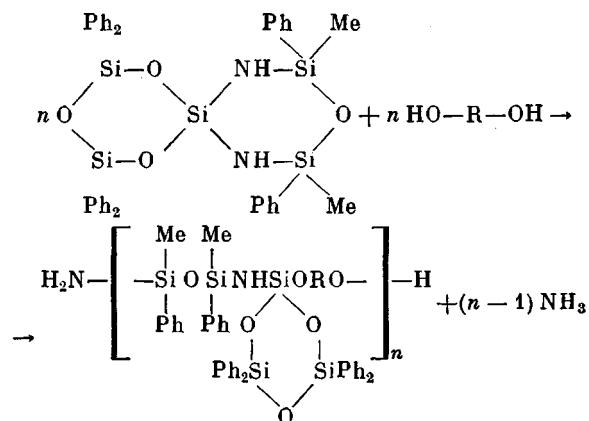
УДК 541.64:547.1'128

О РЕАКЦИИ ОРГАНОСПИРОБИЦИКЛОСИЛАЗАСИЛОКСАНОВ С ДИОЛАМИ

Котрелев Г. В., Жданова Е. А.

Органические и кремнийорганические диолы при взаимодействии с кремнийазотсодержащими гетероцикликами образуют полимеры со сравнительно высокими ММ и интересными физико-химическими свойствами [1–4]. Нами изучена реакция 2,2,4,4,8,10-гексафенил-8,10-диметилспиро-

(5,5)-пентасила-7,11-диаза-1,3,5,9-тетраоксана (I) с различными диолами с целью синтеза линейных кардосилоксановых полимеров



Подобные полимеры были получены в работе [5] гетерофункциональной конденсацией α,ω -дигидроксиполидиметилсилоксанов с 2,2-дихлортетрафенилциклотрисилоксаном в среде растворителя в присутствии акцептора HCl.

Поликонденсацию проводили в блоке или в растворе при мольном соотношении цикл : диол $1:1$ до прекращения выделения аммиака. Конверсия по выделившемуся аммиаку, а также свойства полученных веществ существенно зависят от химической природы исходного диола (таблица). В случае α,ω -дигидроксиполидиметилсилоксанов система в процессе конденсации теряла растворимость через 1,3 ч. Аналогичный результат наблюдали с дифенилолпропаном как в блоке, так и в растворе. 1,2-Бис-(гидроксиметил)карборан образует стеклообразный легкоплавкий растворимый в бензole полимер. N,N'-бис-(гидроксидиметилсилил)тетраметилциклокисилазан образует растворимые олигомеры, однако конверсия по аммиаку при этом невысока как в блоке, так и в растворе.

Взаимодействие 2,2,4,4,8,10-гексафенил-8,10-диметилспиро-(5,5)-пентасила-7,11-диаза-1,3,5,9-тетраоксана с диолами

Диол	Среда	T°	Время, ч	Количество выделившегося NH_3 , %	Гель-фракция %
$\text{HO}-\left(-\text{Si}(\text{Me})_2\text{O}-\right)_{25}-\text{H}$	В блоке	180	5	70	66 *
$\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ Me Me	В блоке	150	6,5	86	73
	Толуол	110	3,5	90	31
$\text{HOCH}_2\text{CH}-\text{CHCH}_2\text{OH}$ $\text{B}_{10}\text{H}_{10}$	Толуол	110	4,5	99	— **
	В блоке	140–200	4	48	—
$\text{HO}-\text{Si}(\text{Me})_2-\text{Si}(\text{Me}_2)_2-\text{Si}(\text{Me})_2-\text{OH}$	Толуол	110	9,5	40	—

* За 10 мин до структурирования $\eta_{\text{уд}}$ продукта в бензоле составляет 0,2.

** $\eta_{\text{уд}}=0,1$.

Ранее было показано [3], что конденсация органических и кремний-органических диолов с органоциклоксилазасилоксанами и силазанами имеет тенденцию к образованию разветвленных и даже сетчатых полимеров с атомом азота в узлах ветвления. Механизм образования трисилизамещенного атома азота, однако, до конца не изучен. Кроме того, в нашем случае возможен разрыв силоксанового цикла и образование центра ветвления на атоме кремния. Представляло интерес провести модельные реакции для выяснения возможности реализации того или другого варианта образования разветвленного полимера. С этой целью была проведена реакция полидиметилсилоксандиолов ($n=25$ и $n=2$) с гексаметилциклотри-

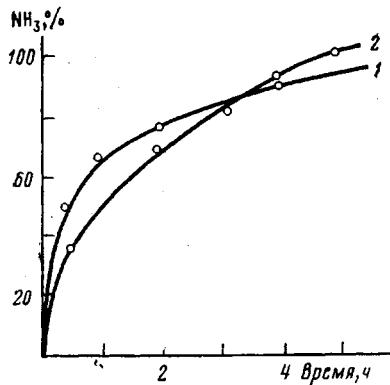


Рис. 1. Выделение аммиака при взаимодействии ГМЦС с α,ω -дигидроксиполидиметилсилоксанами с $n=2$ (1) и $n=25$ (2)

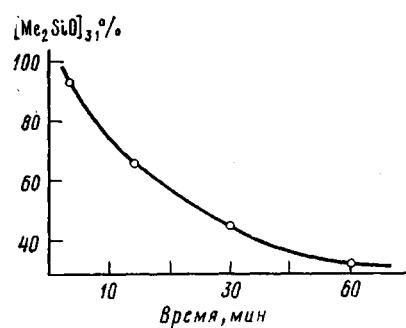
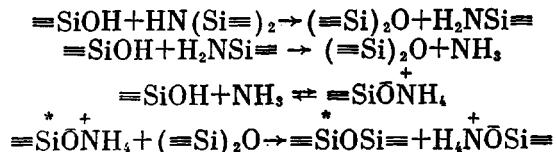
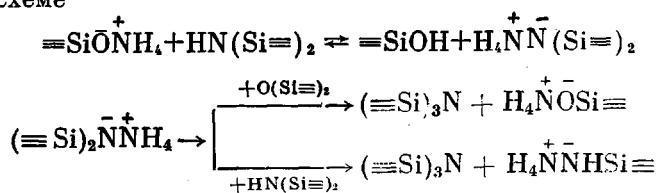


Рис. 2. Кривая убыли $[Me_2SiO]_s$ при взаимодействии его с ГМЦС и диолем ($n=2$)

силазаном (ГМЦТС) при 150° в блоке. Кривые выделения аммиака приведены на рис. 1. Образования нерастворимых продуктов не наблюдали. Максимальная вязкость 1%-ного раствора полимера на основе диола с $n=25$ в бензole достигала 0,82, а диола с $n=2-0,64$. Чтобы выяснить, происходит ли в условиях конденсации спироциклических соединений с диолами разрыв силоксановой связи, была проведена конденсация ГМЦТС и диола с $n=2$ в присутствии гексаметилциклотрисилоксана при мольном соотношении компонентов 1 : 1 : 1. Оказалось, что гексаметилциклотрисилоксан постепенно исчезает из реакционной смеси (рис. 2), т. е. в условиях конденсации происходит разрыв напряженного силоксанового тримера. Суммарно процесс можно представить в виде последовательности следующих реакций:



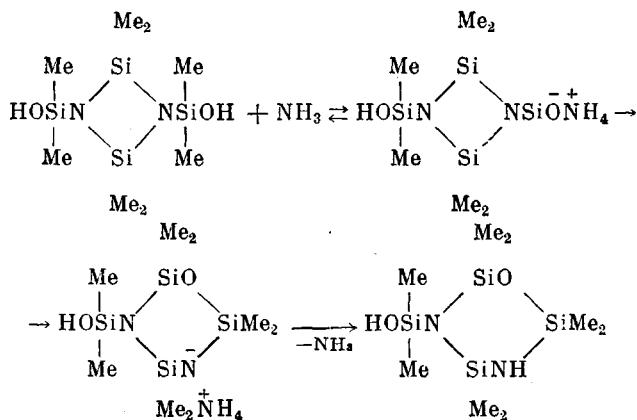
Таким образом, в состав образующегося сополимера входят все три компонента, в том числе и гексаметилциклотрисилоксан, который присоединяется к активному концу растущей цепи по последней реакции. Мы не исключаем возможности образования третичного атома азота в нашем случае по схеме



Однако концентрация трисилиламиногрупп, по-видимому, мала, и мы не наблюдали характерного для этой группы сигнала метильных протонов в ЯМР-спектре.

Переходя от модельных реакций к системе органоспироцикласилоксан — диол, можно отметить, что диол с меньшей кислотностью, например, 1,2-бис-(гидроксиметил)карборан дает растворимый продукт, в то время как силоксандиолы и дифенилолпропан образуют гели. В случае карбопрандиола равновесная реакция его с аммиаком сдвинута влево (см. выше) и ввиду низкой концентрации нуклеофильных частиц скорость реакции раскрытия силоксанового цикла незначительна, в то время как реакция раскрытия силазанового цикла и конденсации OH- и NH₂-групп протекает более полно (конверсия по аммиаку близка к 100%), что и приводит к образованию линейного или слабо разветвленного полимера. В системе с кремнийорганическими и ароматическими диолами концентрация нуклеофильных частиц, способных рыхкнуть силоксановый цикл, выше, и в результате сравнительно быстрого формирования разветвленного и сетчатого полимера и изменения подвижности молекул скорости реакций полимеризационной конденсации и их полнота меньше, чем в предыдущем случае.

Особый случай представляет N,N'-бис-(гидроксидиметилсилил)тетраметилциклоклодисилазан. Реакция начинается с раскрытия ГМЦТС и конденсации NH₂- и OH-групп. Однако с появлением в системе аммиака начинается с заметной скоростью реакция анионной перегруппировки



В результате уменьшается концентрация гидроксильных групп, реакция полимеризационной конденсации проходит с меньшей скоростью и полнотой и образуются низкомолекулярные олигомеры.

Полученные полимеры обладают хорошей термоокислительной стабильностью: потери веса начинаются при 350° и основной процесс деструкции протекает при температурах выше 400°.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. W. Breed, R. L. Elliott, Pat. USA 3366593, 1969.
2. К. А. Андрианов, Н. Г. Лекишвили, А. И. Ногайдели, Г. В. Котрелев, Р. Ш. Ткешлашвили, Высокомолек. соед., Б16, 496, 1974.
3. К. А. Андрианов, А. И. Ногайдели, Г. В. Котрелев, Н. Г. Лекишвили, Б. А. Камарийский, А. П. Крылов, Высокомолек. соед., Б17, 315, 1975.
4. К. А. Андрианов, Г. В. Котрелев, А. И. Ногайдели, И. В. Журавлева, Н. Г. Лекишвили, Ю. И. Толчинский, В. И. Пущич, Высокомолек. соед., А19, 451, 1977.
5. К. А. Андрианов, А. Б. Зачернюк, Е. А. Бурлова, Авт. свид. 602510, 1976; Бюлл. изобретений, 1978, № 14, стр. 85.