

1-фенилвинилфосфонокислотного звена сополимера имеют величину хим. сдвига 1,70 м.д. Пользуясь их относительной интенсивностью, можно найти состав сополимеров. Состав сополимеров можно также рассчитать, основываясь на соотношении площадей метоксильного синглета и фенильного дублета; проинтегрировав их (табл. 2).

Следует отметить, что сигнал ароматических протонов при $\delta=7,28$ — $7,57$ м.д. расщеплен (как и на спектрах ПМР мономера) на два пика, один из которых ($\approx 7,54$) отвечает трем — два мета- и один *пара*-, а другой ($\approx 7,30$) — двум *ортого*-протонам.

Особый интерес представляет сигнал метоксильных протонов ($\delta=3,46$ м.д.) сополимеров. В нашем случае на его хим. сдвиг и возможное расщепление практически не влияет конфигурация соседних M_1 или M_2 звеньев. Это обусловлено тем, что сополимеры в основном состоят из последовательностей звеньев MMA с $n=3$ — 4 , куда отдельными звеньями включены остатки ФВФК.

Таким образом, наличие в полимеризующейся смеси ФВФК приводит к получению макромолекул упорядоченной структуры, вследствие чего предельно малые количества этой добавки способствуют повышению ММ полимеров. Меняя количество ФВФК в исходной смеси можно регулировать ММ полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vara Prasad D. V., Mahadevan V. Polymer Bull., 1980, v. 2, № 2, p. 117.
2. Мирхаликова X. У. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ташкент: ТПИ, 1975.
3. Бови О., Фрэнк А. ЯМР высокого разрешения макромолекул. М.: Химия, 1977, с. 85.
4. Гиндин А. М., Абкин А. Д., Медведев С. С. Докл. АН СССР, 1947, т. 56, № 1, с. 177.

Ташкентский политехнический
институт

Поступила в редакцию
5.X.1983

УДК 541.64:547.1'128

СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА СМЕСЯМИ ОЛИГОСИЛАНОВ С СОЛЯМИ КООРДИНАЦИОННО- НЕНАСЫЩЕННЫХ МЕТАЛЛОВ

Троицкий Б. Б., Троицкая Л. С., Яхнов А. С.,
Новикова М. А., Разуваев Г. А.

Малотоксичные, хорошо распределаемые в полимере стабилизаторы представляют особый интерес в практике стабилизации ПВХ.

В настоящей работе в качестве таких стабилизаторов впервые изучены олигосиланы и их смеси с солями координационно-ненасыщенных металлов.

В работе использовали суспензионный ПВХ, охарактеризованный в работе [1]. Олигосиланы общих формул $Me(SiMe_2)_nMe$ ($n=2$ — 5), $\sim(SiMe_2)_m \sim (m > 10)$ синтезировали по реакции Me_2SiCl_2 с литием в растворе ТГФ в присутствии Me_3SiCl по методикам работы [2]. Использовали тексаметилдисилан (I), декаметилтетрасилан (II), додекаметилпентасилан (III), полидиметилсилан $\sim(SiMe_2)_m \sim$ (IV). Их константы близки к литературным данным [3—5]. За чистотой жидкых олигосиланов I—III следили с помощью ГЖХ. Они содержали не менее 90—96% основного вещества, примеси — олигосиланы с другим значением n . Олигосилан IV представ-

ляет собой белый порошок, т. пл. 493 К с разложением (лит. данные 493–633 К с разложением [5]).

Стеараты металлов получали по методикам работы [6]. Стеарат цинка имел т. пл. 403 К (лит. данные 403 К [7]). Стеарат кадмия имел т. пл. 408–409 К; вычислено 16,55% Cd; найдено 16,65% Cd. Стеарат алюминия, т. разл. выше 473 К; вычислено 3,08% Al; найдено 3,51% Al. Стеарат свинца – т. пл. 413 К (лит. данные 388,7 К [7]); вычислено 26,77 Pb; найдено 27,34% Pb. Дистеарат дигидрохлорированного дибутилолювого имел т. пл. 327–328 К (лит. данные 321–323 К [8]). CdCl_2 , SnCl_2 освобождали от кристаллизационной воды по известным методикам. Ba_2SnCl_2 имел т. пл. 315 К (лит. данные 316 К [9]).

Термический распад ПВХ проводили в вакуумированных до $\sim 10^{-2}$ Па ампулах при $(453–463) \pm 0,5$ К. Методика определения скорости дегидрохлорирования, спивки, методика получения электронных спектров поглощения образцов полимера описаны в работе [1].

Установлено, что олигосилены – неэффективные стабилизаторы ПВХ при его термораспаде. В их присутствии наблюдается незначительное уменьшение скорости дегидрохлорирования полимера (рис. 1, кривые 3–3'''), причем кривые распада полимера в присутствии олигосиленов с разными значениями n практически совпадают.

Некоторое уменьшение скорости дегидрохлорирования ПВХ обусловлено тем, что олигосилены реагируют с HCl – катализатором распада ПВХ. В ИК-спектрах жидких продуктов термораспада ПВХ в присутствии олигосиленана III имеются полосы поглощения, соответствующие связям $\text{Si}-\text{Cl}$ (1475 см^{-1}) и $\text{Si}-\text{H}$ ($2135, 2180 \text{ см}^{-1}$). Мы изучили кинетику поглощения хлористого водорода соединением IV при 453 К волюметрическим методом (рис. 2, кривая 1). За 120 мин реакция проходит на 50% по количеству прореагировавшего HCl .

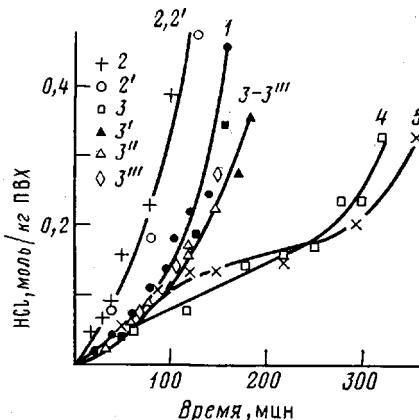
Рис. 1. Дегидрохлорирование ПВХ при 453 К в вакуумированных до $\sim 10^{-2}$ Па ампулах без добавок (1) и с добавками (моль/кг ПВХ) олигосиленанов и их смесей с солями металлов: 2 – $0,94 \cdot 10^{-3}$ стеарата цинка; 2' – $3,3 \cdot 10^{-3}$ CdCl_2 ; 3 – 0,1 I; 3' – 0,1 II; 3'' – 0,1 III; 3''' – 0,1 усл. моль/кг ПВХ IV; 4 – 0,1 II + $+ 3,3 \cdot 10^{-3}$ CdCl_2 ; 5 – 0,1 III + $+ 0,94 \cdot 10^{-3}$ стеарата цинка

(475 см^{-1}) и $\text{Si}-\text{H}$ ($2135, 2180 \text{ см}^{-1}$). Мы изучили кинетику поглощения хлористого водорода соединением IV при 453 К волюметрическим методом (рис. 2, кривая 1). За 120 мин реакция проходит на 50% по количеству прореагировавшего HCl .

При термораспаде ПВХ с олигосиленанами происходит постепенное углубление окраски полимера. Олигосиленаны, как видно из рис. 3 (кривая 4), несколько увеличивают количество нерастворимой фракции в начале распада полимера.

Обнаружено, что при совместном использовании олигосиленанов с солями координационно-ненасыщенных металлов наблюдается значительный синергический эффект по скорости дегидрохлорирования (рис. 1, ср. кривые 2, 3' с кривой 5; кривые 2', 3' с кривой 4) и изменения цвета полимера. Отметим, что соли координационно-ненасыщенных металлов при используемых концентрациях увеличивают скорость дегидрохлорирования полимера (рис. 1, кривые 2, 2'). При термораспаде ПВХ с данными смесями в течение периода T происходит незначительное окрашивание полимера, что подтверждают электронные спектры поглощения (период T – время от начала распада до резкого увеличения скорости дегидрохлорирования ПВХ в присутствии стабилизатора). Как видно из рис. 3, при термораспаде ПВХ в присутствии смесей олигосиленанов с солями координационно-ненасыщенных металлов образуется гораздо меньше нерастворимой фракции, чем при распаде полимера с добавками отдельных компонентов смеси (ср. кривую 4' с кривыми 2, 4; кривую 5 с кривыми 3 и 4).

На рис. 4 представлены зависимости периода T , характеризующего эффективность действия смесей, от концентрации солей координационно-ненасыщенных металлов при термораспаде ПВХ при 453–463 К. Теорети-



ческие кривые построены из условия аддитивности действия компонентов смеси на период T . Существуют оптимальные концентрации солей, при которых наблюдается максимальный период T . Они лежат в пределах $1-2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг ПВХ при концентрации олигосилана 0,1 моль/кг ПВХ. Для смесей с CdCl_2 оптимальная концентрация сдвинута до $4-4,5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг ПВХ.

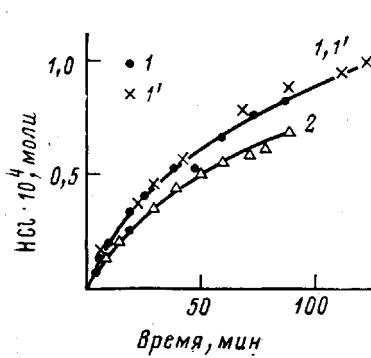


Рис. 2

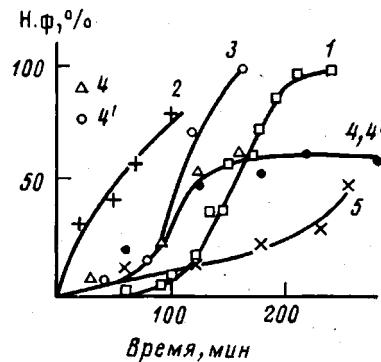
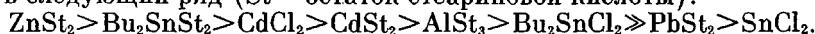


Рис. 3

Рис. 2. Взаимодействие $1,6 \cdot 10^{-3}$ усл. моля IV с $2 \cdot 10^{-4}$ моля газообразного HCl при 453 К без добавок (1) и в присутствии $4 \cdot 10^{-6}$ стеарата цинка (1') и $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ CdCl}_2$ (2)

Рис. 3. Образование нерастворимой фракции (Н.Ф.) при термораспаде ПВХ при 453 К в вакуумированных до $\sim 10^{-2}$ Па ампулах без добавок (1) и с добавками $0,94 \cdot 10^{-3}$ стеарата цинка (2); $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ CdCl}_2$ (3); $0,1 \text{ III}$ (4); $0,1 \text{ III} + 0,94 \cdot 10^{-3}$ стеарата цинка (4') и $0,1 \text{ III} + 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ CdCl}_2$ моль/кг ПВХ (5)

По эффективности синергического действия с олигосиланами исследованные соли координационно-ненасыщенных металлов можно расположить в следующий ряд (St — остаток стеариновой кислоты):



При термораспаде ПВХ в присутствии смесей олигосиланов с солями — первыми членами ряда (стеарат цинка, дигидрокадмия, CdCl_2) — время сохранения полимером белой окраски практически совпадает с периодом T (рис. 4, $a-e$, штриховые линии), а с добавками смесей олигосиланов с солями, находящимися в конце ряда, наблюдается окрашивание полимера в течение периода T (рис. 4, e , кривая 1'; рис. 4, g , δ). Использование соединения IV вместо II (в тех же концентрациях в расчете на условный моль — 0,4 усл. моль/кг ПВХ) в смеси со стеаратом цинка не приводит к изменению кривой зависимости периода T от концентрации соли (рис. 4, a , кривые 1, 1'), но время сохранения полимером белой окраски гораздо меньше.

Для выяснения причин синергизма действия изучаемых смесей мы исследовали влияние солей координационно-ненасыщенных металлов на скорость взаимодействия олигосиланов с HCl . Как видно из рис. 2, стеарат цинка и CdCl_2 практически не влияют на скорость поглощения HCl олигосиланом IV.

Синергизм при стабилизации ПВХ данными смесями обусловлен следующим. Как отмечено выше, при взаимодействии олигосиланов с HCl образуются силаны, содержащие $\text{Si}-\text{H}$ -связи. Ранее было показано [10], что соединения с группами $\text{Si}-\text{H}$ под влиянием хлоридов металлов — электрофильных катализаторов — легко восстанавливают связи $\text{C}-\text{Cl}$ в лабильных хлораллильных фрагментах макромолекул ПВХ до связей $\text{C}-\text{H}$ и сопряженные двойные связи, что и приводит к наблюдаемым эффектам стабилизации ПВХ.

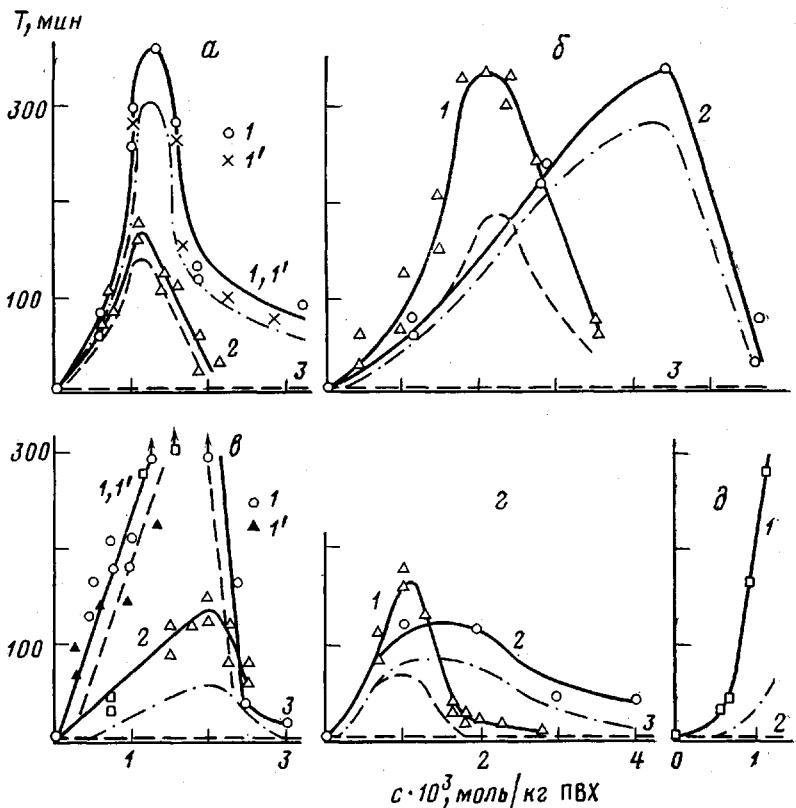


Рис. 4. Зависимость периода T при термораспаде ПВХ с олигосиленами от концентрации солей металлов. а: 1 – ПВХ + II + стеарат цинка, 453 К; 1' – ПВХ + IV + стеарат цинка, 453 К; 2 – ПВХ + II + стеарат цинка, 463 К; 3 – теоретическая кривая; б – 1 – ПВХ + II + стеарат кадмия, 453 К; 2 – ПВХ + II + CdCl₂, 453 К; 3 – теоретическая кривая; в – 1 – ПВХ + II + дистеарат дигидрохлорированного дифенилолова, 453 К; 1' – ПВХ + II + дихлорид дигидрохлорированного дифенилолова, 453 К; 2 – ПВХ + II + дистеарат дигидрохлорированного дифенилолова, 463 К; 3 – теоретическая кривая; г – 1 – ПВХ + II + стеарат свинца, 453 К; 2 – ПВХ + II + SnCl₂, 453 К; 3 – теоретическая кривая; д – 1 – ПВХ + II + стеарат алюминия, 463 К; 2 – теоретическая кривая. Штриховые и штрихпунктирные кривые ограничивают область сохранения белой окраски полимера

Восстановление сопряженных двойных связей при термораспаде ПВХ с олигосиленами наблюдается только в присутствии солей координационно-ненасыщенных металлов. Это подтверждается опытами по обесцвечиванию частично дегидрохлорированного ПВХ. Если в ПВХ, подвергнутый термораспаду в вакууме при 453 К в течение 30 мин, ввести соединение II или его смесь со стеаратом цинка или CdCl₂, затем прогреть еще 30 мин при 453 К в вакуумированных ампулах, то обесцвечивание полимера происходит только в присутствии смесей олигосиленана с солями. Уменьшение поглощения в видимой области спектра подтверждается электронными спектрами поглощения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Troitskii B. B., Troitskaya L. S., Denisova V. N., Novikova M. A., Luzinova Z. B. Europ. Polymer J., 1977, v. 13, № 12, p. 1033.
2. Gilman N., Harrel R. L. J. Organomet. Chem., 1966, v. 5, № 2, p. 201.
3. Kumada Makoto, Ishikawa Mitsuo. J. Organomet. Chem., 1963, v. 1, № 2, p. 153.
4. Wilson G. R., Smith A. G. J. Organomet. Chem., 1961, v. 26, № 2, p. 557.
5. Неведов О. М., Гарзо Г., Секей Г., Ширяев В. И. Докл. АН СССР, 1965, т. 164, № 4, с. 822.

6. Pilpel N. Chem. Revs, 1963, v. 63, № 3, p. 221.
7. Справочник химика. 3-е изд. испр. Л.: Химия, 1971.
8. Шевердина Н. Н., Абрамова Л. В., Палеева И. Е., Кочешков К. А. Хим. пром-сть, 1962, № 10, с. 707.
9. Кочешков К. А., Землянский Н. Н., Шевердина Н. И., Панов Е. М. Методы элементоорганической химии. Германий, олово, свинец. М.: Наука, 1968.
10. Мяков В. Н., Троицкий Б. Б., Разуваев Г. А. В кн.: Синтез и исследование эффективности химикатов — добавок для полимерных материалов. Тамбов: Тамбовская правда, 1976, с. 56.

Институт химии АН СССР

Поступила в редакцию
10.X.1983

УДК 541(24+64) : 532.7

ЗАВИСИМОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ И ВЯЗКОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОЛИГОДИЕНУРЕТАНЭПОКСИДА ОТ УСЛОВИЙ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

*Балуев В. И., Романовский Г. К., Гордеева С. В.,
Синайский А. Г.*

Прогрессивным направлением применения полимерных материалов является получение изделий методом жидкого формования на основе реакционноспособных олигомеров. Один из таких олигомеров диеновой природы с уретанэпоксидными концевыми фрагментами [1] обычно получают на основе блок-сополимера дивинила и изопрена со вторичными гидроксильными концевыми группами [2], 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ) и глицидола при мольном соотношении гидроксильных и изоцианатных групп 1 : 2 : 1 соответственно как по двухстадийной схеме с макродиизоцианатом в качестве промежуточного продукта, так и по одностадийной. Известно, что молекулярные характеристики подобных олигомеров в сильной степени зависят от ММР и распределения по типам функциональности исходного олигодиола [3]. Олигодиенуретанэпоксид (ОДУЭ), синтезированный по двухстадийной схеме, имеет ММ, практически равную сумме ММ исходных компонентов [4]. ММР олигомера ОДУЭ, полученного в одностадийном процессе, несколько расширяется вследствие протекания поликонденсации. Свойства ОДУЭ, синтезированных в промежуточных условиях, когда на первой стадии проводится реакция олигодиена, ТДИ и некоторого (меньшего стехиометрического) количества глицидола, а на второй — добавляется остальной глицидол, до сих пор не изучались, хотя в этом случае следует ожидать существенного изменения молекулярных характеристик ОДУЭ, а также свойств эластомеров, получаемых на его основе.

Рассмотрим реакционную смесь, состоящую из $n/2$ молей олигодиендиола, несущего на концах молекул n молей вторичных гидроксильных групп, $2n$ молей изоцианатных групп, принадлежащих n полям ТДИ, из которых половина находится в 2-присоединении, а половина — в 4-присоединении, и m молей первичных гидроксильных групп глицидола ($0 \leq m \leq n$). Исследуем особенности ожидаемого ММР конечного продукта, получаемого при этих условиях. Для этого допустим, что скорости реакций между первичным гидроксилом и изоцианатной группой в 4-присоединении, вторичным гидроксилом с той же изоцианатной группой и вторичным гидроксилом с изоцианатной группой в 2-присоединении (перечислено в порядке убывания скорости) различаются настолько, что можно считать эти реакции протекающими последовательно. Тогда после окончания пер-