

7. Ливанова Н. М., Марьин А. П., Ериков Ю. А., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 6. С. 410.
8. Марьин А. П., Кирюшин С. Г., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 12. С. 2685.
9. Богаевская Т. А., Громов Б. А., Миллер В. Е., Монахова Т. В., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 7. С. 1552.
10. Шляпников Ю. А. // Кинетика и катализ. 1978. № 2. С. 503.
11. Шляпников Ю. А., Монахова Т. В., Богаевская Т. А. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 7. С. 997.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
26.II.1986

УДК 541.64:547.1'.128

О СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОКТАМЕТИЛЦИКЛОТРЕСИЛОКСАНА С 1,3,5-ТРИМЕТИЛ-1,3,5-ТРИ- β -АДАМАНТИЛЭТИЛ- ЦИКЛОТРИСИЛОКСАНОМ И СВОЙСТВАХ ПОЛУЧЕННЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Но Б. И., Попов Ю. В., Воронков Ю. В.

Известно, что полимеры, содержащие адамантильные радикалы, характеризуются высокой термической и гидролитической устойчивостью, а также стойкостью к окислению, воздействию света и растворителей [1]. Однако основное число работ посвящено введению фрагмента адамантана в цепь полимера реакциями поликонденсации и гомополимеризации [2, 3].

В настоящей работе для получения линейных полисилоксанов с концевыми гидроксильными группами проводили сополимеризацию октаметилциклотрасилюксана (I) с 1,3,5-триметил-1,3,5-три- β -адамантилэтилциклотрисилюксаном (II) и изучали возможности этого процесса для увеличения термо- и морозостойкости полученных сополимеров.

Соединение I синтезировали по методике [5].

Синтез соединения II. В колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой, капельной воронкой и термометром помещали 84 г (1 моль) NaHCO₃, 79,1 г (1 моль) пиридина и 520 мл ацетона. К смеси в течение 1 ч при 25–30° и перемешивании добавляли по каплям 276,9 г (1 моль) 1-(метилдихлорсилилэтил)адамантана. После введения всего силана смесь перемешивали еще 3 ч при 30°, затем раствор отфильтровывали от осадка солей. Осадок на фильтре промывали ацетоном, фильтраты объединяли, отгоняли на водяной бане ацетон, а остаток перегоняли в вакууме. Получали 218,7 г (98,5%) соединения II в виде прозрачной смолы. Найденная и вычисленная ММ составляла 692 и 666 соответственно. $T_{\text{пл}}=99-100^{\circ}$, т. кип. 280°/3 мм рт. ст. Найдено, %: C 70,50; H 10,42; Si 12,37. C₃₉H₆₆O₃Si₃. Вычислено, %: C 70,27; H 9,90; Si 12,61.

Свойства ПДМС

Содержание гетерозвеньев в ПДМС, мол. %	Выход, %	T _c , °	Относительная вязкость 1%-ного раствора в толуоле	M · 10 ⁻³
5,6	86	—130	1,76	38,3
8,4	85	—124	1,58	26,4
14,2	81	—120	1,64	31,7
21,5	80	—112	1,42	21,5

Сополимеризация. 1,6 г соединения II растворяли в 1,5 мл ксилола и приливали 7,4 г соединения I, смесь нагревали до 85° и вводили 0,03 вес.% тетрабутиламмонийного основания. Процесс вели 60–90 мин. На протяжении всего процесса определяли относительную вязкость. Затем повышением температуры до 130–140° проводили дезактивацию катализатора в течение 30 мин. Полученный полимер переосаждали из бензольного раствора спиртом и высушивали в вакууме. Данные приведены в таблице. Меняя соотношение исходных реагентов, получили сополимеры с различным содержанием гетерозвеньев.

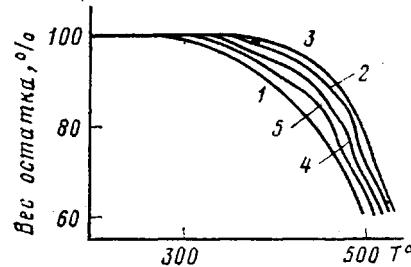
Полученные полидиметил(метил- β -адамантилэтил) силоксаны с концевыми гидроксильными группами с $M=(2-4)\cdot 10^4$ и содержанием метил- β -адамантилэтилсилоксизеньев 5–20 мол.% представляют собой прозрачные вязкие жидкости. По данным фракционирования продуктов реакции, все фракции по элементному составу близки между собой, что указывает на образование сополимера. Изучение относительной вязкости при сополимеризации показало, что присутствие в реакционной системе воды снижает скорость реакции и обусловливает индукционный период процесса. В случае удаления воды из реакционной массы продувкой инертным газом вязкость системы растет непрерывно, и процесс необходимо прерывать при достижении относительной вязкости 1,5–1,7 повышением температуры до 130° с целью дезактивации катализатора. При условиях, исключающих удаление воды из реакционной массы, вязкость устанавливается постоянной, т. е. дозировкой катализатора и воды можно регулировать ММ. Вязкость полимеров измеряли на вискозиметре Уббелоде в толуоле при 20°. Синтезированные сополимеры очищали переосаждением продукта из бензольного раствора спиртом, с последующей сушкой в вакууме. ММ определяли по концевым гидроксильным группам по методу Фишера.

В ИК-спектрах сополимеров наблюдаются полосы поглощения в области 3100–3200 см⁻¹, характерные для связи Si—OH и 1036–1053 см⁻¹ для связи Si—O—Si. В ПМР-спектре присутствуют сигналы протонов адамантанового скелета (3H_1 – 1,88 м.д.; 6H_2 – 1,73 м.д.; 6H_3 – 1,63 м.д.). Присутствие адамантансодержащих гетерозиеньев в сополимерах определяли методом ПМР по соотношению интегральных интенсивностей сигналов метильных и адамантильных радикалов.

Полученные сополимеры имеют более низкую температуру стеклования, чем ПДМС аналогичной молекулярной массы. Более того, введение метил- β -адамантилэтилсилоксизеньев в цепь ПДМС подавляет кристаллизацию последнего. Полученные результаты, хорошо согласующиеся с данными работы [4], представлены в таблице.

Изучение сополимеров методом ТГА (скорость нагревания 10 град/мин) позволило сделать вывод об увеличении термостойкости линейного ПДМС с концевыми гидроксильными группами после введения в него метил- β -адамантилэтилсилоксизеньев (рисунок). Увеличение термостойкости, вероятно, связано с экранирующим действием адамантильного радикала. Полученные результаты противоречат данным работы [3], в которой полидиметил(метил- β -адамантилэтил) силоксан получали гомополимеризацией пентаметил(β -адамантилэтил)-циклотрисилоксана. Такое различие в свойствах может быть связано с деструктирующим действием катализатора (силоксандиолята натрия) и высокой температурой на стадии гомополимеризации, а также сильным понижением термостабильности готового полимера из-за постоянного присутствия в нем щелочного металла.

В заключение можно отметить, что полученные сополимеры с концевыми реакционноспособными группами перспективны для получения на их основе герметиков и компаундов, отличающихся высокой термо- и морозостойкостью.



Кривые ТГА при нагревании на воздухе со скоростью 10 град/мин. 1 – ПДМС, 2–5 – сополимеры. Содержание гетерозиеньев в сополимере 5,6 (2); 8,4 (3); 14,2 (4) и 21,5 мол.% (5)

ЛИТЕРАТУРА

- Хардин А. П., Радченко С. С. Успехи химии, 1982, т. 11, № 3, с. 480.
- Лавыгин И. А., Скороходов И. И., Соболевская Л. В., Лейтан О. В., Прибытко А. М., Добровинская Е. К. Пласт. массы, 1984, № 12, с. 14.
- Южелевский Ю. А., Федосеева Н. Н., Милешкевич В. П., Миронов В. Ф., Федотов Н. С., Голдовский Е. А., Эверт Г. Е. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 6, с. 496.

4. Чистов С. Ф., Левина О. И., Лебедев Н. Е., Скороходов И. И. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 12, с. 2593.
 5. Акдрианов К. А. Методы элементоорганической химии. Кремпий. М.: Наука, 1968, с. 400.

Волгоградский политехнический
институт

Поступила в редакцию
4.III.1986

УДК 541.64:536.7

ВЛИЯНИЕ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ НА ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ежов В. К., Кушнарев С. В.

Известно [1], что для создания газоразделительных мембран и некоторых видов упаковки товаров применяют полимерные материалы, структура которых неоднородна по толщине и может быть представлена в виде последовательно расположенных слоев с толщинами δ_i , внутри которых свойства не изменяются. В связи с этим определенный интерес вызывает возможность предсказания величины проницаемости Π (либо плотности потока J) газа через многослойный материал толщиной δ по известным значениям коэффициентов газопроницаемости Q_i для каждого из слоев. Для i -слоя в стационарном состоянии $J = Q_i \frac{\Delta P_i}{\delta_i}$ (ΔP_i — перепад давления газа на i -слое), однако неоднородный, в том числе многослойный материал правильнее характеризовать величиной проницаемости $\Pi = J/\Delta P$, а не коэффициентом проницаемости Q .

До сих пор оценку параметров многослойной мембранны проводили в основном, придерживаясь концепции аддитивности, согласно которой сопротивление R переносу газа через такую мембрану складывается из сопротивлений R_i каждого отдельно взятого слоя без учета сопротивления границ между слоями [2, 3]. Величину сопротивления определяли по аналогии с сопротивлением проводника электрическому току [4]: $J = \frac{1}{R} \Delta P$.

Полагая, что площадь поверхности всех слоев одинакова, получим

$$R_i = \delta_i / Q_i, \quad R = 1 / \Pi \quad (1)$$

Однако в общем случае межфазная граница между слоями i и j может иметь конечную толщину δ_{rij} [5] и создавать сопротивление R_{rij} , отличающееся от 0, R_i , R_j [6, 7] и влияющее на величину R многослойной мембранны. Такой граничный слой характеризуется тем, что величина $Q(x)$ в нем (x — координата по толщине) изменяется от Q_i до Q_j . Поэтому введем величину Q_{rij} , которую будем называть эффективным коэффициентом газопроницаемости граничного слоя. Приближенно его можно определить как

$$Q_{rij} \approx \frac{1}{\delta_{rij}} \int_0^{\delta_{rij}} Q(x) dx, \quad (2)$$

причем погрешность определения Q_{rij} по формуле (2) растет с увеличением разницы между Q_i и Q_j . Тогда можно записать

$$R_{rij} = \delta_{rij} / Q_{rij} \quad (3)$$

Рассмотрим влияние межфазной границы на проницаемость двуслойной полимерной мембранны, для слоев которой коэффициенты Q_i имеют постоянную величину, не зависящую от концентрации газа в i -слое, а сле-