

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том II

№ 2

1960

ПОЛИДИМЕТИЛПОЛИФЕНИЛСИЛОКСАНЫ
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНДЕНСАЦИИ

К. А. Андрианов, Г. Е. Голубков

Применение кремнийорганических полимеров в технике связано с необходимостью исследования их свойств при высоких температурах. В данной работе приведены свойства полидиметилполифенилсилоксана (I), полученного катализитической полимеризацией из фенилтрихлорси-лана и диметилдихлорсилана. Полимер II содержал на 25% больше трифункционального мономера, чем I. Полимер III отличался от I содержанием 5% тетрафункционального компонента; тем же отличался по-лимер IV от II. Полимер V содержал полиалюмометилфенилсилоксан. Исследование свойств производили на свободных пленках и на пленках с металлической подложкой.

Как показали опыты, механические свойства пленок полимеров зависят от их состава и резко изменяются с температурой. Полимер II, содержащий большее количество трифункционального мономера, имеет несколько большую прочность при комнатной температуре, чем I, однако прочность обоих полимеров резко падает с температурой (рис. 1, кривые I и II). Введение 5% тетрафункционального сшивающего агента в полимер I несколько повышает исходную механическую прочность (полимер III), снижает удлинение в исходном состоянии с 40—50 до 15% и повышает его до 60—70% при высоких температурах. Механическая прочность при возрастании температуры снижается значительно медленнее (кривая III).

Введение сшивающего агента в полимер II приводит к снижению удлинения при разрыве в исходном состоянии с 20 до 10% и при темпе-ратуре 160—180° удлинение составляет 60—70%. С возрастанием тем-пературы механическая прочность полимера IV снижается значитель-но меньше, чем у исходного полимера II. Введение полиалюмометилфенил-силоксанов еще более уменьшает влияние температуры на снижение механической прочности (кривая V). Удлинение при разрыве не превы-шает 15—20%.

На рис. 2 приведены термомеханические свойства указанных полиме-ров. Из рисунка следует, что полимер II имеет более высокую температуру стеклования (T_c), чем полимер I. Температуры стеклования полимеров III—V также выше. В полном соответствии с данными механических исследований находятся величины деформации, полученные при изуче-нии термомеханических свойств. Наибольшая деформация наблюдается у полимера I. Полимер II, содержащий больше трифункциональных групп, имеет меньшую по величине деформацию. Введение тетрафункциональ-ного сшивающего агента (полимер III) ведет к возрастанию T_c по срав-нению с I и к снижению величины деформации. Еще сильнее уменьшается высокоэластическая деформация у полимера V, содержащего полиалю-мометилфенилсилоксан.

Термомеханические кривые полиорганосилоксанов I—V заметно раз-личаются общим видом и особенно при повышенных температурах. По-

лимер II обнаруживает течение при 320° , полимер I — выше 400° . У полимеров III и V течение не наблюдается до 550° . У полимеров I и III выше 300° заметно снижение деформации. Это происходит, по-видимому, в результате их структурирования.

Особенностью термомеханических свойств полиорганосилоксанов, отличающей их от органических полимеров, является снижение величины высокоэластической деформации с повышением температуры.

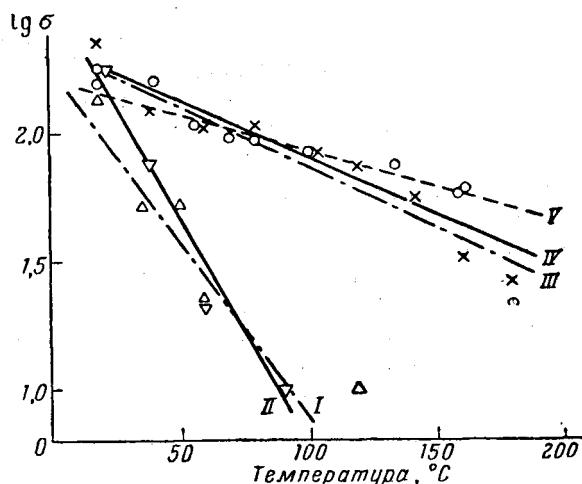


Рис. 1. Зависимость механической прочности полимеров I—V от температуры
Цифры у прямых отвечают номеру полимера

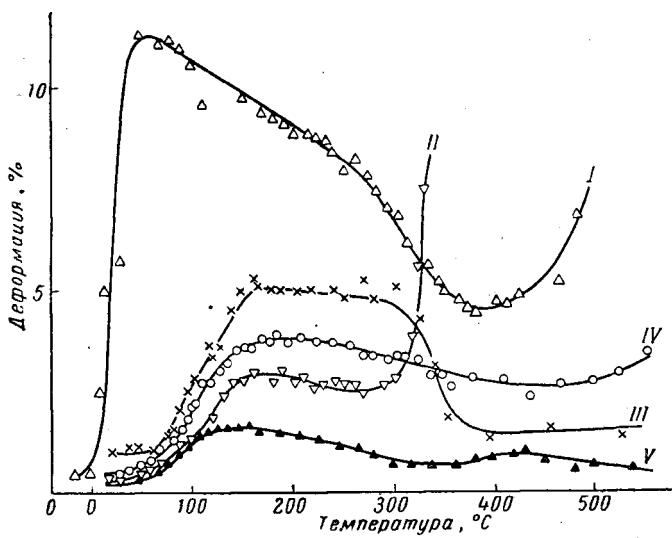


Рис. 2. Термомеханические свойства полимеров I—V
Цифры у кривых отвечают номеру полимера

Снижение величины деформации при повышении температуры в высокоэластической области объясняется тем, что вязкость полиорганосилоксанов изменяется с температурой значительно меньше, чем вязкость органических полимеров [1].

При определении термомеханических свойств в высокоэластической области начинает сказываться вязкое течение. Оно сказывается в виде

необратимой деформации тем большей, чем ближе точка размягчения, чем длительнее действие нагрузки. Таким образом, к высокоэластической деформации всегда добавляется пластическая. Высокоэластическая деформация должна снижаться при возрастании температуры вследствие

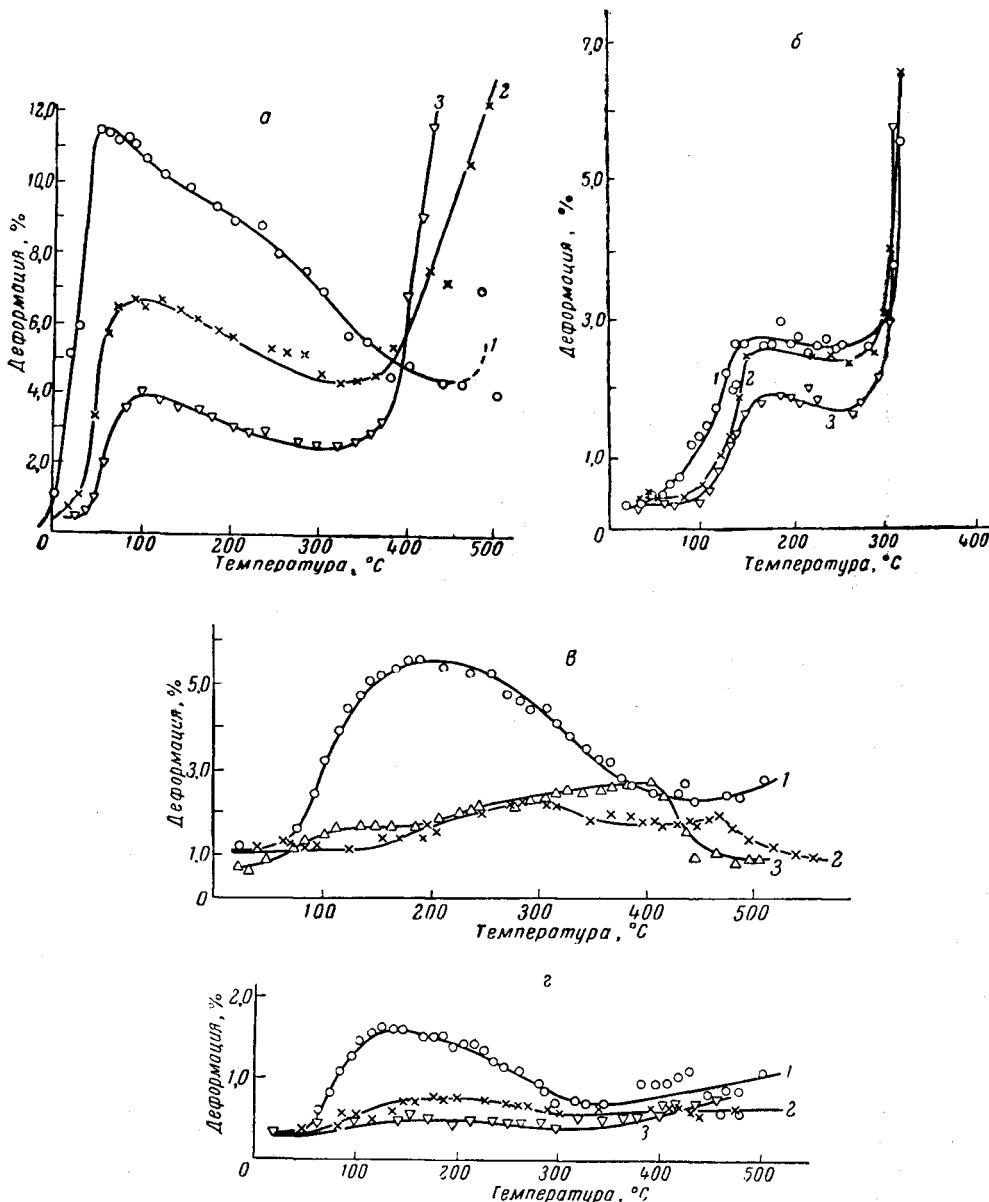


Рис. 3. Зависимость термомеханических свойств от длительности термообработки

а — полимер I, б — полимер II, в — полимер IV, г — полимер V
1 — непрогретый образец; 2 — нагревание 24 часа при 250°,
3 — нагревание 72 часа при 250°

неизбежного роста высокоэластического модуля упругости. Для органических полимеров это снижение деформации маскируется возрастанием пластической деформации. Для полиорганосилоксанов вследствие меньшей зависимости вязкости от температуры их пластическая деформация меньше, и она не маскирует снижение высокоэластической деформации.

Для выяснения влияния структурирования, происходящего при действии высоких температур, полимеры были подвергнуты нагреванию в течение 24 и 72 час. при 250° (кривые 2 и 3 рис. 3, а, б, в, г; кривая 1 дана для непрогретого образца). Нагревание полимера I при 250° приводит к росту T_c и снижению величины высокоэластической деформации, что говорит о росте числа сшивок, т. е. происходит процесс структурирования. После нагревания полимера II происходит увеличение T_c и уменьшение деформации; величина температуры течения (T_t) остается неизменной. Можно было ожидать, что полимеры I и II, полученные из ди- и трифункциональных мономеров, должны иметь спищую структуру и не обладать текучестью. Однако опыт не подтверждает этого. Как полимер I, так и II при высоких температурах переходят в вязкотекущее состояние.

Таблица 1

Поглощение паров бензола пленками полимеров при 20°

(в % от их веса)

Полимеры	Продолжительность термообработки при 250° , сутки			
	0	1	3	21
I	107	60	66	72
II	115	72	64	59
III	88	52	63	67
IV	85	62	57	66

после термообработки изменяют свою структуру так, что, по-видимому, уже не обладают заметной высокоэластической деформацией и не текут до 550° (рис. 3, в и г, кривые 2, 3). Эти полимеры набухают в бензоле меньше (табл. 1).

Для полимеров I—V была определена температурно-частотная зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь. При этом исследования вели для области частот $100-1,5 \cdot 10^6$ Гц и при температуре от -50 до 200° . Изменение диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь полимеров I—IV в этом температурном интервале связаны с дипольно-эластическим механизмом [4]. При этом наиболее резко выражено это изменение у полимера I в области температур $35-50^\circ$, у полимера II — в области $50-65^\circ$, но оно выражено слабее, а у полимеров III и IV это изменение едва намечается в области температур $50-80^\circ$. У полимера V диэлектрическая проницаемость до 120° не изменяется, а выше 120° происходит постепенное уменьшение ее. Величины диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь даны в табл. 2 для частоты 1000 Гц и температуры 20° . С увеличением числа сшивок высокоэластическая деформация снижается, вместе с этим снижается влияние релаксационных изменений на электрические свойства полимера. Для полимера I релаксационное изменение диэлектрической проницаемости составляет $2,6\%$, для полимера II $1,5\%$ и для полимеров III и IV $\sim 1\%$. Это можно заметить по изменению значений тангенса угла потерь от его значения при 20° до значения, соответствующего максимальной величине его, определяемой диэлектрическими потерями (табл. 2).

Таблица 2

Значения ϵ_0 и $\operatorname{tg} \delta$ полимеров

Полимеры	ϵ_0 при 20°	$\operatorname{tg} \delta$ при $20^\circ \times 10^3$	Максимальное значение $\operatorname{tg} \delta \cdot 10^3$
I	3,7	0,51	0,76
II	3,2	0,34	0,47
III	3,4	0,24	0,27
IV	3,5	0,26	0,34
V	3,2	0,25	—

Выводы

1. Полидиметилполифенилсилоаны, полученные согидролизом фенилтрихлорсилана и диметилдихлорсилана, не имеют сплошной структуры молекул. Полимеры при исследовании термомеханических свойств показали течение при высоких температурах.
2. Введение тетрафункциональных мономеров в указанные полимеры приводит к повышению механической прочности в высокоэластическом состоянии, к расширению температурной области высокой эластичности и к структурированию полимера.
3. У полидиметилполифенилсилоанов изменения диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь обусловлены дипольно-эластическим механизмом.

Всесоюзный электротехнический
институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
26 XI 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. А н д р и а н о в, Кремнийорганические соединения, Госхимиздат. М., 1955, стр. 451.
2. К. А. А н д р и а н о в, С. И. Д ж е н ч е л ь с к а я, Ю. В. П е т р а ш к о, Ж. общ. химии, 28, 685, 1958.
3. М. Б. Ф р о м б е р г, Труды ВЭИ, вып. 65, Госэнергоиздат, 1959.
4. Г. П. М и х а й л о в, Ж. техн. физ., 11, 1395, 1951; Успехи химии, 24, 875, 1955.

POLYDIMETHYL POLYPHENYLSILOXANES BY CATALYTIC CONDENSATION

K. A. Andrianov, G. E. Golubkov

S u m m a r y

In the report a description has been given of the mechanical, thermomechanical and dielectric properties of products of the catalytic condensation of phenyltrichlorosilane and dimethyldichlorosilane. The polymers have been found to have no cross-linked structure. The addition of tetrafunctional monomers leads to cross-linking and to changed thermomechanical properties. Dielectric losses are due to a dipole-elastic mechanism.