

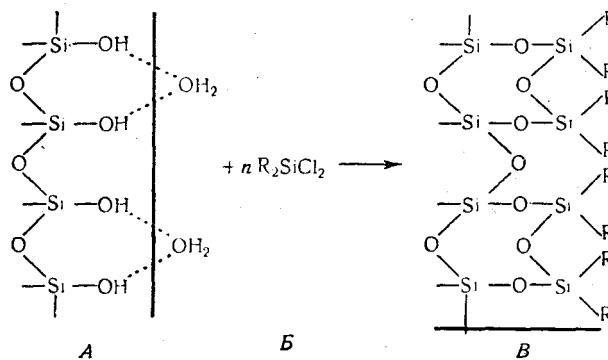
**АДГЕЗИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ К СИЛИКАТНОМУ СТЕКЛУ**

**П. ОБРАЗОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНОСИЛОКСАНОВЫХ ПЛЕНОК И ИХ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЕ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ОПТИЧЕСКОГО СТЕКЛА**

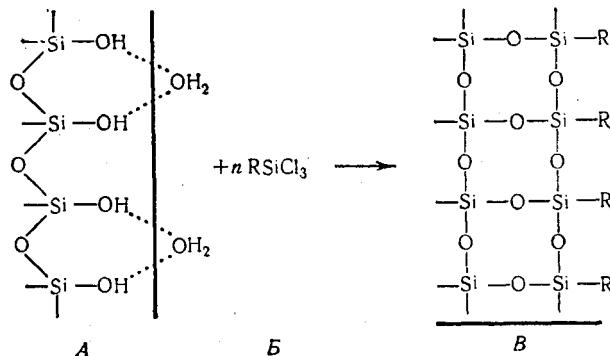
***Л. В. Сергеев, А. Байгожин, С. Г. Фаттахов***

В предыдущем сообщении [1] нами была показана возможность прививки непредельных полиэфирных смол к оптическому силикатному стеклу К-8. Для этого поверхность стекла должна быть предварительно обработана алкенилхлор- или алкенилалкиксиланами [2].

Для последовательного изучения механизма прививки надлежало определить, за счет каких свойств поверхности оптического стекла возникают химические «мостики» и как процентное содержание окиси кремния в силикатном стекле влияет на число образующихся реакционноспособных групп на единицу поверхности стекла. В настоящее время большинство исследователей принимает, что при действии на силикатное стекло алкил- или алкенилхлорсиланами протекают следующие реакции:



Здесь и далее **A** — поверхность стекла, **B** — адсорбированная вода, **B** — органосилоксановая пленка, связанная по главным валентностям.



где **R** — водород, алкил- или алкенильная группа.

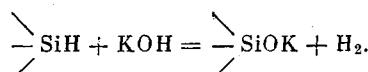
Однако детальных исследований подобных реакций на поверхности раздела пока нет. Их изучение чрезвычайно сложно. Трудность состоит в том, что в реакциях, протекающих в тонком слое стекла, участвует ничтожно малое количество веществ. Используемый некоторыми авторами метод радиоактивных изотопов также не дает однозначных сведений о природе поверхностных реакций.

Нами был использован путь обработки порошков различных марок оптического стекла, содержащих различные количества кремния и имеющих большие поверхности.

Представляло интерес определить число образующихся реакционных групп  $\text{SiH}$ ,  $\text{SiCH} = \text{CH}_2$  на единицу поверхности таких стекол.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Были изготовлены измельчением порошки девяти различных марок оптического стекла. Содержание в них окиси кремния возрастало от 31,2% до 100%. Адсорбционным волюметрическим методом было показано, что поверхность 1 мл порошка стекол, содержащих 31,2, 69,13 и 100% окиси кремния, равны между собою и составляют около  $17 \text{ m}^2$ , при точности определения выше, чем  $\pm 5\%$ . Использован также образец пористого стекла, 1 г которого обладал поверхностью в  $15,6 \text{ m}^2$ . Это был образец широкопористого стекла с диаметром пор = 1000 Å. Воздушно «сухие» порошки обрабатывали 0,1—0,5%-ным бензольным\* раствором  $\text{HSiCl}_3$  и  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{SiCl}_3$  с последующим определением образовавшихся групп  $\text{SiH}$  и  $\text{SiCH} = \text{CH}_2$  на единицу поверхности порошка стекла. Обработка раствором гидридтрихлорсилана продолжалась 10, 20, 30 мин., после чего порошки тщательно промывали сухим бензолом и сушили на воздухе при  $20^\circ$  или при  $100^\circ$ . Число групп  $\text{SiH}$  на обработанном порошке стекла определяли по объему выделяющегося водорода под воздействием 30%-ного водного раствора едкого калия по уравнению:



Специальными опытами было показано, что количество групп  $\text{SiH}$  образующихся на поверхности стекла в виде порошка (см. ниже), не изменяется после его охлаждения до  $-60^\circ$  и нагревания до  $300^\circ$ . Если признать, что группы  $\text{SiH}$  образуются только на месте расположения групп  $\text{OH}$  стекла, то справедливы отношения:

$$1 \cdot 10^{20} \text{ Å}^2 : 16 \text{ Å}^2 = 0,625 \cdot 10^{19},$$

где  $1 \cdot 10^{20} \text{ Å}^2$  соответствует  $1 \text{ m}^2$ ,  $6,023 \cdot 10^{23}$  есть число Авогадро и

$$0,625 \cdot 10^{19} : 6,023 \cdot 10^{23} = 1,03 \cdot 10^{-5} \text{ г/моль} = 0,231 \text{ мл H}_2 \text{ на } 1 \text{ m}^2.$$

Навески пористого стекла, обработанные бензольным раствором гидридтрихлорсилана, а затем водным раствором едкого кали, фактически выделяли объем водорода, приведенный ниже. Здесь приведены примеры проведенных опытов.

№ опытов	1	2
Поверхность навески пористого стекла, $\text{m}^2$	6,5	7,11
Объем выделившегося $\text{H}_2$ :		
найдено	1,501	1,642
вычислено	1,518	1,648

Таким образом, количество образовавшегося водорода очень хорошо совпало с количеством водорода, рассчитанного из предположения, что

\* Для работы использовали бензол, очищенный от тиофена и высущенный над металлическим натрием.

одна группа  $\text{Si}-\text{H}$  образуется за счет одной группы ОН поверхности стекла, на которую приходится около  $16 \text{ \AA}^2$ .

Аналогичной обработкой порошков стекол, содержащих 31,2, 69 и 100% окиси кремния, получены результаты, приведенные в таблице.

Как видно из таблицы, изменение концентрации реагента в 10 раз и удлинение срока обработки им в 5 раз не изменило количества водорода, выделившегося 1 мл порошка стекла. Таким образом, концентрация реагента в 0,1% и срок обработки в 10 мин. доводили процесс образования групп  $\text{Si}-\text{H}$  до полного насыщения.

Очень показательно, что стекла с различным содержанием окиси кремния (от 31,2 до 100%) выделили совершенно одинаковые количества водорода. Соответствующий пересчет показывает, что при мономолекулярном расположении групп  $\text{Si}-\text{H}$  на одну такую группу \* приходится  $\sim 16 \text{ \AA}^2$  и их число на единицу поверхности стекла оставалось неизменным.

#### Количество выделившегося водорода на обработанных порошках стекол

№ опытов	Количество водорода в мл, выделившегося после воздействия 30% KOH на 1 мл обработанного порошка			Время обработки раствором, мин	Концентрация раствора, %
	кварца, 100% $\text{SiO}_2$	стекла, 31,2% $\text{SiO}_2$	стекла, 69% $\text{SiO}_2$		
1	4,02	3,99	3,99	10	0,1
2	4,00	3,69	3,72	10	0,1
3	4,03	3,99	3,93	10	0,1
4	4,02	4,00	3,99	10	0,1
5	4,16	—	—	10	1,0
6	4,12	—	—	10	1,0
7	4,02	4,09	—	30	0,1
8	3,78	4,01	—	30	0,1
9	4,05	3,83	—	50	0,1
10	4,00	3,98	—	50	0,1

Аналогичной обработке подвергали порошки оптических стекол марок ФК-1, ФК-4 и ОФ-3, по своему синтетическому составу не содержащие окиси кремния. 1 мл этих порошков выделял после обработки гидридтрихлорсиланом около 1 мл водорода. Контрольный анализ стекол показал содержание в них окиси кремния около 1% за счет загрязнения из кварцевого горшка при варке стекла.

При нормальной влажности воздуха на поверхности стекла практически всегда присутствует пленка адсорбированной воды. Весьма вероятно, что при гидролизе хлорсилана на поверхности стекла в реакции участвует водная пленка. Однако взаимодействие хлорсиланов с гидроксильными группами стекла обусловливает химическую связь, тогда как реакция с адсорбированной пленкой воды (при отсутствии гидроксильных групп на поверхности стекла) может привести только к образованию органосилоксановых группировок, которые удерживаются на поверхности вандерваальсовыми силами. Такие слои отделяются от поверхности стекла в виде изолированных пленок, которые легко смываются органическими растворителями. Последние свойства органосилоксановых пленок относятся к оптическим стеклам, не содержащим окиси кремния, но адсорбирующими на своей поверхности воду.

\* 1  $\text{m}^2$  поверхности стеклянного порошка выделяет от  $\frac{3,69}{17} = 0,217$  до  $\frac{4,09}{17} = 0,241$  мл  $\text{H}_2$ , что для одной группы ОН соответствует от  $\frac{0,217}{0,231} = 15 \text{ \AA}^2$  до  $\frac{0,241}{0,231} = 16,7 \text{ \AA}^2$ , т. е.  $\sim 16 \text{ \AA}^2$ .

Порошки стекол, с которыми проводили основные опыты и которые содержат от 31,2 до 100% окиси кремния, обрабатывали винилтрихлорсиланом. Количество двойных связей на единицу объема порошка стекла определяли бромированием по Бифельду [3]. Полученные результаты приведены ниже:

№ опыта . . . . .	1	2	3
Навеска, г . . . . .	2,2250	2,3833	1,4020
0,01 мл $H_2$ . . . . .	14,0	15,8	8,7
г/моль на 1 мл порошка стекла . . . . .	$0,79 \cdot 10^{-4}$	$0,83 \cdot 10^{-4}$	$0,79 \cdot 10^{-4}$

Результаты всех описанных опытов создают мнение, что число образующихся групп  $\text{Si}-\text{H}$  и  $\text{Si}-\text{CH} = \text{CH}_2$  на поверхности стекла определяется исключительно стерическими факторами, если содержание в стекле окиси кремния более 31%. Что касается групп  $\text{Si}-\text{H}$ , то в данном случае стерические факторы определяют число групп OH на единице поверхности стекла. Очевидно, что «насыщение» поверхности стекла группами OH уже наступает при содержании окиси кремния в оптическом стекле, равном 31,2%. Обращает на себя внимание, что Киселев [4] указывает на наличие одной группы OH на  $15 \text{ \AA}^2$  предельно гидратированной поверхности силикагелей или кварца.

В заключение авторы благодарят А. А. Берлина за ценные соображения, высказанные при постановке работы, и Л. С. Ястребову за определение поверхности порошков стекла адсорбционным методом.

### Выходы

При обработке стекла гидридтрихлорсиланом на поверхности образуются группы  $\text{Si}-\text{H}$ , по одной на площади в  $16 \text{ \AA}^2$ , т. е. площади, отвечающей одной группе OH поверхности стекла. Такое размещение групп  $\text{Si}-\text{H}$  свойственно стеклам, содержащим окиси кремния от 31,2 до 100%.

Образование числа групп  $\text{Si}-\text{H}$  на поверхности стекла определяется стерическими факторами и, в частности, «насыщением» поверхности стекла группами OH. Последнее уже наступает при содержании в стекле окиси кремния, равном 31,2 %.

При обработке стекла винилтрихлорсиланом на поверхности образуются группы  $\text{Si}-\text{CH} = \text{CH}_2$ , по одной на площади в  $32 \text{ \AA}^2$ , несмотря на возможность образования удвоенного количества таких групп. Это также, очевидно, связано со стерическими факторами.

В образовании органосилоксановых пленок участвует вода, адсорбированная стеклом до обработки. За счет этой воды образуется силоксановый слой, который, при отсутствии на поверхности стекла групп OH отделяется от этой поверхности в виде свободной пленки и удаляется растворителем.

Поступила в редакцию  
4 V 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Байгожин, Л. В. Сергеев, Высокомолек. соед., 4, 972, 1962.
2. А. В. Киселев, Вестник АН СССР, № 10, 43, 1957; А. В. Киселев, Н. В. Ковалева, А. Я. Королев, К. Д. Шербакова, Докл. АН СССР, 124, 617, 1959; И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн, Л. Г. Свищова, Докл. АН СССР, 108, 871, 1956; И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн, Л. Г. Свищова, Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел, Изд. АН СССР, 1958.
3. L. P. Biefield, T. E. Phillips, Industr. and Engng Chem., 45, 1281, 1953.
4. А. В. Киселев. Сб.: Поверхностные соединения и их роль в явлениях адсорбции, Изд. МГУ, М., 1957.

**ADHESION OF ORGANIC POLYMERS TO SILICATE GLASS. II. FORMATION OF MOLECULAR ORGANOSILOXANE FILMS AND THEIR INTERACTION WITH THE OPTICAL GLASS SURFACE****L. V. Sergeev, A. Baigozhin, S. G. Fattakhov****S u m m a r y**

On treatment of optical glass with trichlorosilane hydride or vinyltrichlorosilane  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} \\ \diagdown \end{array}$  — H or  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} \\ \diagdown \end{array}$  — CH = CH<sub>2</sub> groups, respectively, are formed on the surface. The surface area of the glass corresponding to the former groups is on an average 16 Å<sup>2</sup> and to the latter 32 Å<sup>2</sup>, and is determined by steric factors. Water adsorbed on the glass surface forms, on treatment of the glass with alkenyl-, chloro- and alkenylalkoxysilanes, organosiloxane films, which in the absence of OH groups on the glass surface are detached from the latter and washed off by solvents.