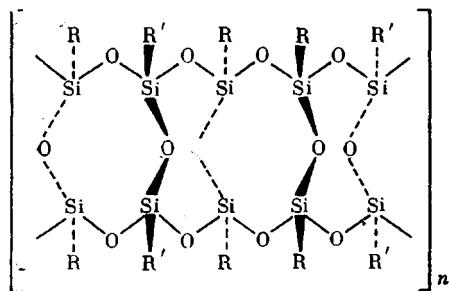


**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ПОЛИФЕНИЛАЛКИСИЛСЕСКВИОКСАНОВ**

***К. А. Анорианов, Г. Л. Слонимский, В. Ю. Левин,  
Ю. П. Квачев, Н. Н. Макарова, Г. Н. Козлова***

В последнее время большое внимание уделяется кремнийорганическим полимерам лестничного строения [1], схематическое изображение которых имеет следующий вид



где R и R' — органические радикалы.

В качестве обрамляющего органического радикала до сих пор использовался фенильный радикал [2]. Такие полимеры, получившие наименование полифенилсилесквиоксанов (ПФН), обладают высокой термической и термоокислительной стабильностью и, что существенно отличает их от

**Основные характеристики исследованных полимеров**

Характеристическая вязкость полимера	Соотношение арильных и алкильных радикалов	Элементарное звено
ПФН-2,8	1 : 0	$\left[ \begin{array}{c} C_6H_5 \\   \\ -Si-O- \\   \\ C_6H_5 \end{array} \right]_n$
ПФБН-2,5 ПФБН-4,9 ПФБН-4,4	2 : 1 2 : 1 2 : 1	$\left[ \begin{array}{ccccc} C_6H_5 & O & & O & C_6H_5 \\   &   & &   &   \\ -Si & -O-Si & & -O-Si & -O-Si \\   &   & &   &   \\ C_6H_5 & izo-C_6H_9 & & C_6H_5 & C_6H_5 \end{array} \right]_n$
ПФБН-4,2 ПФБН-1,9 ПФАН-2,2	3 : 1 3 : 1 3 : 1	$\left[ \begin{array}{ccccc} C_6H_5 & O & R^* & O & C_6H_5 \\   &   &   &   &   \\ -Si & -O-Si & -O-Si & -O-Si & -O-Si \\   &   &   &   &   \\ C_6H_5 & C_6H_5 & C_6H_5 & C_6H_5 & C_6H_5 \end{array} \right]_n$

\* R=iso-C<sub>6</sub>H<sub>9</sub> — или izo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>.

всех других полиорганосилоксанов, высокими механическими показателями. Так, по данным Брауна [2], разрывная прочность ПФН составляет при комнатной температуре  $0,4 \text{ кг}/\text{см}^2$ .

Недавно синтезированы [3] сополимеры с химическим строением, аналогичным полифенилсилесквиоксанам — полифенилбутилсилесквиокса-

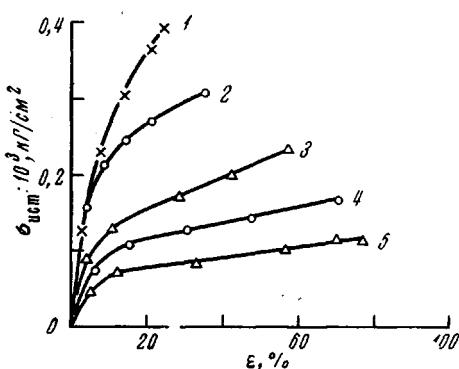


Рис. 1

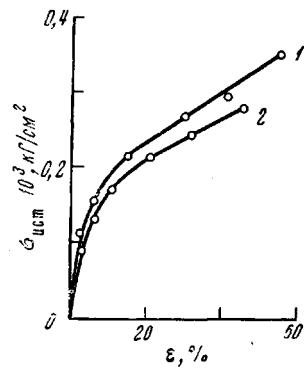


Рис. 2

Рис. 1. 1—3 — кривые растяжения ПФН-2,8, ПФБН-2,5 и ПФАН-2,2 при  $100^\circ$ ; 4,5 — кривые растяжения ПФНБ-1,9 с 75%-ным содержанием фенильных групп и ПФБН-1,9 с 66%-ным содержанием фенильных групп при  $80^\circ$  соответственно

Рис. 2. Кривые растяжения ПФБН-4,2 (1) и ПФБН-1,9 (2) при  $100^\circ$

ны (ПФБН) и полифениламилсилесквиоксаны (ПФАН). В данной работе излагаются результаты исследования некоторых прочностных свойств такого типа сополимеров, представленных в таблице.

Образцы для испытаний готовили методом формования из 1%-ных растворов полимеров в бензole. Полученные пленки толщиной 45—55  $\mu$  высушивали в вакуумном шкафу при  $100^\circ$  в течение 40 час. Изменений свойств пленок по мере выдержки в этих условиях не наблюдали. Испытания производили в условиях одноосного растяжения на модифицированном приборе Поляни [4]. Скорость перемещения активного зажима составляла  $7,11 \cdot 10^{-6} \text{ м/сек}$ , начальная длина образцов 150 м.м.

Анализ экспериментальных данных показывает, что разрывная прочность воз-

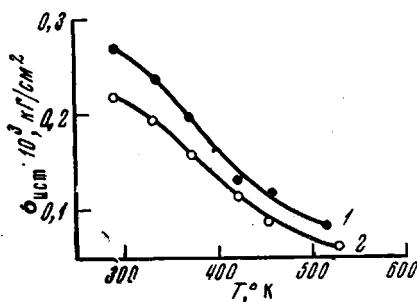


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость напряжения от температуры ПФБН-1,9 (1) и ПФБН-1,4 (2)

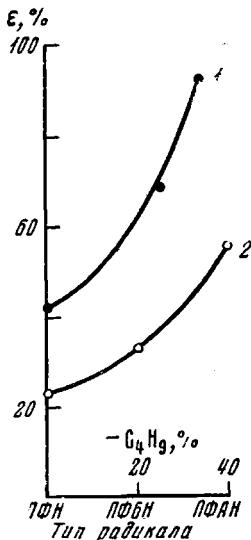


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость относительного удлинения ПФБН от концентрации бутильного радикала при  $80^\circ$  (1) и типа обрамляющего радикала при  $100^\circ$  (2)

*К статье К. А. Андрианова и др.*

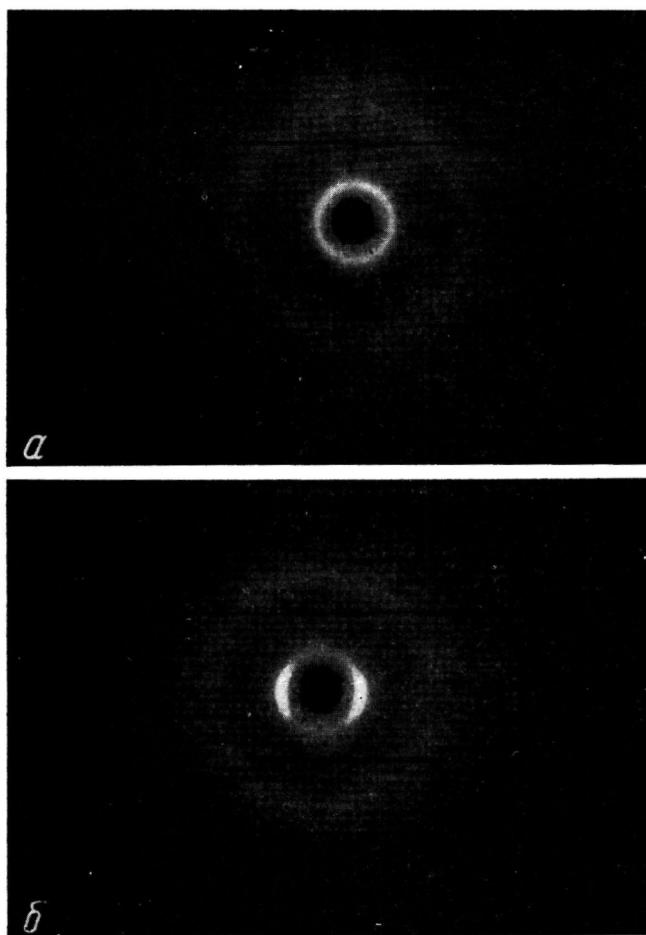


Рис. 6. Рентгенограммы неориентированного (а) и ориентированного (б) на 80% образцов ПФБН-4,2

*К статье Ю. Н. Никитина и др., к стр. 882*

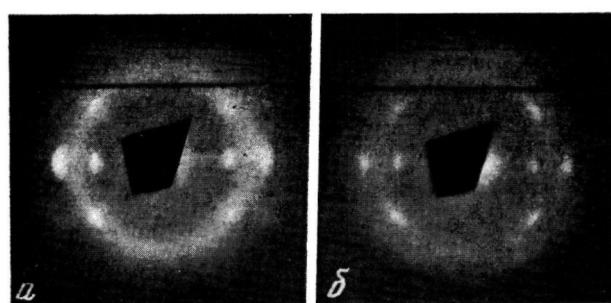


Рис. 1. Рентгенограммы ненаполненных вулканизатов НК со смолой 101к и двуххлористым оловом, растянутых на 500%; вулканизация 60 мин, при 150° (а) и 300 мин, при 180° (б)

растает с уменьшением размера и концентрации алкильного радикала (рис. 1), что объясняется, очевидно, изменением межмолекулярного взаимодействия. При прочих равных условиях упрочнению полимера и улучшению его деформируемости способствует увеличение степени полимеризации (рис. 2). Увеличение температуры в исследованном интервале вызывает падение прочности, причем при повышенных температурах эффект снижения прочности выражен менее резко (рис. 3).

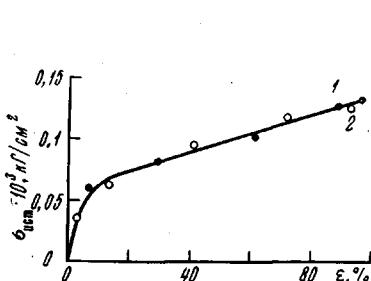


Рис. 5. Кривая растяжения ПФБН-2,5 при 80°: 1 — исходный образец; 2 — образец, выдержаный в вакууме порядка  $10^{-2}$  мм при 200°

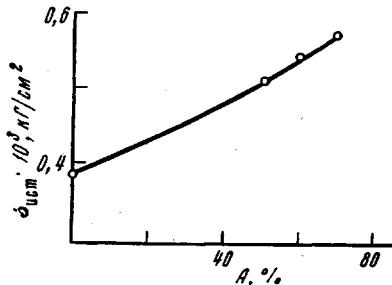


Рис. 7. Зависимость разрывной прочности при 100° от величины предварительной деформации ПФБН-4,2 (A) при 20°

Наибольший интерес, на наш взгляд, представляет способность лестничных сополимеров к заметным деформациям, достигающим при повышенных температурах 100 %. При этом величина деформации возрастает в ряду ПФН < ПФБН < ПФАН и увеличивается с повышением количества введенных радикалов (рис. 4). Этот факт интересен в связи с тем, что макромолекулы полифенилалкилсилесквиоксанов принято считать очень жесткими [5] и, следовательно, неспособными к заметным деформациям. Хорошую деформационную способность рассматриваемых сополимеров можно было бы объяснить наличием в них остаточных количеств растворителя, используемого в процессе получения пленок, в нашем случае бензола. Однако заметных изменений деформационных свойств не было обнаружено даже после выдержки образцов в вакууме порядка  $10^{-2}$  мм при температуре 200°, т. е. в условиях, благоприятных для удаления остатков растворителя (рис. 5). Известны, правда, случаи, когда невозможно удалить растворитель полностью. Это явление наблюдается, например, при захвате молекул растворителя геометрически сложной макромолекулой полимера. Однако большая плотность упаковки макромолекул лестничных полимеров, очевидно, исключает такую возможность. Кроме того, образцы полимеров, различающихся типом и концентрацией обрамляющих радикалов, соответственно в разной степени способны к деформированию (рис. 4). Немаловажную роль играет также то обстоятельство, что обнаруженные деформации частично обратимы. Поэтому нам представляется вероятным, что наблюдаемые деформации объясняются природой исследованных полимеров.

Естественно было предположить, что при деформации порядка 100 % происходит ориентация макромолекул лестничного полимера, приводящая к его упрочнению. Справедливость такого предположения была подтверждена, во-первых, анализом рентгенограмм исходного и растянутого на 80 % образца ПФБН (рис. 6) и, во-вторых, существенным увеличением разрывного напряжения с возрастанием величины предварительной деформации (рис. 7).

### Выводы

- Исследование полифенил-, полифенилбутил- и полифениламилсилесквиоксанов показало, что введение бутильных и амильных групп снижает разрывную прочность полимера.

2. Обнаружены значительные частично обратимые деформации исследованных полимеров при повышенных температурах.

3. Большие растяжения полифенил-, полифенилбутил-, и полифениламилсилесквиоксанов сопровождаются ориентацией лестничных макромолекул.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
11 VII 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Е. Дорошенко, Успехи химии, 36, 1346, 1967.
2. J. F. Brown, J. Polymer Sci., C1, 83, 1963.
3. К. А. Андрианов, Н. Н. Макарова, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 625.
4. В. И. Павлов, Диссертация, 1966.
5. V. N. Tsvetkov, K. A. Andrianov, E. L. Vinogradov, I. N. Shtennikova, S. E. Yakuskina, V. I. Parhomenko, J. Polymer Sci., C33, 385, 1968.

УДК 678(43+674)

## К ВОПРОСУ КРЕПЛЕНИЯ РЕЗИН К ЛАВСАНУ

*Н. В. Беляева, Н. Л. Гаретовская, П. И. Зубов,  
Л. Г. Дегтярева, А. И. Малышев, Г. П. Муромцева*

Известны различные методы крепления текстильных материалов из полизэфирного волокна к резинам [1—6]. Однако механизм взаимодействия полизэфирного волокна с адгезионными составами, в том числе и с изоцианатными, до настоящего времени не выяснен.

Высказано предположение, что взаимодействие трифенилметан-4,4',4"-тризоцианата в растворе органического растворителя с полизэфирным волокном идет по концевым группам ОН полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Присутствие растворителя способствует набуханию волокна и облегчает контакт адгезива с этими группами [7].

Данное сообщение касается исследования механизма крепления полизэфирного волокна (лавсана) к резинам на натуральном каучуке, наирите и комбинации каучуков полизопренового и полибутиданового с применением составов на основе блокированных изоцианатов.

Блокированные изоцианаты представляют собой продукт реакции полизоцианатов общей формулы  $R(NCO)_n$  с соединениями, имеющими в своем составе активный атом водорода [3, 4], например с фенолом. Блокирование изоцианатов производили нагреванием изоцианата и фенола, взятых в определенных соотношениях, при 140—145° в течение 1,5—2 час. [11].

Толуилендиизоцианат (ТДИ), блокированный фенолом, имел температуру плавления 137—141°, температуру обменного разложения 190°, содержание свободного фенола не более 3,0%.

Для крепления резин к лавсану использовали водные дисперсии блокированных изоцианатов с величиной частиц 2—3 мк.

Взаимодействие блокированного изоцианата с ПЭТФ возможно представить путем взаимодействия изоцианатных групп NCO с гидроксильными группами ПЭТФ (в этом случае происходит предварительное деблокирова-