

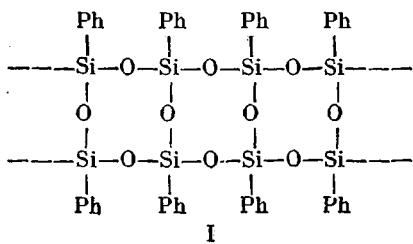
УДК 541.64:547.1'128

### ФЕНИЛВИНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ

*К. А. Андрианов, Л. А. Сухарева, В. Н. Емельянов,  
Ю. Н. Смирнова, М. Р. Киселев, П. И. Зубов*

Методом динамического двойного лучепреломления в потоке изучена структура полифенилсилесквиоксанов, содержащих от 1,5 до 7,5 мол.% винилсилильных групп, и показано, что введение таких группировок нарушает лестничную структуру макромолекул, приводя к изменению их гибкости, увеличению однородности надмолекулярной структуры, уменьшению размеров структурных элементов, повышению адгезии и росту внутренних напряжений. Изучена термоокислительная деструкция фенилванилсилесквиоксанов в пигментированных и непигментированных пленках и установлено, что началу растрескивания полимерных пленок предшествует рост внутренних напряжений.

Согласно литературным данным, свойства полифенилсилесквиоксановых полимеров с двухтяжевой структурой молекул



можно модифицировать путем частичной замены фенилсилильных группировок на группы  $\text{Si}$ -алкил,  $\text{Si}$ -алкенил,  $\text{Si}$ -дианоалкил и др. [1]. Однако сведения о результатах модификации полимеров и изменении структуры макромолекул весьма немногочисленны [2].

Цель настоящей работы — исследование влияния модификации структуры полифенилсилесквиоксанов на их свойства при введении винилсилильных групп. Для этого были синтезированы четыре полимера, первый из которых представлял собой обычный полифенилсилесквиоксан I, полученный по известной методике [3], а три остальные содержали соответственно 1,5 (II), 4,5 (III) и 7,5 мол.% (IV) винилсилильных групп. Синтез полимеров II—IV отличался от синтеза полимера I тем, что на первой стадии проводили согидролиз фенилтрихлорсилана с винилтрихлорсиланом в соответствующих соотношениях. Далее продукты согидролиза подвергали конденсации и полимеризации в присутствии KOH по методу [3].

Каждый из полимеров II—IV после очистки от следов непрореагировавшего мономера и катализатора расфракционировали на пять фракций, после чего методом ИК-спектроскопии было установлено, что среднее содержание винилсилильных звеньев не менялось от фракции к фракции.

С целью изучения молекулярной структуры полимеров было измерено двойное лучепреломление в потоке всех образцов и определена оптическая анизотропия статистического сегмента  $\alpha_1 - \alpha_2$  (табл. 1).

Таблица 1

**Оптическая анизотропия статистического сегмента  
полифенилвинилсилесквиоксанов**

Полимер	Содержание винильных групп, мол. %	$\eta_{уд}$ 1%-ного раствора в бензole	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25},$ $\text{см}^3$
I	0	1,10	2180
II	1,5	1,15	1870
III	4,5	1,08	1570
IV	7,5	1,16	1490

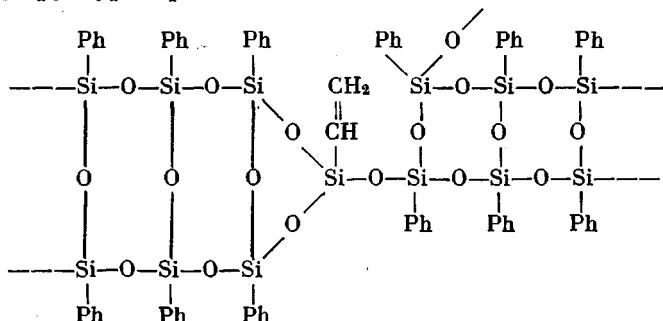
Таблица 2

**Предельные внутренние напряжения  $\sigma_{вн}$   
в непигментированных и пигментированных  
(50 вес. % алюминиевой пудры) пленках полимеров**

Полимер	непигментиро- ванных	$\sigma_{вн}, \text{кГ/см}^2$		
		пигментированных		
		до термоокис- лительной деструкции	400 час., 200°	20 час., 400°
I	5	8	14	17
II	7	10	16	21
III	11	15	18	23
IV	17	21	24	26

Как следует из приведенных результатов, величина оптической анизотропии  $\alpha_1 - \alpha_2$ , являющаяся показателем скелетной жесткости макромолекул, закономерно снижается по мере увеличения содержания винилсилильных группировок. Это связано, вероятнее всего, с повышением степени дефектности, т. е. степени нарушения двухцепной структуры исследованных образцов.

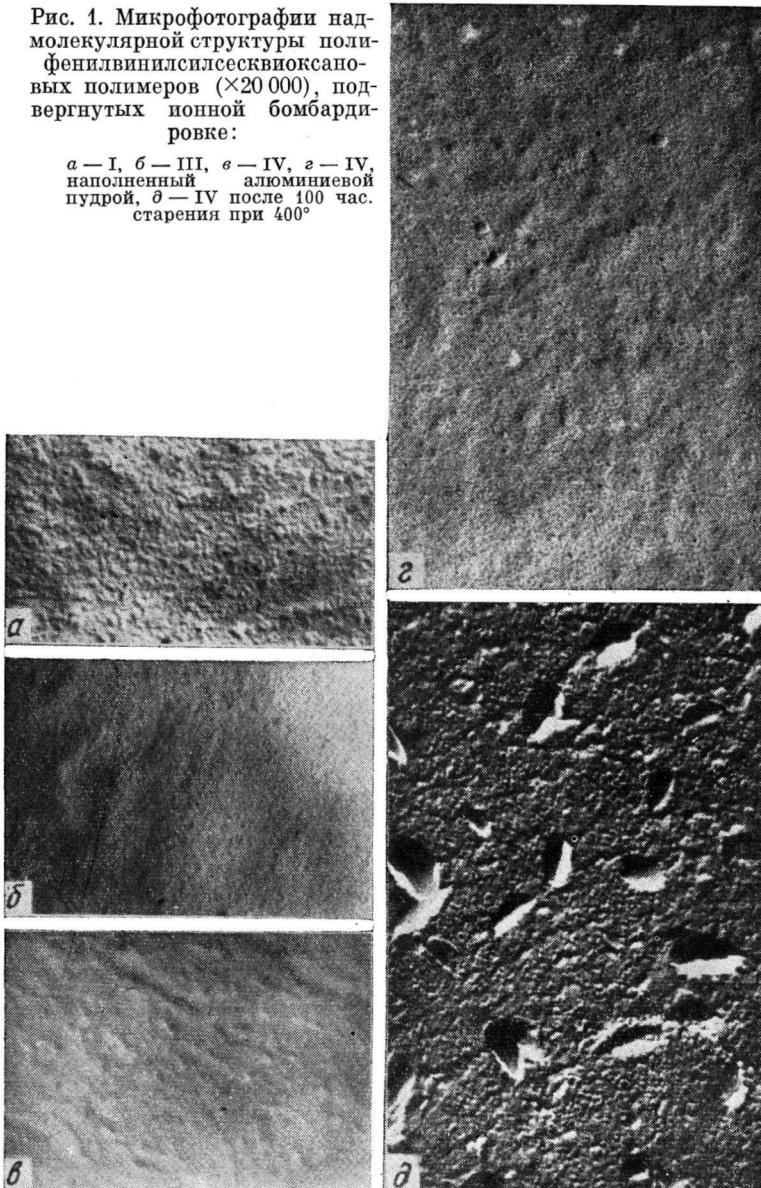
Гибкость линейных силоксановых молекул обусловлена, как известно, легкостью вращения вокруг валентных связей, а для лестничных структур, подобных I, такое вращение невозможно из-за наличия поперечных валентных связей. Введение в зациклизованную цепь полифенилсилесквиоксанов винилсилильных групп приводит, таким образом, к появлению в лестничной структуре участков макромолекул, в которых вращение вокруг связей становится возможным. Один из возможных вариантов нарушения лестничной структуры представлен ниже



Изменение гибкости макромолекул по мере увеличения в них винилсилильных группировок четко сказывается, кроме того, на характере надмолекулярной структуры полимеров. Как было установлено, в результате электронно-микроскопического исследования полифенилвинилсилесквиоксанов с применением метода ионной бомбардировки образцов наиболее неоднородной структурой отличается полимер I, не содержащий винилсилиль-

Рис. 1. Микрофотографии надмолекулярной структуры полифенилвинилсилекскиооксаловых полимеров ( $\times 20\,000$ ), подвергнутых ионной бомбардировке:

*a* — I, *b* — III, *c* — IV, *d* — IV, наполненный алюминиевой пудрой, *e* — IV после 100 час. старения при  $400^\circ$



ных группировок. Для этого полимера наряду с глобулами диаметром 100—150 Å характерны анизодиаметричные структуры пачечного типа размером  $500 \times 1000$  и  $600 \times 2000$  Å (рис. 1, *a*). По мере введения винилсилильных звеньев, т. е. с повышением степени дефектности лестничной структуры макромолекул повышается однородность структуры, уменьшается размер структурных элементов до 100—200 Å, величина глобул становится соизмеримой с диаметром свернутых макромолекул (рис. 1, *b*, *c*).

Введение полярных винильных групп и сопутствующие структурные превращения способствуют увеличению адгезии пленок полимеров к различным поверхностям. Как можно видеть из приведенных ниже данных, адгезия полимера IV к стеклу в три раза превышает адгезию полимера I.

Полимер	I	II	III	IV
Адгезия пленок к стеклу, $\text{кГ/см}^2$				
непигментированная	7	11	17	21
пигментированная	17	21	45	58

Увеличению адгезии полимеров способствует также пигментирование последних алюминиевой пудрой. Величина адгезии при введении 50 вес.ч. пудры алюминия возрастает более чем в два раза. Повышение адгезионных характеристик в этом случае, как показали электронно-микроскопические исследования, происходит за счет увеличения однородности надмолекулярной структуры полимеров и уменьшения размера структурных элементов. Взаимодействие частиц пигмента с полимером приводит к исчезновению крупных надмолекулярных структур (рис. 1, г), что, в свою очередь, обеспечивает лучший молекулярный контакт между полимером и поверхностью и более высокую адгезию.

Однако с улучшением адгезионных характеристик полимерных пленок одновременно происходит возрастание внутренних напряжений в таких системах. Рост напряжений, как это видно из данных табл. 2, является следствием не только увеличения содержания винилсилильных групп в полифенилсилесквиоксане, но и введения пигмента — алюминиевой пудры.

Повышение внутренних напряжений в полимерах при замене фенилсилильных групп на винилсилильные объясняется, очевидно, большей разветвленностью макромолекул, вызывающей дополнительные эффекты напряжений за счет переплетений цепей при формировании пленок и за счет повышения адгезии.

Известно, что долговечность полимеров, особенно в жестких условиях, зависит в значительной степени от величины внутренних напряжений. Поэтому нами исследованы изменения внутренних напряжений в пленках в ходе термоокислительной деструкции при различных температурах (200–400°). Наряду с этим изучены изменения коэффициента теплопроводности и структуры в процессе старения. Как следует из данных табл. 2, внутренние напряжения в пленках в этих условиях возрастают, но все же остаются меньшими, чем величины адгезии. После 500 час. нагревания при 200° растрескивания пленок не наблюдалось для всех исследованных образцов.

Недостаточный запас адгезионной прочности (отношение величин адгезии и внутренних напряжений) особенно для полимеров I и II обусловил быстрое растрескивание пленок в ходе термоокислительной деструкции при 400°.

Для оценки термоокислительных процессов в пленках полимеров оказался удобным метод контроля по изменению коэффициента теплопроводности  $\lambda$  [4]. На рис. 2 приведены кривые изменения  $\lambda$  в ходе деструкции пигментированных пленок полимеров III и IV при 400°. Было установлено, что уменьшение  $\lambda$  на начальной стадии нагревания в первые 5–10 час., вероятно, обусловлено торможением релаксационных процессов и нарастанием в системе внутренних напряжений, которое происходит частично и за счет полимеризации винильных групп. Экстремальное значение  $\lambda$  соответствует структурированию системы. Первоначальное появление трещин в полимерных пленках вызывает последующее нарастание  $\lambda$ . Для пленок полимера III оно отмечалось через 20–30 час., а для пленок полимера IV — через 50 час. Дальнейшей деструкции пленок отвечает кругой подъем  $\lambda$ , который достигает постоянного значения при отслаивании пленок.

Электронно-микроскопические наблюдения за динамикой структурных превращений в ходе термоокислительной деструкции пигментированных пленок полимеров выявили следующие особенности. В пленках полимеров I и II через 100 час. нагревания при 400° практически не замечено каких-либо изменений в надмолекулярной структуре. Быстрое отслаивание пленок происходит в связи с малой адгезией полимеров. Пленки полимеров, содер-

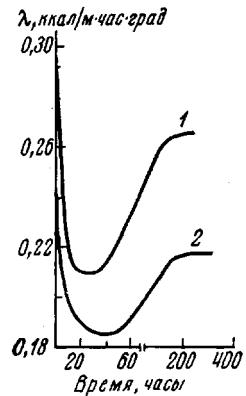


Рис. 2. Изменение коэффициента теплопроводности полифенилсилесквиоксанов, пигментированных алюминиевой пудрой в ходе термоокислительной деструкции при 400°: 1 — III, 2 — IV

жащих 4,5 и 7,5% винилсилильных групп, в отличие от описанных систем, претерпевают значительные изменения в своей надмолекулярной структуре. Тонкая глобулярная структура с преобладанием глобул размерами 150–200 Å постепенно в течение 60–100 час. нагревания при 400° превращается в крупноагрегированную с размерами элементов до 400–800 Å. При этом сначала наблюдается появление сетки трещин, затем — отслаивание пленок от поверхности. Таким образом, полифенилвинилсилесквиоксаны, содержащие более 4% винилсилильных групп, несмотря на повышение адгезионных характеристик, раньше претерпевают изменения в своей структуре в ходе термоокислительной деструкции.

Полифенилвинилсилесквиоксановый полимер II получали гидролитической со вместной конденсацией при комнатной температуре фенилтрихлорсилана (287,5 ммоля) с винилтрихлорсиланом (4,2 ммоля) в 150 мл серного эфира и 100 мл воды. После промывки конденсата от хлор-иона эфирный слой отделяли, удаляли в вакууме эфир и проводили конденсацию полученных продуктов кипячением в толуоле (40%-ный раствор). После прекращения выделения конденсационной воды в ловушке Ди-на-Старка раствор упаривали до концентрации 85% и вводили 0,1 вес.% KOH в виде 0,1 н. раствора в спирте и 5 вес.% дифенилоксида. Полимеризацию проводили в течение 75 мин. Полученный полимер растворяли в бензоле и очищали от следов щелочи и непрореагировавшего мономера переосаждением в метанол. Фракционирование полимера проводили методом дробного осаждения из 3%-ного раствора в бензоле гептаном. Синтез остальных полимеров осуществляли по аналогичным методикам.

Исследование коэффициента теплопроводности пленок осуществляли импульсным методом в условиях нестационарного температурного поля [5]. Структуру покрытий изучали методом электронной микроскопии с применением ионной бомбардировки [6].

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
12 II 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 3175994, 1965; РЖХим, 1966, 18C331П; Пат. США 3234179, 1966; РЖХим, 1967, 14C204П.
2. М. Г. Витовская, Н. Н. Макарова, К. А. Андрианов, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A15, 2549, 1973.
3. Пат. США 3017386, 1962; РЖХим, 1963, 15Г129.
4. Л. А. Сухарева, В. А. Воронков, П. И. Зубов. Коллоидн. ж., 32, 261, 1970.
5. Л. А. Сухарева, В. А. Воронков, П. И. Зубов, Инж.-физ. ж., 9, 211, 1965.
6. L. Holland, J. Appl. Phys., 9, 410, 1958.