

дами рентгеноструктурного анализа, оптической и электронной микроскопии было показано, что периодичность, возникающая при автоколебательном процессе, связана с переходом аморфной составляющей в кристаллическую форму. Переход $\alpha \rightarrow \alpha'$ оказывается нестабильным, тем более что к моменту разрушения релаксационное состояние полимера приближается к исходному, т. е. к β -релаксации [6, 8]. Отсутствие переходной области между второй и третьей шейками можно объяснить типичностью α' - и α'' -релаксаций для одной — кристаллической составляющей, а также близостью этих переходов как по температурной, так и по деформационной оси.

Третье явление, соответствующее все той же области перехода, — это появление вторичных шеек. Вторичные шейки в исследованных ПА появлялись на участке развития первичной шейки и на участке ориентационного упрочнения. Степень вытяжки материала во вторичных шейках в среднем составляет 1,5–1,6 и 2,0–3,0 соответственно. Здесь же возможно и одновременное развитие нескольких первичных шеек.

Таким образом, описанные явления трех видов, имеющие место для ПА, как для типичных кристаллизующихся термоэластов, вероятно, взаимосвязаны с $\alpha = \alpha'$ -переходом, осуществляемым под действием деформации в области температурного перехода $\beta \rightarrow \alpha$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрианова Г. П. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНХС АН СССР. 1971. 407 с.
2. Гольдман А. Я. Прочность конструкционных пластмасс. Л., 1979. 320 с.
3. Жиженков В. В., Шмикс Г. Н., Савицкий А. Н., Егоров Е. А. // Тез. IV Всесоюз. конф. по механике полимеров и композиционных материалов. Рига, 1980. С. 34.
4. Песчанская Н. Н., Степанов В. А. // Механика полимеров. 1971. № 1. С. 30.
5. Берштейн В. А. // Физика твердого тела. 1981. Т. 23. № 3. С. 1611.
6. Иванкина И. В., Кузнецова И. Г., Коврига В. В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 2282.
7. Pakula T., Fischer B. // Prep. Short Commun. 1979. V. 3. P. 1405.
8. Иванкина И. В., Кузнецова И. Г., Коврига В. В. // Механика композит. материалов. 1988. № 3. Т. 387.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»,
Москва

Поступила в редакцию
10.12.91

УДК 541.64 : 547.1'128

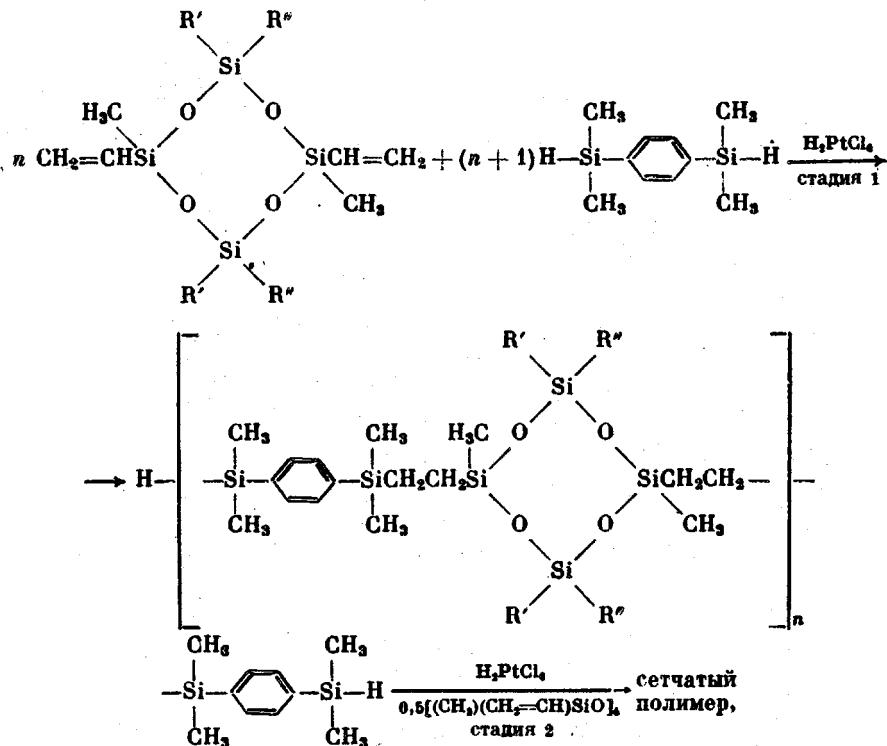
© 1992 г. А. А. Жданов, Т. А. Пряхина, О. Т. Гриценко,
В. М. Котов, В. П. Жуков, Р. И. Афонина,
В. Ю. Левин

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕТЧАТЫХ ПОЛИ(ФЕНИЛЕНСИЛКАРБО)ОРГАНОСИЛОКСАНОВ

Гидросилилированием органодивинилциклотетрасилоксанов 1,4-бис-(диметилсилил)бензолом в присутствии H_2PtCl_6 синтезированы различной длины олигомеры с концевыми SiH-группами. При взаимодействии этих олигомеров с тетраметилтетравинилициклотетрасилоксаном получены сетчатые поли(фениленсиликарбо)органосилоксаны с регулируемым расстоянием между центрами ветвления. Показана существенная зависимость деформационно-прочностных характеристик синтезированных полимеров от обрамляющих групп и от расстояния между разветвляющими центрами в отличие от T_c , на которую эти факторы не оказывают влияния.

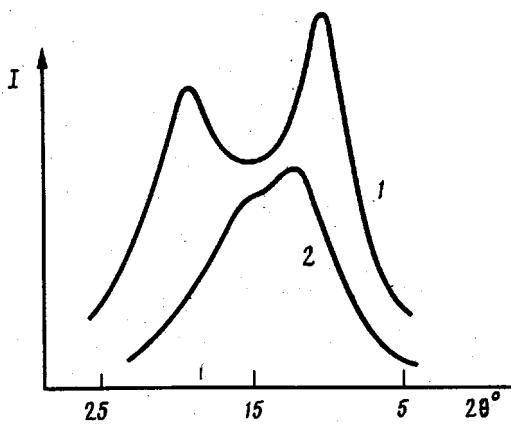
При поликонденсации двух дифункциональных и одного полифункционального мономеров образуются сетчатые полимеры с широким ММР между звездовых цепей [1]. Очевидно, синтез поли(фениленсиликарбо)органосилок-

санов (ПФОС) реакцией полиприсоединения 1,4-бис-(диметилсилил)бензола (БСБ) и смеси гексаорганодивинилциклотетрасилоксана и тетраорганиотетравинилциклотетрасилоксана также приводит к образованию сеток с широким ММР. С целью получения ПФОС с более узким ММР синтез в настоящей работе проводили в две стадии: сначала получали олигомеры с концевыми SiH-группами и затем осуществляли их последующее полиприсоединение к тетраметилтетравинилциклотетрасилоксану по схеме



где $R' = R'' = \text{CH}_3$; $n = 1$ (I) и 2 (II); $R' = \text{CH}_3$, $R'' = \text{C}_6\text{H}_5$; $n = 1$ (III), 2 (IV), 3 (V) и 4 (VI); $R' = R'' = \text{C}_6\text{H}_5$; $n = 1$ (VII), 2 (VIII) и 3 (IX).

В реакции использовали 1,5-дивинил-1,3,3,5,7,7-гексаметил-циклотетрасилоксан, 1,3,5,7-тетраметил-1,5-дивинил-3,7-дифенилциклотетрасилоксан и 1,5-диметил-1,5-дивинил-3,3,7,7-тетрафенилциклотетрасилоксан, которые получали по методике [2, 3], БСБ — по методике [4] восстановлением 1,4-бис-(диметилхлорсилил)бензола LiAlH_4 с выходом 80%. Физико-химические характеристики исходных соединений соответствуют литературным данным. Олигомеры с концевыми SiH-группами (стадия 1) получали гидросилилированием органодивинилциклотетрасилоксанов БСБ при 70° в присутствии каталитических количеств H_2PtCl_6 (10^{-4} моля H_2PtCl_6 /моль Н) с предварительным заполнением системы аргоном при постоянном перемешивании образующегося олигомера. По хроматографическим данным реакция проходит за 2 ч, о чем свидетельствует практически полная конверсия исходных соединений. По спектрам ЯМР ^1H полученных олигомеров соотношение интегральных интенсивностей сигналов протонов групп SiH (4,6 м. д.) и ароматических групп, связанных с кремнием (7,2–7,8 м. д.), соответствуют олигомерам с заданным числом циклосилоксановых и фениленовых фрагментов, которое устанавливается соотношением исходных компонентов в реакции гидросилилирования. Следует отметить, что во всех случаях количество SiH-групп несколько ниже (в среднем на 10%) рассчитанного среднестатистического значения анализируемой сме-



Дифрактограммы поли(фенилсилкарбо)органсилоксанов:
1 – полимер VIII; 2 – полимер II

си олигомеров, что, очевидно, связано с летучестью гидрида и возможностью протекания процесса полимеризации.

В ИК-спектрах синтезированных олигомеров в отличие от спектров исходных кремнийорганических соединений отсутствуют полосы поглощения в области 1600 и 965 cm^{-1} , характерные для винильной группы у атома кремния, но в области 2120 cm^{-1} остается, хотя и слабая по сравнению с исходным БСБ, полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям связи SiH . Этот факт можно объяснить наличием на концах получаемых олигомеров SiH -групп. Кроме того, в спектрах олигомеров появляется полоса поглощения в области 1135 cm^{-1} , характерная для веерных колебаний групп CH_2 в группировка $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ [5]. В области 2890 cm^{-1} появляется полоса, отсутствующая в спектрах исходных соединений, обусловленная симметричными валентными колебаниями связи CH метиленовой группы. Эти данные указывают на то, что БСБ присоединяется к β -атому углерода винильной группы, находящейся у атома кремния. Таким образом, ИК-спектры полностью соответствуют предложенной структуре получаемых олигомеров.

Синтезированные олигомеры – прозрачные, бесцветные, вязкие продукты с $M=800–2500$, хорошо растворимые в органических растворителях. Показатель преломления этих олигомеров увеличивается по мере возрастания степени полимеризации n . Так, для олигомера с метильными и фенильными заместителями у атомов кремния в цикле значения показателя преломления изменяются от 1,5229 для олигомера с $n=1$ до 1,5305, если $n=4$.

Из всех типов получаемых олигомеров в соответствии с приведенной выше схемой (стадия (2)) были синтезированы сетчатые полимеры, которые в зависимости от строения исходных мономеров и олигомеров характеризуются различным обрамлением у атома кремния и различным регулируемым расстоянием между узлами сетки. Единственным способом получения пленочных образцов сетчатых полимеров для изучения некоторых физико-химических свойств является формирование сетчатой структуры непосредственно в процессе получения пленок из раствора.

Для получения пленок исследованных полимеров в 50%-ный раствор олигомера в ТГФ добавляли расчетное количество тетраметилтетравинилициклотетрасилоксана и перемешивали при 20° до однородной гомогенной массы. Полученную смесь выливали на целлофановую подложку диаметром 60 мм и выдерживали 1 ч при 20° , после чего помещали в термостат, подъем температуры в котором осуществляли ступенчато: $60^\circ - 1$ ч, $80^\circ -$

**Деформационно-прочностные характеристики пленок
поли(фениленсилкарбо)органсилоксанов**

Полимер	<i>n</i>	σ_p , МПа	ϵ_p , %	<i>E</i> , МПа
I	1	1,1	36	3,1
II	2	0,6	52	1,5
III	1	10,8	158	43,0
IV	2	0,9	164	6,8
V	3	0,8	209	0,6
VI	4	0,6	234	0,3
VII	1	21,3	9	640
VIII	2	19,3	30	570
IX	3	9,5	50	350

2 ч, 100° – 2 ч, 120° – 10 ч. После такого режима прогревания получали прозрачные бесцветные пленки, гель-фракция в которых составляла 85–95 %. Дальнейшая выдержка при 120° не сопровождалась изменением массы полученных пленок, что свидетельствует о полном удалении растворителя.

Все синтезированные полимеры аморфны, на что указывают дифрактограммы (дифрактометр ДРОН-2, CuK_α-излучение), характеризующиеся наличием двух аморфных гало. Типичные дифрактограммы поли(фениленсилкарбо)органсилоксанов приведены на рисунке. Положение второго дифракционного максимума не зависит от строения полимера и отвечает $d_2 \approx 5$ Å. Первый дифракционный максимум, отвечающий среднестатистическому межцепному расстоянию, закономерно смещается при увеличении объема обрамляющих групп в сторону больших межцепных расстояний. При переходе от метилфенильных заместителей у атомов кремния в цикле к дифенильным величинам d_1 изменяется от 8,5 до 8,8 Å. Однозначно оценить величину d_1 для полимеров с диметильными заместителями у атомов кремния в цикле невозможно из-за перекрывания интенсивных дифракционных максимумов в области 5 и 7 Å. Однако можно однозначно утверждать, что величина d_1 для этого полимера наименьшая в ряду изучаемых объектов.

Термомеханические исследования получаемых сетчатых полимеров обнаружили достаточно нетривиальный факт независимости величины T_c от типа химического обрамления и от величины линейных фрагментов между разветвляющими циклами. Для всех исследованных полимеров величина T_c составляет ~30°. Качественное объяснение может заключаться в случайном компенсировании влияния различных обрамляющих групп и длины межузловых фрагментов на их подвижность и упаковку. Однако это требует дальнейшего исследования.

В таблице представлены величины разрывной прочности σ_p , разрывной деформации ϵ_p и модуля упругости *E* изучаемых сетчатых полимеров. Из приведенных данных видно, что замена метильных групп на фенильные и изменение расстояния между разветвляющими центрами сопровождается существенным изменением деформационно-прочностных свойств изучаемых полимеров. Достаточно отметить, что замена обеих метильных групп на фенильные сопровождается увеличением модуля от ~3 до ~600 МПа и прочности от ~1 и до ~20 МПа. Помимо возможности широкого варьирования механических свойств в отдельных случаях возможна реализация высоких механических свойств: например, для полимера с R'=R''=C₆H₅ у атомов кремния (*n*=2), в котором высокая прочность ~20 МПа и высокий модуль ~600 МПа сочетаются с достаточно высокой деформируемостью ~30 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. // Сетчатые полимеры. М., 1979. С. 131.
2. Андрианов К. А., Блохина О. Г., Волкова Л. М. // Журн. общ. химии. 1976. Т. 46. № 7. С. 1537.
3. Андрианов К. А., Лаврушин Б. Д., Котов В. М., Пряхина Т. А., Стрелкова Т. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 4. С. 843.
4. Клебанский А. Л., Фомина Л. Р., Долгополов С. Б. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1962. Т. 7. № 5. С. 594.
5. Егоров Ю. П., Пущевая К. С., Лубуж Е. Д., Вдовин В. М., Петров А. Д. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1963. № 5. С. 822.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмиянова
Российской Академии наук,
Москва

Поступила в редакцию
27.12.91

УДК 541:64:542.954

© 1992 г. [М. А. Маркевич], З. А. Кочнова, Е. П. Черных

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЭПОКСИФЕНОЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СПИРТАМИ

Исследовано влияние степени этерификации фенолформальдегидных олигомеров различными спиртами (метиловым, изопропиловым, *n*-бутиловым и этилцеллозольвом) на свойства эпоксифенольных покрытий. Степень сшивания оценивали по равновесному модулю в высокоэластическом состоянии. Влияние типа этерифицирующего агента и степени этерификации на свойства покрытия определяли по изменению внутренних напряжений. Степень этерификации существенно влияет на число эффективных цепей в единице объема сетки и тем самым на свойства эпоксифенольных покрытий.

Потребность в эпоксифенольных композициях (ЭФК) различного назначения с каждым годом увеличивается. При этом ужесточаются требования к их свойствам, что в свою очередь требует поиска разных путей совершенствования эпоксифенольных композиций.

В качестве фенолформальдегидного олигомера (ФФО), входящего в состав ЭФК, наиболее широко используют бутанолизированные ФФО [1–3], что при прочих равных условиях позволяет получать покрытия с высокой эластичностью. Однако в литературе отсутствуют данные о влиянии типа этерифицирующего агента и степени этерификации ФФО на физико-механические свойства эпоксифенольных покрытий (ЭФП).

Отверждение ЭФК определяется природой и соотношением функциональных групп в композиции. Так, высокотемпературное отверждение эпоксидных и фенолформальдегидных олигомеров осуществляется через ряд параллельно протекающих реакций, среди которых определяющими являются [1–4] гомоконденсация метилольных групп или их соконденсация с активными реакционными центрами фенольных ядер ФФО, характер которых не зависит от наличия или отсутствия катализатора от-