

УДК 547.1'128

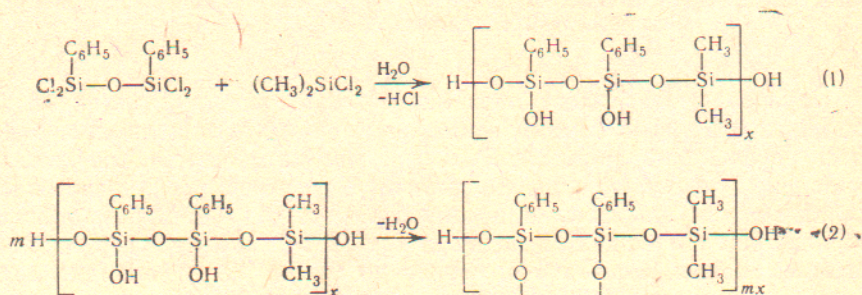
ХИМИЯ

Академик К. А. АНДРИАНОВ, П. И. ЗУБОВ, Л. А. СУХАРЕВА,
В. Н. ЕМЕЛЬЯНОВ, В. И. ТРОЕНКО, Ю. П. СМЕРНОВА, М. Р. КИСЕЛЕВ

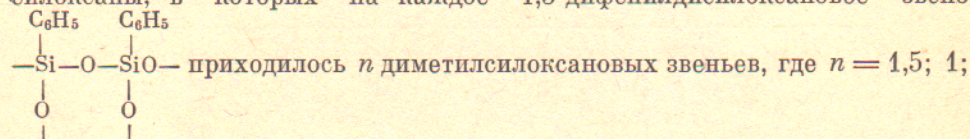
СИНТЕЗ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОЛИФЕНИЛДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ

Ранее нами было проведено кинетическое исследование реакций гидролитической соконденсации 1,3-дифенилтетрахлордисилоксана с диметилдихлорсиланом и показано, что введение в состав полимера диметилсилоксановых звеньев увеличивает способность продуктов к структурированию⁽¹⁾.

В настоящей работе исследовались механизм формирования и некоторые физико-механические свойства пленок таких полифенилдиметилсилоксанов в зависимости от их химического состава. Синтез полифенилдиметилсилоксановых полимеров проводился в две стадии по схеме:



На первой стадии осуществлялся синтез полифенилдиметилсилоксановых преполимеров. Как можно видеть, их химический состав легко регулировать, меняя соотношение компонентов, вступающих в согидролиз. Согидролизом соответствующих количеств диметилдихлорсилана с 1,3-дифенилтетрахлордисилоксаном нами были синтезированы полифенилдиметилсилоксаны, в которых на каждое 1,3-дифенилдисилоксановое звено



0,5; 0,25. Полученные преполимеры далее конденсировали до снижения гидроксильного числа до 2—3%. На второй стадии синтезированные преполимеры (в смеси с пигментами или без них) отверждали при нагревании.

Механизм формирования покрытий на основе полифенилдиметилсилоксановых преполимеров исследовали путем изучения кинетики нарастания внутренних напряжений на стеклянной подложке в условиях отверждения при температуре 130° и последующей релаксации при комнатных условиях. Внутренние напряжения определяли поляризационно-оптическим методом⁽²⁾.

На рис. 1 приведены кривые нарастания вязкости полифенилдиметилсилоксанов в ходе поликонденсации. Как следует из рис. 1, скорость нарастания вязкости полимеров накануне гелеобразования продуктов зависит от содержания в полимере диметилсилоксановых звеньев. С увеличе-

нием их содержания в полифенилдиметилсилоксанах скорость нарастания вязкости полимеров заметно падает.

На рис. 2А приведены данные о кинетике нарастания внутренних напряжений при формировании покрытий из полифенилдиметилсилоксанов, в которых на каждое 1,3-дифенилдисилоксановое звено приходилось 1,5 и 1,0 диметилсилоксановых звеньев. Из рисунка видно, что наименьшие внутренние напряжения, не превышающие 5 кГ/см², возникают в покры-

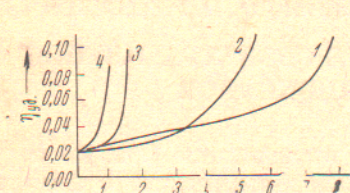


Рис. 1

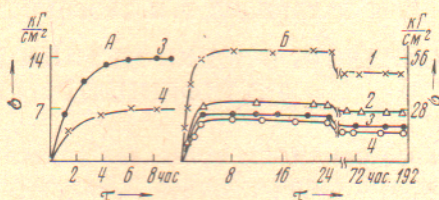


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика нарастания удельной вязкости в ходе поликонденсации до точки гелеобразования у полифенилдиметилсилоксанов с различным содержанием диметилсилоксановых звеньев: $n = 0,25$ (1); $n = 0,5$ (2); $n = 1,0$ (3); $n = 1,5$ (4). Обозначения на рис. 2 и рис. 4 те же

Рис. 2. Кинетика нарастания внутренних напряжений при формировании покрытий из полифенилдиметилсилоксанов с различным содержанием диметилсилоксановых звеньев (А) и их полифенилдиметилсилоксанов, наполненных 50% алюминиевой пудры (Б)

тиях из преполимеров, содержащих наибольший процент диметилсилоксановых звеньев. Процесс формирования покрытий из этих полимеров заканчивается через 2 часа (рис. 2А, 2). С уменьшением содержания диметилсилоксановых звеньев в полифенилдиметилсилоксанах увеличивается время формирования покрытий и происходит рост внутренних напряжений в отвержденных пленках. Как видно из рис. 2А, снижение содержания диметилсилоксановых звеньев в полимере до 1,0 на 1,3-дифенилдисилокса-

Таблица 1

Адгезионные свойства покрытий из полифенилдиметилсилоксанов

Содержание диметил- силоксановых звеньев в полимере на каждое 1,3-дифенилдисилокса- новое звено, м. д.	Адгезия, кГ/см ²		
	непигментиро- ванные пленки	пигментирован- ные 10% алюм. пудры	пигментирован- ные 50% алюм. пудры
0,25	7	14	105
0,50	9	15	75
1,00	14	30	67
1,50	49	53	58

новое звено приводит к возрастанию величины внутренних напряжений до 14 кГ/см² (кривая 1). Дальнейшее уменьшение содержания диметилсилоксановых звеньев до 0,5 и 0,25 на каждое 1,3-дифенилдисилоксановое звено вызывает самопроизвольное растрескивание и отслаивание покрытий. Возрастанию внутренних напряжений в покрытиях с уменьшением содержания диметилсилоксановых звеньев в полимере соответствует снижение адгезионных свойств этих полимеров. Из данных табл. 1 следует, что с уменьшением содержания диметилсилоксановых звеньев в полимере происходит соответствующее снижение адгезионной прочности от 49 до 7 кГ/см². Самопроизвольное разрушение покрытий из полифенилдиметилсилоксанов с малым содержанием диметилсилоксановых звеньев обусловлено большой жесткостью макромолекулярной структуры у этих полимеров.

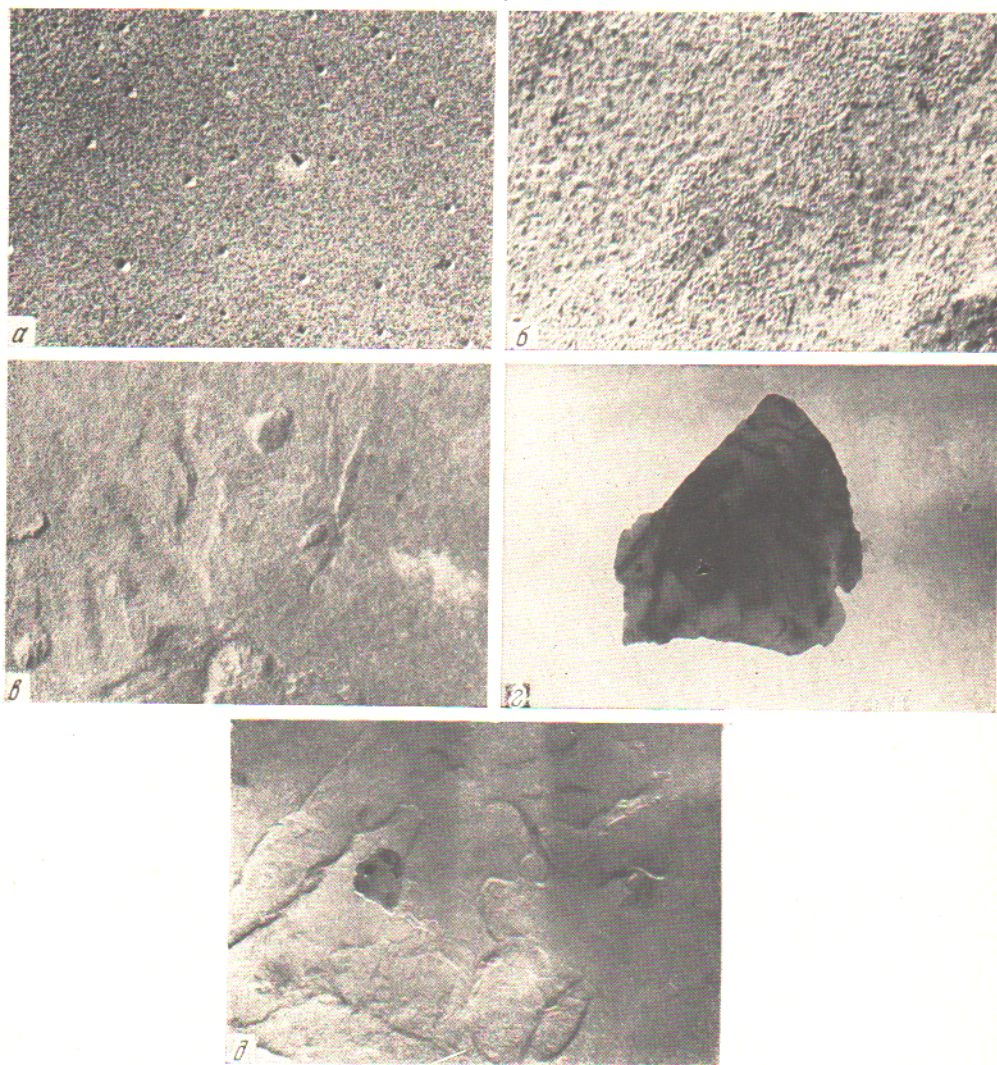


Рис. 3. Микрофотографии поверхности полифенилдиметилсилоксановых покрытий. а — непигментированные пленки, $n = 1,5$ ($60\,000\times$), б — непигментированные пленки, $n = 0,5$ ($60\,000\times$), в — наполненные 50% алюминиевой пудры, $n = 0,5$ ($60\,000\times$), г — частица пигмента алюминиевой пудры ($20\,000\times$), д — наполненные 50% алюминиевой пудры, $n = 1,5$ ($20\,000\times$)

На рис. 3а и б приведены микрофотографии поверхности непигментированных полифенилдиметилсилоксановых покрытий, полученные с помощью угольных реплик, ототененных платиной. Для выявления структуры использовали метод газового травления⁽³⁾. Видно, что в покрытиях из полимера, содержащего 1,5 диметилсилоксановых звена на каждое 1,3-дифенилдисилоксановое звено, формирование которых связано с малой скоростью нарастания вязкости (рис. 1, 1), наряду с очень тонкой структурой проявляются глобулы размером 100—150 Å (рис. 3а). С уменьшением содержания диметилсилоксановых звеньев в полимере до 0,5 на одно 1,3-дифенилдисилоксановое звено диаметр глобул увеличивается до 500—700 Å, при этом подобная структура становится преобладающей (б). Пленки из полифенилдиметилсилоксанов с меньшим содержанием диметилсилоксановых звеньев, т. е. с большей жесткостью цепей молекул растрескиваются при формировании с образованием сетки, что затрудняет выявление их тонкой структуры.

С целью выяснения влияния пигментирования на структуру пленок полифенилдиметилсилоксанов были получены пленки, содержащие 10 и 50% металлического алюминия в виде мелкой пудры.

Введение 10 вес.% алюминиевой пудры в покрытия из синтезированных полимеров хотя и приводит к увеличению адгезионных свойств пленок (см. табл. 1), однако не меняет принципиально их физико-механических характеристик. Так, при введении 10% алюминиевой пудры в полимеры, содержащие 0,5—0,25 мол.% диметилсилоксановых звеньев, адгезия покрытий возрастает от 7—9 до 14—15 кГ/см², но несмотря на это покрытия самопроизвольно отслаивались в процессе формирования под действием значительных внутренних напряжений. В покрытиях из полифенилдиметилсилоксанов, содержащих большее количество диметилсилоксановых звеньев на каждое 1,3-дифенилдисилоксановое звено, при 10% наполнении алюминиевой пудрой возникают меньшие внутренние напряжения, не превышающие 10—15 кГ/см² и не вызывающие отслаивания пленок от подложки. Учитывая рост величины адгезии этих пленок, можно сделать вывод, что введение алюминиевой пудры приводит к увеличению адгезионной и когезионной прочности покрытий.

Значительное повышение адгезии наблюдается при введении в полифенилдиметилсилоксаны 50% алюминиевой пудры. На рис. 4 приведена зависимость внутренних напряжений от толщины покрытий, измеренных в подложке на границе с пленкой. Видно, что, в отличие от ненаполненных покрытий, большинство из которых отслаивалось при толщине около 100 м, для пигментированных пленок наблюдается смещение критической толщины, при которой обнаруживается отслаивание покрытий, в область значительно больших толщин — 300—400 м.

Интересным является и тот факт, что пигментирование в этом случае приводит к значительным изменениям адгезионных характеристик. В противоположность непигментированным пленкам, обнаруживающим наибольшую адгезию при использовании полифенилдиметилсилоксанов с максимальным содержанием в полимере диметилсилоксановых звеньев (см. табл. 1), пленки полимеров, пигментированных 50% алюминиевой пудры, обладают тем большей адгезией, чем меньше содержание диметилсилоксановых звеньев в полимере. Таким образом, пигментирование полифенилдиметилсилоксана привело к увеличению адгезии от 49 до 58 кГ/см² при содержании в полимере 1,5 диметилсилоксановых звена на каждое 1,3-дифе-

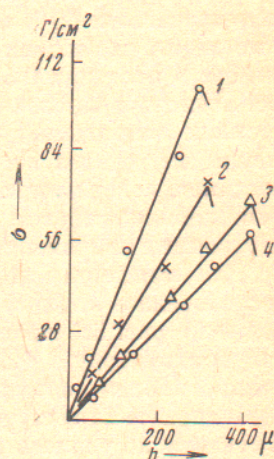


Рис. 4. Зависимость внутренних напряжений от толщины покрытий с 50% наполнением алюминиевой пудрой

нилдисилоксановое звено, в то время как пигментирование полимера, содержащего всего 0,25 диметилсилоксанового звена, повысило адгезию пленок от 7 до 105 кГ/см².

Данные о кинетике нарастания и релаксации внутренних напряжений при формировании покрытий на основе полифенилдиметилсилоксанов пигментированных 50% алюминиевой пудры, приведены на рис. 2Б, из которого видно, что изменение содержания диметилсилоксановых звеньев в полимере в пределах 0,5—1,5 диметилсилоксановых звеньев на звено 1,3-дифенилдисилоксановое оказывает незначительное влияние на величину внутренних напряжений и на адгезию покрытий, вызывая изменение напряжений в пределах от 25 до 30 кГ/см². Для пленок полифенилдиметилсилоксанов, содержащих 0,25 диметилсилоксановых звена на каждое 1,3-дифенилдисилоксановое звено, характерна значительно большая величина внутренних напряжений порядка 55—60 кГ/см² (рис. 2Б, 1).

Для выяснения роли наполнителя в формировании свойств покрытий исследовалась надмолекулярная структура пигментированных пленок. Как видно из рис. 3г, исходные частицы алюминиевой пудры имеют пластинчатую структуру с разной толщиной по площади частицы. В то время как ненаполненные полифенилдиметилсилоксаны имеют явно выраженную глобулярную структуру (рис. 3а и б), в наполненных полимерах проявить структуру не удалось (рис. 3в). При меньшем увеличении (20 000 ×) хорошо проявляются контуры частиц наполнителя и характер его распределения в системе (рис. 3д).

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
2 XI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов, В. И. Троечко. Высокомолек. соед., 12, № 8, 1718 (1970). ² П. И. Зубов, Л. А. Лепилкина, Вестн. АН СССР, 3, 49 (1962). ³ П. И. Зубов, М. Р. Киселев, Л. А. Сухарева, ДАН, 176, 336 (1967).