

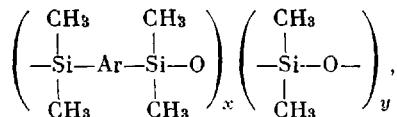
УДК 541.64:539.2

**О ФАЗОВО-АГРЕГАТНОМ СОСТОЯНИИ
БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ,
СОДЕРЖАЩИХ ДИМЕТИЛСИЛОКСАННЫЕ
И СИЛАРИЛЕНСИЛОКСАННЫЕ ЗВЕНЬЯ В ЦЕПИ**

**T. H. Карпова, A. B. Сидорович, C. B. Долгоплоск,
H. Г. Свиридова, E. B. Кувшинский**

Синтез блок-сополимеров является действенным методом модификации свойств полиорганосилоксанов [1].

В настоящей работе описан синтез и свойства блок-сополимеров, содержащих звенья двух типов: диметилсилоксановые и силариленсилоксановые

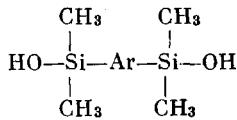


где $\text{Ar} = \text{---} \bigcirc \text{---}$ и $\text{---} \bigcirc \text{---} \bigcirc \text{---}$; x, y — число последовательно соединенных в блоке звеньев.

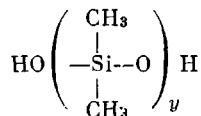
У низкомолекулярных соединений наблюдается повышение температуры плавления при увеличении в молекулах числа ароматических ядер в *пара*-положении [2]. Предполагалось, что сополимеры с дифениленсодержащими звеньями также будут обладать более высокой температурой плавления.

Экспериментальная часть

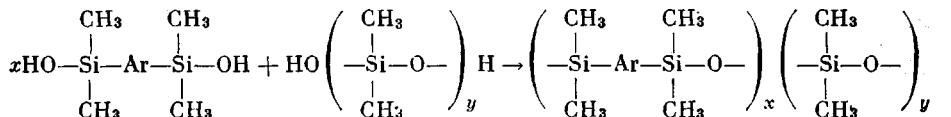
Синтез блок-сополимеров осуществляли каталитической сополиконденсацией высокоплавких мономеров *бис*-(диметилгидроксисилил)аренов: 1,4-*бис*-(диметилгидроксисилил)бензола (А) и 4,4'-*бис*-(диметилгидроксисилил)дифенилена (Б)



с α -, ω -полидиметилсилоксандиолами заданной длины цепи



При действии «неуравновешивающих» катализаторов реакция идет по схеме



Кроме указанных блок-сополимеров объектами исследования служили мономеры, их гомополимеры и статистический сополимер. У блок-сополимеров число силарилен-силиксановых звеньев и диметилсиликсановых ($x : y$) меняли в блоках в следующих пределах 10 : 175; 20 : 175; 50 : 175; 10 : 80, 20 : 80. У статистического сополимера оно составляло 1 : 4.

Исследование проводили термомеханическим, дилатометрическим, термографическим и рентгенографическим методами. Термомеханические измерения производили penetрометрически — с помощью термомеханографа [3] и дилатометрически — на

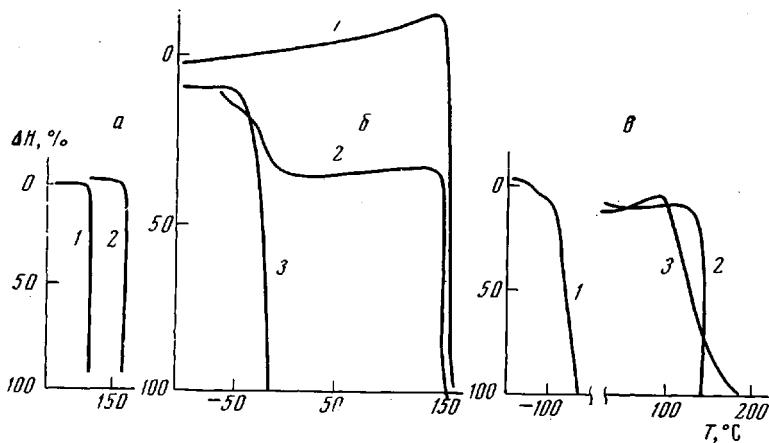


Рис. 1. Термомеханические кривые (пенетрация):
а — отожженный гомополимер А; б — гомополимер Б; в — блок-сополимер с
III (3); в — ПДМС (1); гомополимеры А (2) и Б (3)

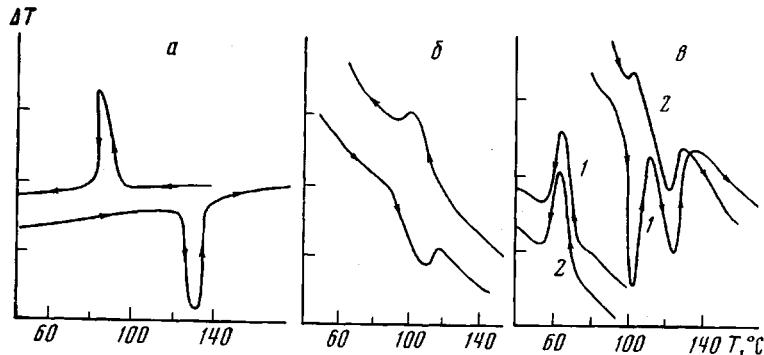


Рис. 2. Термограммы плавления и кристаллизации:
а — отожженный гомополимер А; б — гомополимер Б; в — блок-сополимер с
фениленовыми звеньями при соотношении $x : y = 50 : 175$; 1 — исходный и 2 —
отожженный образцы

установке, служившей одновременно и для определения линейного теплового расширения пленок и пяней [4]. Термографические данные получали на установке, реализующей принцип диатермической оболочки [5]. Рентгенографическое изучение выполняли путем снятия дебаеграмм (на аппарате УРС-55) и дифрактограмм (на аппарате ДРОН-1). Использовали CuK_α -излучение, фильтрованное Ni.

Испытуемые образцы имели форму таблеток и пленок. Таблетки размером 2 мм высотой, 3 мм диаметром готовили холодным прессованием для получения первичных данных и с прогревом до плавления для повторных измерений. Пленки толщиной 100 μm получали из 0,7%-ных полимерных растворов в хлороформе путем отлива в стеклянных формах с последующей сушкой на воздухе.

На рис. 1, а приведены термомеханические кривые мономеров. Участки резкого увеличения деформации соответствуют температурам плавления мономеров. Мономер Б, содержащий два ароматических кольца, имел т. пл. на 40° выше (кривая 2), чем мономер А (кривая 1). Гомополимер А — кри-

стализующийся полимер с т. пл. 138° , который путем резкого охлаждения расплава удается получить в аморфном состоянии.

На рис. 1, б приведены термомеханические кривые отожженного и закаленных образцов. У образца I, отожженного и охлажденного со скоростью $0,5 \text{ град/мин}$, наблюдается один переход при 138° (кривая 1), у закаленного II (расплав охлаждали на воздухе до 20°) (кривая 2) — два перехода, соответствующие температуре стеклования -25° и т. пл. при 138° . У образца III, закаленного путем помещения расплавленного образца в жидкий азот (кривая 3), наблюдается только один переход при -25° .

Кристаллическое состояние отожженного образца I фиксировали дебаеграммы, на которых наблюдали пять четких рефлексов с межплоскостными расстояниями $5,88; 4,07; 3,27; 2,82$ и $2,51 \text{ \AA}$. Закаленный образец III при комнатной температуре является каучукоподобным полимером и на его дебаеграмме отсутствуют кристаллические рефлексы.

На рис. 2, а приведена термограмма отожженного образца I этого полимера, на которой четко видны максимумы теплопоглощения при нагревании и тепловыделения при охлаждении. Теплота и энтропия плавления равны: $\Delta H = 3,6 \text{ кал/г}$ и $\Delta S = 9 \cdot 10^{-3} \text{ кал/г \cdot град}$. Температура максимума кривой теплопоглощения 138° соответствует $T_{\text{пл}}$, зафиксированной термомеханическим методом. Из рис. 2, а следует, что кристаллизация полимера происходит в области 90° . На рис. 3 представлены результаты дилатометрических измерений образца исходной пленки (не подвергнутой термообработке). В интервале 20 – 80° наблюдается расширение пленки, при более высоких температурах начинается сокращение. Оно особенно резко при 130° . При 138° полимер плавится и начинает течь под собственным весом.

Следовательно, можно считать установленным, что у гомополимера А $T_c = -25$ и т. пл. -138° . Гомополимер Б отличался по свойствам от гомополимера А. По рентгенографическим данным, степень кристалличности гомополимера Б меньше, чем у гомополимера А, кристаллическая структура его менее совершенна.

Дебаеграммы гомополимера Б содержат меньшее число более слабых рефлексов с межплоскостными расстояниями $5,88$ и $4,07 \text{ \AA}$.

На рис. 2, б приведены термограммы гомополимера Б, из которых следует, что плавление наблюдается при 108° , а кристаллизация расплава при 100° . Температурный интервал плавления и кристаллизации гомополимера Б более широк, чем у гомополимера А. Это различие, видимо, объясняется меньшим совершенством кристаллической решетки первого. Хотя кристаллизация осуществляется довольно быстро, получить этот полимер в аморфном состоянии нам не удалось. Вследствие этого термомеханические кривые отожженного и закаленного образцов отличались мало.

Термомеханические измерения подтверждают, что гомополимер Б плавится при 108° . Из рис. 1, в (кривая 3) видно, что резкое нарастание деформации наблюдается как раз при этой температуре. На рис. 1, в приведена термомеханическая кривая 2 гомополимера А. Из полученных данных следует, что увеличение числа ароматических ядер в гомополимере привело не к увеличению $T_{\text{пл}}$, как в случае мономеров, а к ее уменьшению на 30° . У гомополимера Б теплота плавления $\Delta H = 2,6 \text{ кал/г}$ меньше, чем у гомополимера А. Энтропия плавления также имеет меньшее значение ($\Delta S = 8 \cdot 10^{-3} \text{ кал/г \cdot град}$).

На рис. 1, в приведена термомеханическая кривая 1 полидиметилсилоксана (ПДМС). Слабый изгиб при -123° у закаленного образца соответствует

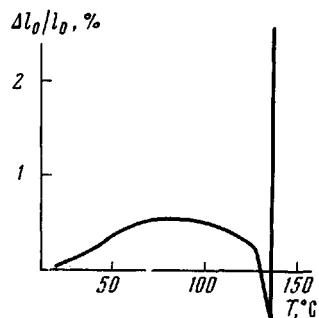


Рис. 3. Дилатометрическая кривая гомополимера А (пленочный образец)

ет переходу аморфной части полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Крутая падающая ветвь при -53° вызвана плавлением кристаллов ПДМС, что согласуется с литературными данными [6].

У медленно охлажденного образца (пунктирная кривая) изгиб при -123° не наблюдался, что, по-видимому, связано с более высокой степенью кристалличности. Статистический сополимер является аморфным полимером с T_c , близкой к T_c ПДМС.

Закономерности изменения фазово-агрегатного состояния блок-сополимеров более сложны, чем у гомополимеров или статистических сополимеров. Если у гомополимеров в блоке обычно существует два перехода (один из которых соответствует стеклованию — размягчению, а другой обусловлен плавлением — кристаллизацией), то у блок-сополимеров наблюдается большее число переходов. Увеличение числа переходов обусловлено проявлением их сложного внутреннего строения. Если размеры блоков достаточно велики, то у блок-сополимеров развиваются сегрегационные процессы. Возникают домены с различным содержанием блоков разного типа [7]. Если эти домены достаточно велики, то каждая область характеризуется своим фазово-агрегатным состоянием. Поэтому как дилатометрическое, термомеханическое, так и термографическое поведение блочных образцов этих блок-сополимеров, отражает изменения, возникающие в каждом классе таких доменов.

На рис. 4 приведены дилатометрические и термомеханические кривые блок-сополимеров с фениленовыми и дифениленовыми звенями. На дилатометрической кривой 1 для блок-сополимеров состава 50 : 175 с фениленовыми звенями в цепи (рис. 5, а) наблюдаются четыре перехода. Низкотемпературный излом при -102° явно обусловлен переходом стеклование — размягчение; почти скачкообразное изменение кривой при достижении -55° соответствует плавлению в доменах, содержащих преимущественно диметилсиликсановые блоки. Переходы при -20 и 124° происходят, очевидно, в фениленовых доменах. Резкое удлинение образца, наблюдающееся при 124° , отвечает плавлению этих областей.

Термомеханическая кривая 2 подтверждает предложенную интерпретацию. На ней при -103 , -60 и -20° происходит последовательное увеличение деформируемости вследствие изменения агрегатного состояния сначала диметилсиликсановых доменов, затем фениленовых. Нарастание деформируемости выше температуры стеклования (-20°) доменов, содержащих фениленовые звенья, выражено слабо. Видимо, степень кристалличности этих доменов велика. Резкое нарастание деформации наблюдается при температурах выше 50° , что типично для термомеханических кривых полимерных систем, содержащих небольшое количество кристаллической фазы, испытываемых при значительных растягивающих напряжениях 10 кГ/см^2 [8]. Дилатометрические кривые блок-сополимеров с дифениленовыми звенями указывают на существование в них также нескольких переходов. Так, из рис. 5, б видно, что дилатометрическая кривая для образца $x : y = 50 : 175$ имеет изломы при -103 , -53 и 50° и участок начала течения при 87° . Низкотемпературные переходы (-103 и -53°), очевидно, характеризуют домены, образованные диметилсиликсановыми блоками, а переходы при 50 и 78° — домены, содержащие преимущественно дифениленовые блоки. В отличие от фениленовых блок-сополимеров плавление доменов с диметилсиликсановыми блоками не приводит к резкому нарастанию объема и на рис. 5, б вместо скачков наблюдаются лишь изломы. На рисунке приведены также термомеханическая кривая 2 и кривая 3 податливости D^* , рассчитанная по кривым 1 и 2. Судя по величине податливости

* Величина, обратная модулю нормальной упругости, рассчитанная на истинное напряжение σ образца, соответствует D : $D = \frac{\Delta l - \Delta l_t}{l_0} \frac{1}{\sigma}$; $\sigma = \sigma_0 \left(1 + \frac{\Delta l - \Delta l_t}{l_0} \right)$, где l_0 — начальная длина образца, Δl — деформация нагруженного образца, Δl_t — поправка на тепловое расширение, определяемая по кривой пенагруженного образца.

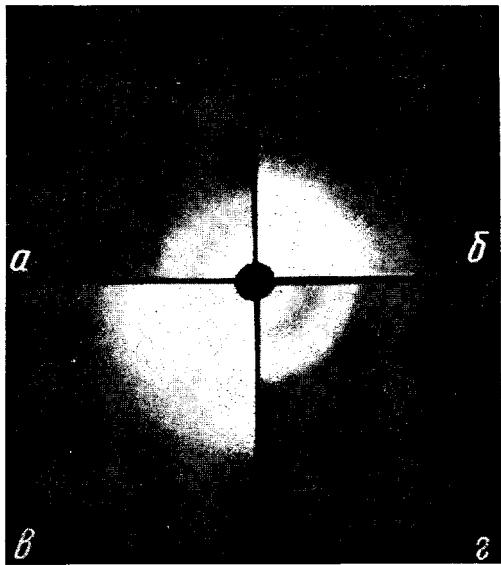


Рис. 4. Дебаеграммы образцов блок-сополимеров с фениленовыми звеньями (а, б) и дифениленовыми (в, г) при соотношении звеньев 10 : 175 (а, в) и 50 : 175 (б, г)

сти, блок-сополимер в пределах $-100\text{--}50^\circ$ представляет собой эластик, немного более жесткий, чем обычные резины.

В таблице приведены температуры переходов $T_{\text{пл}}$ и T_c для всех исследованных нами образцов, определенные по кривым, аналогичным кривым на рис. 5.

Из таблицы видно, что при увеличении в блоке числа силариленсилоксановых звеньев от 10 до 50 $T_{\text{пл}}$ возрастает от 67 до 124° у блок-сополимеров с фениленовыми звеньями и от 0,66 до 87° у блок-сополимеров с дифениленовыми звеньями. Из таблицы видно также, что уменьшение содержания диметилсилоксановых звеньев в блоке с $y = 175$ до $y = 80$ также

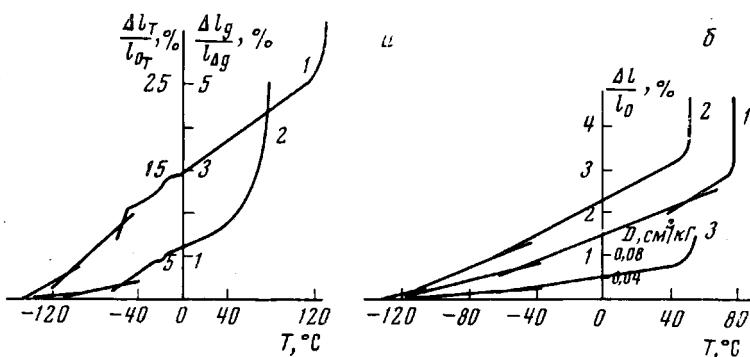


Рис. 5. Дилатометрические (1) и термомеханические (динатация) кривые (2) и кривая податливости (3) для блок-сополимеров с фениленовыми (а) и дифениленовыми звеньями (б)

приводит к увеличению $T_{\text{пл}}$ силариленсилоксановых доменов. $T_{\text{пл}}$ повышается от 67 до 83° при $x = 10$ и от 96 до 101° при $x = 20$ у блок-сополимеров с фениленовыми звеньями; от 66 до 72° при $x = 10$ и от 74 до 83° при $x = 20$ у блок-сополимеров с дифениленовыми звеньями.

Наибольший интерес представляет вопрос о влиянии строения ароматических блоков на свойства блок-сополимеров при высоких температурах, когда диметилсилоксановые домены находятся в высокоэластическом состоянии. В связи с этим были проведены рентгенографические измерения как при комнатной, так и при более высоких температурах.

Температуры переходов сополимеров различного состава

Состав сополимера $x : y$	Блок-сополимеры							
	с фениленовыми звеньями				с дифениленовыми звеньями			
	$T_{\text{пл}}$, °C	T_c , °C	$T_{\text{пл}}$, °C	T_c , °C	$T_{\text{пл}}$, °C	T_c , °C	$T_{\text{пл}}$, °C	T_c , °C
	фениленовых доменов		диметилсиликсановых доменов		дифениленовых доменов		диметилсиликсановых доменов	
0 : 00	—	—	—53	—123	—	—	—53	—123
10 : 175	67	—	—65	—110	66	47	—57	—114
20 : 175	96	—	—60	—103	74	48	—56	—105
50 : 175	124	—20	—55	—102	87	50	—53	—103
10 : 80	83	—	—65	—109	72	47	—55	—109
20 : 80	101	—	—58	—102	83	50	—55	—103
00 : 0	138	—25	—	—	108	50	—	—

На рис. 5 приведены дебаеграммы образцов блок-сополимеров, у которых оставалось неизменным число диметилсиликсановых звеньев в блоке (175), а размеры силариленсиликсановых блоков возрасли. Число силариленсиликсановых звеньев в ароматическом блоке увеличивалось от $x = 10$ (рис. 4, *a*, *в*) до $x = 50$ (рис. 4, *б*, *г*). При этом наблюдали как увеличение количества рефлексов, так и возрастание их интенсивности. Из этих данных следует, что относительное увеличение содержания силариленсиликсановых звеньев у блок-сополимеров приводит к увеличению их степени кристалличности.

Из таблицы видно, что $T_{\text{пл}}$ силариленсиликсановых и диметилсиликсановых доменов ниже $T_{\text{пл}}$ соответствующих гомополимеров. Это можно объяснить тем, что хотя строение кристаллических решеток доменов и соответствующих гомополимеров идентично (их рентгенографические параметры совпадают), но решетки доменов блок-сополимеров более дефектны (может быть из-за того, что развитие кристаллизационных процессов лимитируется неполнотой сегрегационного выделения отдельных участков макромолекул в домены).

Как показали рентгенографические исследования, домены, образованные фениленовыми звеньями, имели высокую степень кристалличности (рис. 4, *а*, *б*), поэтому изменения, связанные со стеклованием, у блок-сополимеров были очень слабо выражены. $T_c = -20^\circ$ фениленовых доменов наблюдали на термомеханической кривой только у образца состава 50 : 175 (рис. 5, *а*).

T_c дифениленовых доменов (47 и 50°) в блок-сополимерах близки к T_c (50°) гомополимера Б. Вероятно, домены, образованные дифениленовыми звеньями, в блок-сополимерах были достаточно больших размеров. При большом относительном содержании в блоках диметилсиликсановых звеньев в блок-сополимерах реализуются достаточно низкие температуры стеклования диметилсиликсановых доменов $T_c = -109$, -114° . Это указывает на образование достаточно крупных диметилсиликсановых доменов.

Как видно из таблицы, у доменов блок-сополимеров, содержащих дифениленовые блоки, $T_{\text{пл}}$ ниже, чем у доменов с фениленовыми. Это находится в соответствии с результатами, приведенными выше для гомополимеров А и Б.

У блок-сополимеров с фениленовыми звеньями в блоках состава 50 : 175 на термограмме плавления наблюдали два пика при 104 и 124° (рис. 2, *в*). Соотношение интенсивностей пиков зависело от термической предыстории образца. У отожженного образца (кривая 2) пик при 104° был меньше. Следует отметить, что во всех случаях кристаллизация характеризуется одним четким пиком при 60° .

Появление двойных пиков на термограммах силоксансодержащих полимеров наблюдалось рядом авторов [6, 9], однако до сих пор это явление не получило однозначного убедительного толкования.

Выводы

1. Получены данные о фазово-агрегатном состоянии блок-сополимеров, содержащих диметилсиликсановые и силариленсиликсановые звенья, и их гомополимеров. Гомополимеры имеют по два перехода, блок-сополимеры – четыре.

2. Увеличение числа переходов при переходе от гомополимеров к блок-сополимерам обусловлено сложным надмолекулярным строением последних, содержащих домены из блоков разного типа. Образование доменов обусловлено прохождением сегрегационных процессов. При достаточно больших размерах (по молекулярным масштабам) домены разного типа характеризуются каждый своим фазово-агрегатным состоянием.

3. В отличие от низкомолекулярных веществ (мономеров) увеличение числа ароматических ядер в мономерных звеньях гомополимеров и блок-сополимеров не приводит к увеличению температуры плавления.

4. При увеличении числа ароматических звеньев в блоках и уменьшении числа диметилсиликсановых звеньев наблюдалось увеличение $T_{\text{пл}}$ доменов из силариленсиликсановых блоков.

5. Температура стеклования доменов, образованных диметилсиликсановыми блоками, понижается с увеличением длины этих блоков.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
28 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. 925483, 1963.
2. А. Уббелоде, Плавление и кристаллическая структура, изд-во «Мир», 1969.
3. А. В. Сидорович, В. В. Раглис, Е. В. Кувшинский, Механика полимеров, 1968, 746.
4. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Заводск. лаб., 9, 1124, 1959.
5. Ю. П. Барский, II совещание по тепло- и массообмену, Минск, 1965.
6. М. И. Ягфаров, З. Г. Гизатуллина, В. С. Ионкин, Высокомолек. соед., Б11, 815, 1969.
7. T. L. Magila, D. C. LeGrand, Polymer Engng. and Sci., 10, 349, 1970.
8. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., 2, 778, 1960.
9. Б. Ки, Новейшие методы исследования полимеров, изд-во «Мир», 1966.

ON THE PHASE-AGGREGATIVE STATE OF BLOCK-COPOLYMERS CONTAINING DIMETHYLSILOXANE AND SILARYLENE SILOXANE UNITS IN THE CHAIN

*T. N. Karpova, A. V. Sidorovich, S. B. Dolgoplosk,
M. G. Sviridova, E. V. Kuvshinskii*

Summary

Some data have been obtained on the phase-aggregative state of block-copolymers containing dimethylsiloxane and silarylenesiloxane units and corresponding homopolymers. Two transitions have been observed for homopolymers and four for copolymers. The increased number of transitions is due to a complex supermolecular structure of block-copolymers, in which domains containing blocks of different types are formed. The formation of domains is the result of the occurrence of segregation processes. Sufficiently large (on a molecular scale) domains are characterized each by its phase-aggregative state. In contrast to low-molecular substances (monomers), the increase in the number of aromatic rings in monomer units of homopolymers and block-copolymers does not lead to higher melting points. When the number of aromatic units in blocks increases and the number of dimethylsiloxane units decreases, the melting point of domains from silarylenesiloxane blocks rises. The glass-transition temperature of the domains formed by dimethylsiloxane blocks decreases with increasing length of these blocks.