

НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ЛЕСТИЧНЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

*К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, В. Ю. Левин,
В. С. Папков, Е. М. Белавицьва, Е. С. Оболонкова,
Н. Н. Макарова, Ю. П. Квачев*

Одним из интересных свойств полифенилсиликсесквиоксанов является образование ими мутных пленок из растворов при использовании определенных растворителей [1]. Рентгенографическое исследование таких пленок показало, что они являются аморфными и, следовательно, наблюдаемая мутность не определяется присутствием кристаллической фазы. При предварительном исследовании природы мутности пленок нефракционированных полифенилизобутилсиликсесквиоксанов методом дифракции поляризованного света было установлено, что их мутность обусловлена существованием оптически гетерогенных асимметричных образований [2].

Представлялось интересным более подробно исследовать структуру оптически гетерогенных образований. С этой целью было проведено подробное микроскопическое и электронно-микроскопическое исследование полифенилсиликсесквиоксана и полифенилизобутилсиликсесквиоксана с соотношением бутильных и фенильных радикалов 1 : 1.

Полимеры получали по описанной ранее методике [3, 4]. Для выяснения влияния молекулярного веса указанные полимеры были расфракционированы методом дробного осаждения метанолом из бензольного раствора. Из полифенилизобутилсиликсесквиоксана с молекулярным весом $M = 10^6$ было получено 6 фракций с $M = 3,5 \cdot 10^6 - 0,6 \cdot 10^5$. Из полифенилсиликсесквиоксана с $M = 0,5 \cdot 10^6$ было получено 6 фракций с $M = 10^6 - 0,4 \cdot 10^5$. Подробно исследовали крайние фракции.

Пленки для исследований готовили методом формирования из бензольного раствора на целлофановую подложку с последующим вакуумированием полученных пленок. Ориентацию пленок проводили на приборе типа Поляни при комнатной температуре и при 150°. Оптические исследования проводили на тонких, порядка нескольких микрон, пленках при помощи поляризационного микроскопа МИН-8. Электронно-микроскопические исследования проводили методом угольно-платиновых реплик на электронном микроскопе УМБ-100. Реплики готовили по стандартной методике с последующим отделением их от образца с помощью желатины, которая после высыпания растворялась в горячей воде.

При оптическом и электронно-микроскопическом исследовании оптически прозрачных пленок (т. е. пленок полифенилсиликсесквиоксана, полученных из бензольного раствора, и пленок полифенилизобутилсиликсесквиоксана, полученных из раствора в циклогексане) не удалось обнаружить четко выраженных надмолекулярных структур. Во всяком случае, можно констатировать высокую степень гомогенности таких пленок. Совершенно иная картина наблюдается при исследовании оптически неоднородных пленок (т. е. пленок полифенилизобутилсиликсесквиоксанов, полученных из бензольного раствора, и пленок полифенилсиликсесквиоксанов, полученных из раствора в хлороформе или в метиленхлориде). При оптическом исследовании эти пленки обнаруживают четкие гетерогенные структуры (рис. 1). Для более подробной характеристики этих структур было проведено электронно-микроскопическое исследование (рис. 1, б).

Как видно из рассмотрения представленных снимков, пленки полифенилизобутилсиликсесквиоксана, полученные из бензольного раствора, имеют четко выраженные надмолекулярные образования, которые, как и следовало ожидать, исходя из большой жесткости лестничных кремнийорганических полимеров [5, 6], имеют фибрillлярный характер (аналогичная картина наблюдается при электронно-микроскопическом исследовании пленок полифенилсиликсесквиоксана, полученных из раствора

К статье К. А. Андрианова и др.

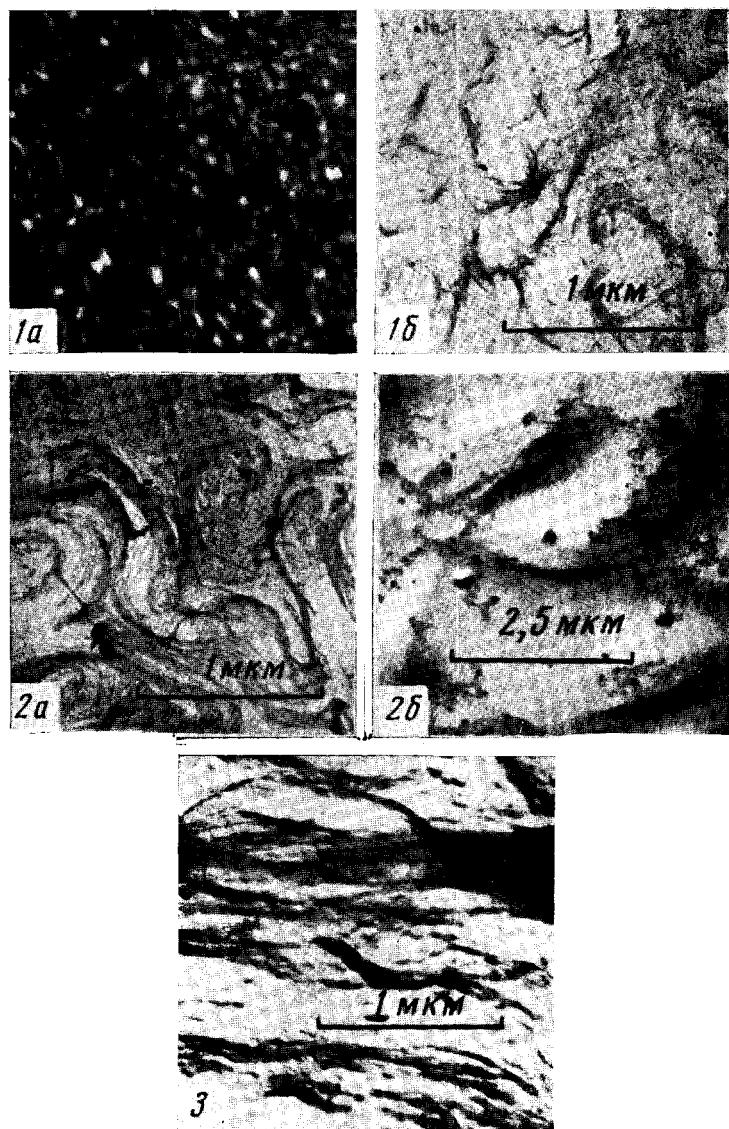


Рис. 1. Микрофотография (а) и электронно-микроскопическая фотография пленки полифенилизобутилсилесквиоксана (б), полученной из бензольного раствора

Рис. 2. Электронно-микроскопическая фотография пленок полифенилизобутилсилесквиоксана с $M = 2 \cdot 10^6$ (а) и 10^5 (б), полученных из бензольного раствора

Рис. 3. Электронно-микроскопическая фотография предварительно ориентированной пленки полифенилизобутилсилесквиоксана

в хлороформе или в метиленхлориде). Фибриллярные структуры расположены хаотически и имеют различную форму. Фибриллы с поперечником порядка 100 Å собираются в отдельные пучки. На рис. 2 представлены электронно-микроскопические снимки пленок двух фракций полифенилизобутилсилесквиоксанов, полученных из бензольного раствора. Для пленок полифенилизобутилсилесквиоксана с $M \approx 2 \cdot 10^6$ (рис. 2, а) наблюдаются пучки фибрилл, средняя длина которых составляет около 2 мкм, а средний поперечник порядка 0,1 мкм. Исходя из рентгенографических данных, поперечник макромолекул полифенилизобутилсилесквиоксана равен 13 Å [2], т. е. одна фибрилла содержит около 10 макромолекул, а пучок фибрилл — около 100 макромолекул. Таким образом, пучок строится в среднем из 10 фибрилл. При этом как фибриллы, так и пучки фибрилл расположены хаотически и имеют изогнутую форму. Иная картина наблюдается при исследовании пленок полифенилизобутилсилесквиоксана с $M \approx 10^5$ (рис. 2, б). В этом случае на электронно-микроскопическом снимке видны четкие пластинчатые ограниченные структуры, средняя длина которых составляет 1,5—2, а поперечник 0,5—0,7 мкм. На отдельных снимках можно видеть, что пластинчатые надмолекулярные структуры состоят из отдельных параллельно расположенных фибрилл небольшого поперечного размера (порядка 100 Å), которые наблюдаются при исследовании полимеров с большими молекулярными весами. Проведенный анализ электронно-микроскопических фотографий пленок, полученных из полимеров различных молекулярных весов, показал, что переход от фибриллярной структуры к ограниченным структурам происходит как раз в той области молекулярных весов, где наблюдается изменение коэффициента α в уравнении Марка — Хаувинка от 0,54 (для полимеров с большими молекулярными весами, выше 300 000) до 0,90 (для полимеров с M до 250 000 — 300 000) [6].

Ранее было показано [7], что пленки полифенилизобутилсилесквиоксанов, полученные из бензольного раствора, обладают большими разрывными деформациями (до 100% при 150°). Эта деформация, как показали рентгенографические исследования и исследования дифракции поляризованного света [2], сопровождается ориентацией макромолекул в направлении растяжения. С целью непосредственного подтверждения этого явления было проведено электронно-микроскопическое исследование предварительно ориентированных пленок полифенилизобутилсилесквиоксана. Как показали эти исследования (рис. 3), растяжение сопровождается постепенным распрямлением и ориентацией наблюдавшихся фибрилл в направлении растяжения. При деформации порядка 100% практически все фибриллы ориентированы в направлении растяжения. Таким образом, деформация полифенилизобутилсилесквиоксанов сопровождается заметным перемещением элементов надмолекулярных структур.

В свете проведенного исследования надмолекулярных структур лестничных кремнийорганических полимеров несомненный интерес представляет подробное исследование механических свойств этих полимеров и непосредственное выяснение влияния различных надмолекулярных структур на свойства полимеров одинакового химического строения.

Выводы

- Показано, что тип растворителя определяет характер надмолекулярной структуры поликалкиларилсилесквиоксанов.
- Оптически неоднородные пленки поликалкиларилсилесквиоксанов имеют четко выраженную фибриллярную структуру.
- Молекулярный вес поликалкиларилсилесквиоксановых полимеров существенно влияет на форму и размер элементов надмолекулярных структур.

4. Деформация полиалкилсилесквиоксанов, обладающих фибрillярной структурой, сопровождается ориентацией фибрилл в направлении растяжения.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
21 IX 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, И. Н. Макарова, И. А. Архипов, В. С. Папков, В. Ю. Левин, Высокомолек. соед., Б14, 7, 1972.
 2. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, Я. В. Генин, В. И. Герасимов, В. Ю. Левин, И. Н. Макарова, Д. Я. Цвянкин, Докл. АН СССР, 187, 1285, 1969.
 3. J. F. Brown, J. W. Enstance, K. M. Kiser, K. W. Krantz, L. H. Vogt. J. Amer. Chem. Soc., 82, 6194, 1960.
 4. К. А. Андрианов, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 625.
 5. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. Л. Виноградов, В. И. Пахомов, С. Е. Якушкина, Высокомолек. соед., А9, 3, 1967.
 6. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, М. Г. Витовская, И. Н. Макарова, Э. Н. Захарова, С. В. Бушин, П. Н. Лавренко, Высокомолек. соед., А14, 369, 1972.
 7. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, В. Ю. Левин, Ю. П. Квачев, И. Н. Макарова, Г. Н. Козлова, Высокомолек. соед., Б12, 875, 1970.
-