

УДК 541.64:547.1'128

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ

*Андреанов К. А., Слонимский Г. Л., Жданов А. А.,
Левин В. Ю., Цванкин Д. Я., Квачев Ю. П.,
Оболонкова Е. С., Макарова Н. Н., Мукбаниани О. В.,
Белавцева Е. М.*

Методами рентгеновской дифракции в больших углах, электронной микроскопии, а также термомеханическим исследованы физико-химические свойства метилфенилсилоксановых сополимеров, построенных из диорганосилоксановых звеньев и полициклических фрагментов лестничного строения. Свойства исследованных сополимеров определяются соотношением длин линейных и циклических фрагментов и химическим строением последних. При определенных длинах фрагментов наблюдается микрогетерофазная структура; строение каждой фазы обусловлено спецификой свойств линейного и лестничного фрагментов.

В настоящей работе проведено исследование физико-химических свойств метилфенилсилоксановых сополимеров (МФСС), построенных из диорганосилоксановых звеньев и полициклических фрагментов лестничного строения. Сополимеры с моно-, би-, три- и полициклическими фрагментами получены реакцией гетерофункциональной поликонденсации соответствующих дифункциональных моно- или полициклических соединений с α , ω -дихлор (дигидроксид) полиорганосилоксанами. Синтез и исследования термической стабильности этих сополимеров описаны в [1–3]. Ниже представлены результаты исследования влияния химического строения на структуру и термомеханические свойства МФСС термомеханическим, рентгенографическим и электронно-микроскопическим методами.

Термомеханические кривые получали в условиях непрерывного воздействия на образец постоянного сжимающего напряжения величиной $0,5 \text{ кг/см}^2$ по методике, описанной в работе [4]. Температуру стеклования определяли по начальному подъему термомеханической кривой; T_g полидиметилсилоксана (ПДМС) молекулярной массы 237 000 при таком способе определения составляет -123° , что отвечает литературным данным [5]. В тех случаях, когда выделить температуру, соответствующую проявлению первых признаков деформируемости, не представляется возможным, указан температурный интервал размягчения.

Рентгенографические исследования проводили при комнатной температуре с использованием дифрактометра ДРОН-1 (CuK_α -излучение). Исследуемые образцы в виде жидкостей, порошков или монолитных блоков помещали в капилляры и запаивали.

При электронно-микроскопическом исследовании основную серию экспериментов проводили с применением диспергирования образцов. Диспергирование осуществляли с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-1. Резонансная частота генератора составляла $\sim 20 \text{ кгц}$. Образец ($\sim 20 \text{ мг}$) помещали в пробирку и заливали небольшим количеством дистиллированной воды ($\sim 10 \text{ мл}$). Диспергирование проводили в течение 2–4 мин. до образования суспензии частиц образца в воде. Каплю полученной тонкой суспензии помещали на опорную сетку, на которую предварительно наносили формваровую пленку – подложку. Контрастирование проводили двумя способами: 1) оттенением – капли суспензии полностью высушивали на опорной сетке, после чего проводили оттенение высушенных объектов в вакууме сплавом Pt – Pd; 2) негативным контрастированием – одновременно с каплей суспензии образца на сетку наносили каплю 2%-ного раствора фосфорно-вольфрамовой кислоты, нейтрализованной КОН до pH 7. Высушенные препараты просматривали в электронном

микроскопе УМВ-100В. Отдельные эксперименты проводили путем приготовления платино-углеродных реплик с поверхности сколов образцов при комнатной температуре или (в зависимости от агрегатного состояния) при температуре жидкого азота. Реплики отмывали в хлороформе и бензоле.

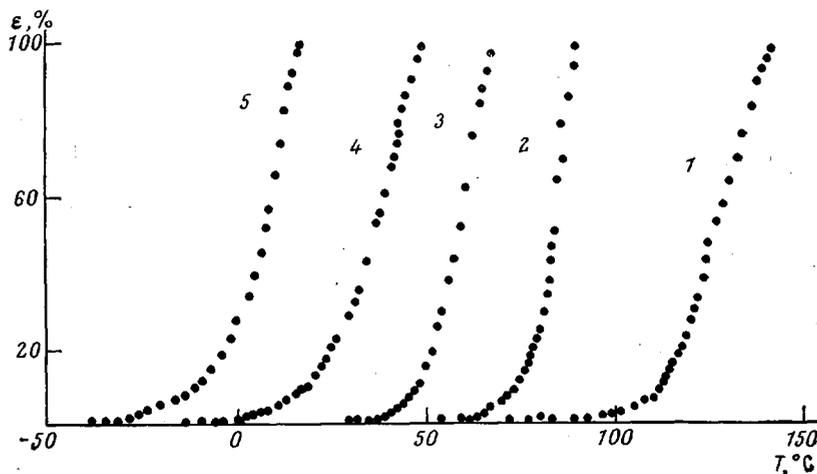


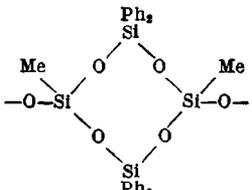
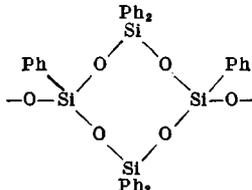
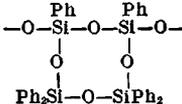
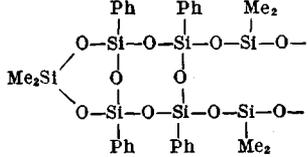
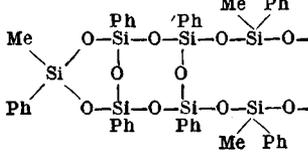
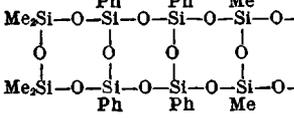
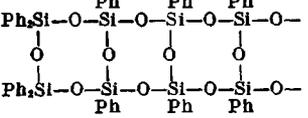
Рис. 1. Термомеханические кривые сополимеров с трициклическими фрагментами в цепи при $n=1$ (1), 2 (2), 4 (3), 12 (4) и 25 (5)

Типичные термомеханические кривые МФСС приведены на рис. 1. Полученные на основании таких кривых значения T_c сополимеров с моно-, би- и трициклическими фрагментами в цепи при различных длинах линейных фрагментов и различным химическом составе линейных и циклических фрагментов приведены в табл. 1. Из рассмотрения этой таблицы видно, что введение в линейную полидиметилсилоксановую цепь циклических фрагментов сопровождается возрастанием T_c , характер которого определяется химическим составом введенных циклических группировок и расстоянием между ними. Сопоставление величин T_c сополимеров 1 и 2, 4 и 5, 6 и 7 (табл. 1), имеющих одинаковое количество диметилсилоксановых звеньев n между циклическими фрагментами и одинаковое количество циклических звеньев m в циклическом фрагменте, свидетельствует о существенном влиянии на T_c характера органического обрамления циклических фрагментов. Замена части метильных групп, обрамляющих циклическую группировку, на фенильные сопровождается повышением T_c . Аналогичное влияние на T_c сополимеров оказывает замена части метильных групп на фенильные в боковом обрамлении линейной диорганосилоксановой компоненты (табл. 1, образец 2 и примечание к нему), т. е. характер поведения МФСС с моно-, би- и трициклическими группировками в этом плане аналогичен поведению ПДМС при введении в его обрамление фенильных групп [6]. Зависимость T_c от величины n одинакова для исследованных МФСС. Увеличение n сопровождается резким уменьшением T_c в области малых длин силоксановой компоненты с последующим плавным и медленным понижением.

Необходимо отметить экстремальный характер зависимости смещения T_c , вызванного заменой части метильных групп в обрамлении циклического фрагмента на фенильные, для МФСС (образцы 6 и 7 табл. 1). В исследованном диапазоне n величина этого смещения (ΔT_c) возрастает с увеличением n (от 52 для $n=2$ до $\sim 85^\circ$ для $n=6$) и, следовательно, должна пройти через максимум, поскольку очевидно, что при достаточно больших n во всех случаях T_c составляет -123 и, следовательно, $\Delta T_c=0$. Это наблюдение представляет, на наш взгляд, определенный интерес, поскольку оказывается, что величина изменения T_c при химической модификации циклических фрагментов неоднозначно связана с концентрацией этих

Таблица 1

Температуры стеклования сополимеров с моно-, би- и трициклическими фрагментами в цепи

Образец, №	Структурная формула циклического фрагмента	Значения T_g (°C) сополимеров с числом диметилсилоксановых звеньев n				
		2	4	6	12	25
1		-54	-57	-71	-94	-110
2		-20*	-34	-62 - -55	-83	-
3		-23	-35	-	-83	-107
4		-26	-69	-	-	-114
5**		6	-44	-57	-72	-96
6***		2	-34	-73 - -65	-	-
7***		54	30	16	-11	-43

* T_g сополимера 2 с метилфенилсилоксановыми звеньями и $n=2$ составляет -10° ;
 ** T_g сополимера 5 с $n=35$ составляет -116° ; *** T_g сополимера 7 с $n=1$ составляет 68° .

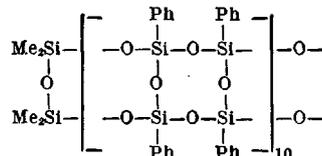
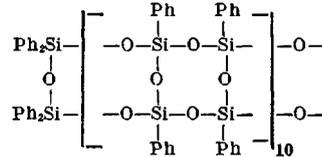
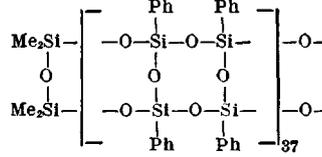
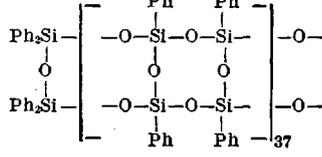
фрагментов и что существуют определенные концентрации, при которых значение ΔT_c максимально.

Сравнение T_c сополимеров 3 и 7 для $n=2, 4, 12$ и 25 дает возможность определить изменение T_c с увеличением циклического фрагмента на одно звено. Эта величина составляет в среднем 70° .

МФСС, содержащие 10 и 37 звеньев в полициклическом фрагменте (табл. 2), характеризуются существенно более высокими значениями температур стеклования, при этом если увеличение m от 1–2 до 10 приводит к резкому повышению T_c по сравнению с ПДМС (примерно на $250-300^\circ$), то

Таблица 2

Температуры стеклования сополимеров с полициклическими фрагментами в цепи

Полимер, №	Структурная формула полициклического фрагмента	Значения T_c для сополимеров с числом диметилсилоксановых звеньев n^*				
		1	2	4	34	55
8		170	178–188	146	—	132–143
9		212	100–150	130	—	123
10		—	180	180	190	114–137
11		—	150	212	135	190

* Для сополимеров с $n=108$ наблюдаются две температуры стеклования в интервалах -115 — -120° и $150-260^\circ$.

дальнейшее повышение m до 37 не сопровождается существенным повышением T_c . Интересно отметить, что влияние бокового обрамления полициклических фрагментов МФСС не является однозначным. Например, для сополимеров 10 и 11 для $n=2$ и 34 T_c выше при метильном обрамлении, а для $n=4$ и 55 — при фенильном. Наблюдаемые явления, возможно, связаны с изменениями характера упаковки макромолекул при замене фенильных групп на метильные. Таким образом, при химической модификации циклических фрагментов величина ΔT_c сложным образом связана с расстоянием между этими фрагментами n , а также с их размером m . При определенном соотношении и при достаточно больших значениях m и n на термомеханических кривых МФСС проявляются эффекты, обусловленные стеклованием и плавлением диорганосилоксановых фрагментов и процессом размягчения

полициклических фрагментов (рис. 2). Следует отметить, что величина T_c диорганосилоксановых фрагментов (-116 – 117° для $m=10$ и $n=108$) несколько превышает T_c ПДМС (-123 – 125°). Аналогичное повышение T_c наблюдали при исследовании блок-сополимеров, содержащих диметилсилоксановые и силариленсилоксановые звенья в цепи [7]. На обсуждении этого явления мы остановимся ниже.

В серии работ, посвященных исследованию кристаллизации полиорганосилоксанов [8, 9], мы указывали, что при наличии в диметилсилоксановой цепи различных нарушений регулярности (обрамляющие группы, отличные от метильной, узлы сетки различной химической природы, гетероатомы и др.) кристаллизация может происходить, начиная с расстояния между такими нерегулярностями от 25 до 50 диметилсилоксановых звеньев. В

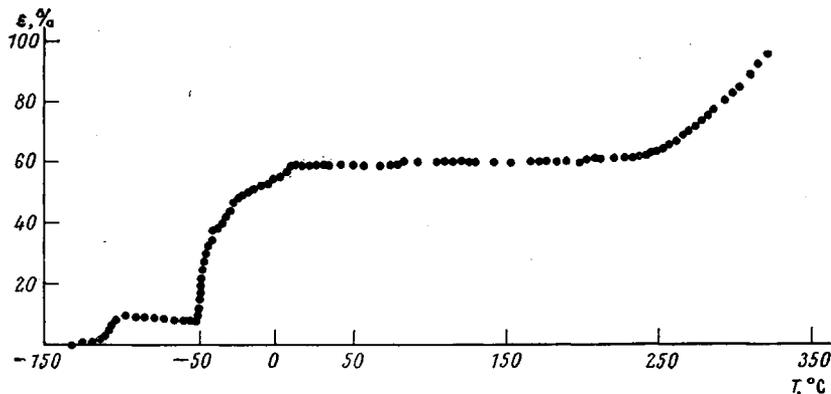


Рис. 2. Термомеханическая кривая сополимера с $m=37$ и $n=108$

случае исследованных в настоящей работе МФСС это справедливо при небольших длинах полициклических фрагментов; для сополимеров с большими по величине полициклическими фрагментами кристаллизация наблюдается при существенно больших расстояниях между ними. Например, при $m=10$ сополимер может находиться в кристаллическом состоянии при отрицательных температурах при n порядка 100.

Как следует из проведенного в настоящей работе рентгенографического исследования, общим для всех изученных МФСС является наличие при комнатной температуре двух или трех аморфных гало; при этом прослеживается отчетливая зависимость характера дифрактограмм, т. е. количества дифракционных максимумов, от соотношения длин линейного фрагмента и полициклического ответвления (рис. 3). Как видно из приведенных дифрактограмм, для всех МФСС с коротким линейным фрагментом ($n=1, 2, 4$), независимо от длины полициклического ответвления, наблюдается два дифракционных максимума в области 11 – 13 и $\sim 4,5$ Å. При больших длинах линейного фрагмента ($n=34, 55$ и 108) наблюдается появление третьего дифракционного максимума, находящегося в области 7 – 8 Å. Прежде чем перейти к обсуждению дифрактограмм, представленных на рис. 3, необходимо отметить, что, как показали проведенные нами ранее исследования, макромолекулы полиарилалкилсилсесквиоксанов, аналогичных по химическому строению полициклическим ответвлениям исследованных сополимеров, образуют агрегаты, построенные из плотно упакованных, параллельно уложенных макромолекул, межцепные расстояния которых изменяются в зависимости от характера органического обрамления и находятся в соответствии с диаметром макромолекул (11 – 13 Å [10]). Наличие на дифрактограммах исследованных в настоящей работе МФСС интенсивного пика, положение которого соответствует наблюдаемому при исследовании полиарилалкилсилсесквиоксанов, свидетельствует о наличии в этих полимерах структур, идентичных обнаруженным ранее (10). Если в случае полиари-

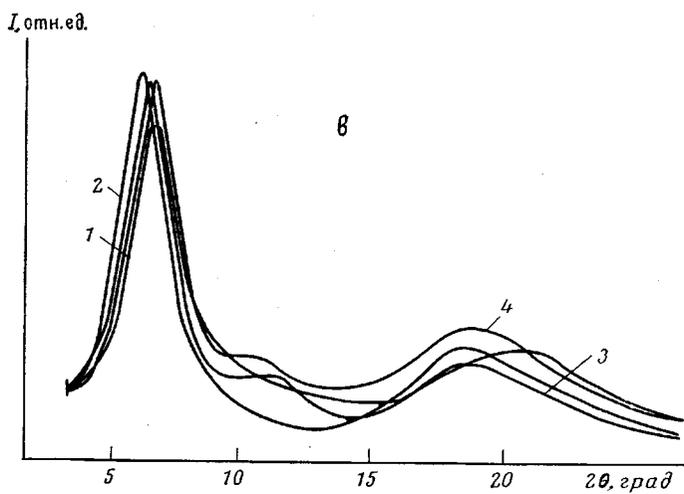
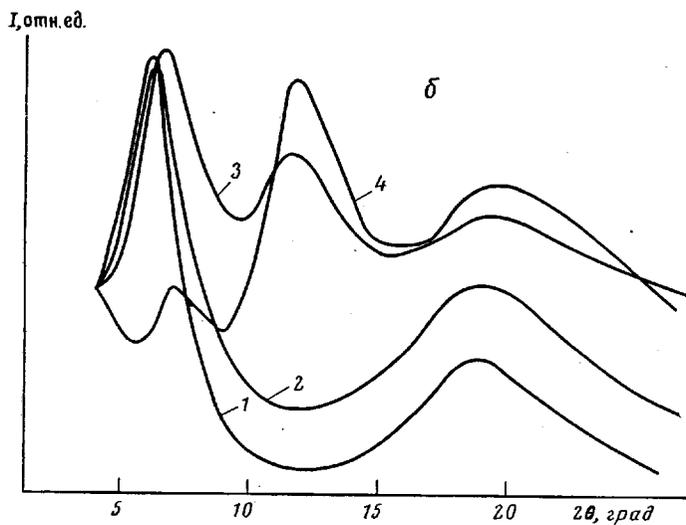
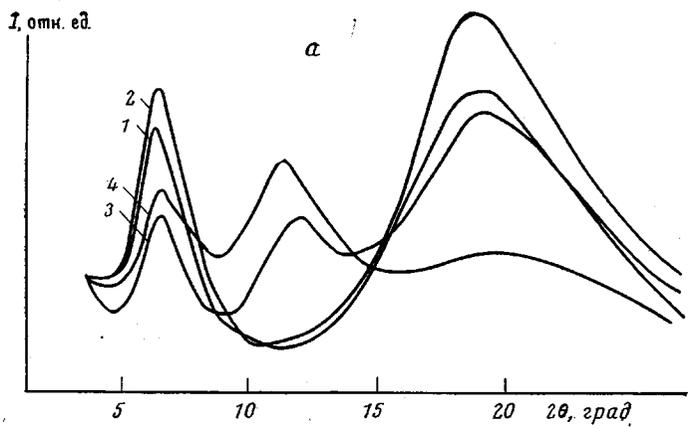


Рис. 3. Диффрактограммы сополимеров:

а — $m=10$, фенильное обрамление при $n=1$ (1) 2 (2), 55 (3) и 108 (4); б — $m=10$, метильное обрамление, $n=1$ (1), 4 (2), 55 (3) и 108 (4); в — $m=37$, фенильное обрамление, $n=2$ (1), 4 (2), 34 (3) и 55 (4)

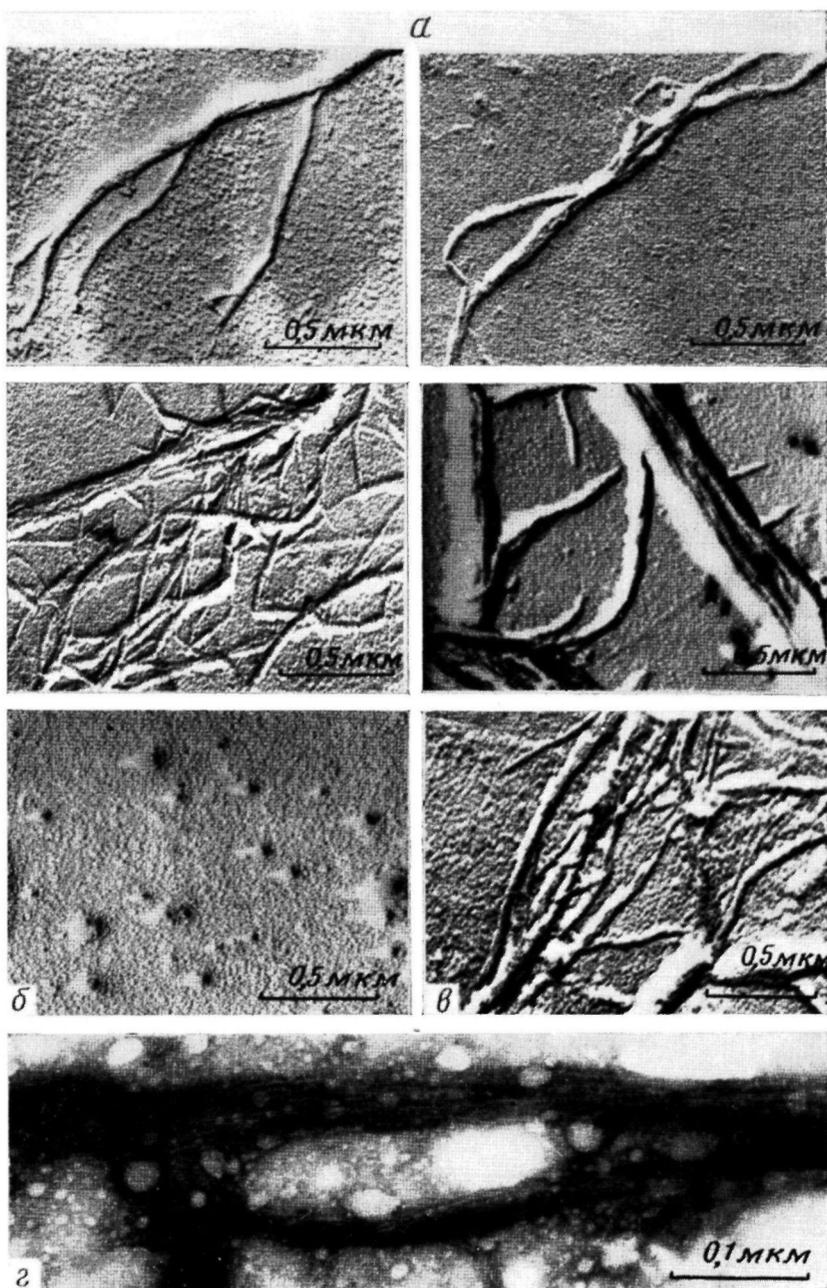


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки сополимеров:

a — с $m=3$ при $n=6$ (верхний слева), с $m=3$ при $n=12$ (верхний справа), с $m=10$ при $n=1$ (нижний слева), $m=10$ при $n=4$ (нижний справа); *б* — с $m=10$ при $n=55$; *в* — полифенилдиэтаксидоксан; *г* — с $m=3$ при $n=6$; *a-в* — метод диспергирования, оттенение; *г* — метод диспергирования, негативное контрастирование

лалкилсилсесквиоксанов эта структура возникает вследствие упаковки основных цепей макромолекул, то в исследуемых МФСС ее образование может быть следствием только упаковки боковых ответвлений. При малых длинах линейного фрагмента ($n=1, 2, 4$) такие структуры занимают основной объем в полимере, и наличие коротких диорганосилоксановых фрагментов не проявляется на дифрактограммах. Появление при определенных значениях n наряду с дифракционным максимумом, отвечающим лестничным фрагментам (11–13 Å), четкого максимума, отвечающего межцепным расстояниям ПДМС (7–8 Å), свидетельствует о том, что после достижения достаточного расстояния между полициклическими ответвлениями возникает микрогетерогенная система, образованная из двух типов микрофазных областей. Отдельные микрофазные области одного типа представляют собой на основании соображений, развитых ранее [11], плотно упакованные, параллельно уложенные боковые ответвления полициклического (лестничного) строения. Микрофазные области другого типа представляют собой аморфные при комнатной температуре образования, аналогичные по структуре ПДМС. Очевидным подтверждением микрогетерофазности исследуемых МФСС (при определенных соотношениях n и m) является характер приведенной на рис. 2 термомеханической кривой.

В случае больших n в силу гибкости диорганосилоксановых фрагментов возможна параллельная укладка полициклических ответвлений, принадлежащих одной цепи, и, как можно показать расчетом, такая упаковка в принципе возможна даже при очень малых длинах линейного фрагмента, начиная с $n=2$, и невозможна при $n=1$, поскольку (как легко показать на основании анализа молекулярных моделей) при $n=1$ боковые полициклические ответвления расположены под различными и весьма большими углами относительно друг друга. Такое расположение боковых ответвлений должно естественно сопровождаться «размыванием» дифракционного максимума в области 11–13 Å. Между тем «размывания», как видно из рис. 3, не наблюдается, и при $n=1$ первый максимум по характеру аналогичен максимуму, наблюдаемому в полиарилалкилсилсесквиоксанах. Последнее дает основание считать, что в случае минимальных значений n параллельно укладываются полициклические соединения, принадлежащие соседним макромолекулам. Естественно предположить, что и при больших n , наряду с параллельной укладкой ответвлений, принадлежащих одной и той же макромолекуле, возможна укладка ответвлений, принадлежащих различным макромолекулам. Переходя к рассмотрению структуры микрофазной области, составленной из линейных фрагментов, следует заметить, что для исследованных нами систем она несколько отличается от структуры линейного ПДМС. Косвенным указанием на это является отмеченное при термомеханическом исследовании повышение величины T_c микрофазных областей, образованных достаточно протяженными линейными фрагментами, по сравнению с T_c полидиметилсилоксана. Прямым доказательством этого различия структур является наличие межцепных расстояний в ПДМС и в микрофазных областях, построенных из фрагментов макромолекул ПДМС. Если в первом случае оно равно 7,8 Å, то во втором (при достаточно большом m) дифракционный максимум, обусловленный линейными фрагментами, смещается к значениям 7,2–7,4 Å. Все это указывает на более плотную упаковку линейных цепей в двухфазном сополимере.

С целью более детальной характеристики структур МФСС проведено электронно-микроскопическое исследование этих полимеров с использованием различных методов препарирования (рис. 4). Как видно из этих и аналогичных фотографий, полученных для других сополимеров, надмолекулярная структура МФСС с циклическими фрагментами в обрамлении существенно зависит от соотношений длин линейных и циклических фрагментов. Надмолекулярная структура МФСС с $m=3$ и 10 имеет отчетливо выраженный фибриллярный характер при $n=1, 2, 4, 6, 12$ (рис. 4, а). При больших значениях n ($n=55$) наблюдается глобулярный характер надмо-

лекулярной организации (рис. 4, б). Возрастание величины m до 37 сопровождается проявлением фибриллярной структуры при $n=55$, т. е. при тех значениях длин линейных фрагментов, при которых сополимеры с более короткими полициклическими ответвлениями характеризуются глобулярной структурой.

Прежде чем приступить к обсуждению результатов, целесообразно сопоставить данные, полученные с использованием метода диспергирования, с данными других методов. Электронно-микроскопические снимки сополимеров с $m=3$ и $n=12$ и с $m=10$ и $n=55$, полученные методом диспергирования и методом скола в замороженном состоянии, свидетельствуют о том, что, несмотря на некоторое отличие размеров надмолекулярных образований, их характер не зависит от применяемого метода, а определяется структурой полимера. Кроме того, нами с применением метода диспергирования была исследована надмолекулярная структура изученных нами ранее полиарилалкилсилсесквиоксанов лестничного строения [12]. Как видно из рис. 4, в, характер надмолекулярной структуры полифенилсилсесквиоксана, полученной с использованием этого метода, идентичен ранее наблюдавшейся нами при исследовании скола и поверхности пленок этого полимера, а также совпадает с данными, полученными с использованием рентгенографического метода, метода дифракции монохроматического поляризованного света и анализа молекулярных моделей этого полисилсесквиоксана [11]. Проведенное сопоставление позволяет считать, что данные, полученные с использованием метода диспергирования, отражают структуру исследуемых сополимеров.

Наблюдаемый фибриллярный характер МФСС с циклическими боковыми группами подтверждает сделанное на основании данных рентгенографического исследования предположение о параллельной упаковке боковых ответвлений, принадлежащих соседним молекулам. Кроме того, становится очевидным, что такая упаковка сопровождается образованием весьма крупных агрегатов, построенных из плотно упакованных, параллельно уложенных боковых ответвлений лестничного строения. По характеру наблюдаемая надмолекулярная структура близка таковой для лестничных полиорганосилсесквиоксанов. В последнем случае такая структура весьма логично связана с химической структурой жесткоцепной макромолекулы лестничного строения, в то время как наличие крупных фибриллоподобных образований в исследованных сополимерах, содержащих довольно значительные по длине гибкоцепные фрагменты, достаточно неожиданно. Оказывается, как это видно из приведенных данных, даже при длине гибкоцепного фрагмента порядка 50 звеньев и длинах боковых ответвлений порядка 40 циклов реализуется отчетливая фибриллярная надмолекулярная структура, сходная со структурой жесткоцепных полимеров. Гибкоцепной характер линейных фрагментов (т. е. реализация глобулярной надмолекулярной структуры, сходной со структурой ПДМС) проявляется только при весьма большой удельной доле этих фрагментов в исследуемых сополимерах.

Из имеющихся в настоящее время данных нельзя сделать однозначного вывода о том, перпендикулярно или параллельно расположены оси боковых ответвлений лестничного строения относительно оси фибрилл. Однако, исходя из близости характера фибриллярной надмолекулярной структуры МФСС с $n=1, 2$ и с большими значениями n , можно предположить, что оси боковых ответвлений и, следовательно, оси агрегатов, образованных вследствие параллельной укладки этих ответвлений, расположены перпендикулярно оси фибрилл. Это предположение вытекает из следующих соображений: минимальный диаметр наблюдаемых фибриллярных образований составляет $\sim 25 \text{ \AA}$ (рис. 4, в), длина макромолекулы сополимера существенно превышает эту величину, и, следовательно, главная ось макромолекулы не может быть расположена перпендикулярно оси фибриллы, т. е. в положении, обеспечивающем параллельное оси фибриллы

расположение боковых ответвлений (речь идет о полимерах с малым n). Таким образом, скорее всего реализуется расположение макромолекулы, примерно параллельное оси фибриллы, обеспечивающее приблизительно перпендикулярное оси фибриллы расположение боковых ответвлений; размеры последних допускают такое предположение.

Мы хотим подчеркнуть, что проведенное исследование показало существенное влияние на свойства исследованных сополимеров введения в линейную диорганосилоксановую цепь циклических и полициклических фрагментов с различным числом циклов и химическим составом. Введение моно-, би- и трициклических фрагментов (до $n=25$) значительно повышает величину T_g сополимеров по сравнению с ПДМС. Соплимеры с полициклическими фрагментами характеризуются высокими значениями T_g ($100-200^\circ$), сложным образом связанными с числом циклов и химическим составом. При достаточно больших длинах и определенном соотношении длин полициклических и линейных фрагментов МФСС ведут себя как двухфазные системы: структура микрофазы, построенной из полициклических фрагментов, близка структуре полиарилалкилсилесквиоксанов; структура микрофазы, образованной линейными фрагментами, близка структуре ПДМС. В формировании надмолекулярной структуры исследованных сополимеров основную роль играет характер взаимной упаковки полициклических фрагментов.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
3 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, А. И. Ногайдели, Г. Л. Слоимский, В. Ю. Левин, Н. Н. Макарова, Ю. П. Квачев, О. В. Мукбаниани, Высокомолек. соед., **Б18**, 359, 1976.
2. К. А. Андрианов, В. Н. Цветков, Д. Я. Цванкин, А. И. Ногайдели, Н. Н. Макарова, О. В. Мукбаниани, М. Г. Витовская, Я. В. Генин, Г. Ф. Колбина, Высокомолек. соед., **А18**, 890, 1976.
3. К. А. Андрианов, С.-С. А. Павлова, И. В. Журавлева, Ю. П. Толчинский, Н. Н. Макарова, О. В. Мукбаниани, Высокомолек. соед., **А19**, № 6, 1977.
4. Б. Л. Петлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Заводск. лаб., **22**, 352, 1956.
5. Л. Манделькери, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1965.
6. К. А. Андрианов, Г. Л. Слоимский, В. Ю. Левин, Ю. Г. Годовский, И. К. Кузнецова, Д. Я. Цванкин, В. А. Москаленко, Л. И. Кутейникова, Высокомолек. соед., **А12**, 1268, 1970.
7. Т. Н. Карпова, А. В. Сидорович, С. Б. Долгопосок, Н. Г. Свиридова, Е. В. Кушинский, Высокомолек. соед., **А15**, 859, 1973.
8. В. Ю. Левин, Диссертация, 1967.
9. К. А. Андрианов, Г. Л. Слоимский, А. А. Жданов, В. Ю. Левин, Ю. К. Годовский, В. А. Москаленко, *J. Polymer Sci.*, **10**, A-1, 23, 1972.
10. К. А. Андрианов, Г. Л. Слоимский, Д. Я. Цванкин, В. С. Папков, В. Ю. Левин, Ю. П. Квачев, М. Н. Ильина, Н. Н. Макарова, Высокомолек. соед., **Б16**, 208, 1974.
11. К. А. Андрианов, Г. Л. Слоимский, А. А. Жданов, Д. Я. Цванкин, В. Ю. Левин, В. С. Папков, Ю. П. Квачев, Е. М. Белавцева, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, **14**, 1205, 1976.
12. К. А. Андрианов, Г. Л. Слоимский, В. Ю. Левин, В. С. Папков, Е. М. Белавцева, Е. С. Оболонкова, Н. Н. Макарова, Ю. П. Квачев, Высокомолек. соед., **Б15**, 395, 1973.