

УДК 541.64:539.2:547.1'128

ФОРМИРОВАНИЕ МЕЗОМОРФНОЙ СТРУКТУРЫ  
ПОЛИ-*m*-ТОЛИЛСИЛСЕСКВИОКСАНА  
В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Папков В. С., Оболонкова Е. С., Ильина М. Н.,  
Жданов А. А., Слонимский Г. Л.

Проведено электронно-микроскопическое исследование структуры полимеризационной массы на различных стадиях полимеризации клеткоподобных *m*-толилсилескесквиоксанов. Обнаружено формирование особой упорядоченной структуры поли-*m*-толилсилескесквиоксана в процессе синтеза. Особенностью этой структуры является агрегация полностью вытянутых макромолекул в мезоморфные ламеллярные образования.

Циклонейные полиорганосилоксаны — полиарил- и полиалкиларилсилескесквиоксаны [1, 2] характеризуются повышенной жесткостью полимерных цепей, длина сегмента Кона которых в растворах составляет 10–20 нм [3]. Как и ряду других жесткоцепных полимеров, этим полимерам присуща особая морфология. Согласно данным рентгенографического исследования, полиалкиларилсилескесквиоксаны имеют мезоморфную структуру вследствие достаточно высокой степени «параллелизации» макромолекул при их боковой упаковке [4]. Пленки этих полимеров, полученные из растворов, как правило, мутные из-за наличия в них оптически неоднородных микрообластей размером до нескольких микрон [5]. Предполагается, что эти области отличаются степенью упорядоченности структуры. Согласно данным электронно-микроскопического исследования пленок полимеров с поверхности [5], более упорядоченные области, названные авторами надмолекулярными образованиями, являются в зависимости от молекулярной массы полимера или агрегатами из изогнутых «фибрillярных» субструктур, или областями с четко выраженной параллельной упаковкой вытянутых макромолекул. Формирование надмолекулярных образований может происходить не только при получении пленок из растворов, но также в процессе синтеза полимеров при полимеризации циклических клеткоподобных циклоорганосилескесквиоксанов. Наиболее отчетливо это видно при полимеризации низкомолекулярных алкилфенилцилосилескесквиоксанов с соотношением алкильных и фенильных групп 1 : 1 (алкил — изобутил, изоамил, изогексил) и *m*-толилцилосилескесквиоксанов (ТЦССО). Кинетика полимеризации ТЦССО изучена нами ранее методом ГПХ [6]. Целью данной работы было электронно-микроскопическое исследование генезиса мезоморфных надмолекулярных образований в процессе полимеризации ТЦССО.

Объектом исследования был тот же продукт ТЦССО, что использовался при изучении кинетики полимеризации [6]. Он имел  $M_n \sim 2000$  и представлял собой, согласно данным ИК-спектроскопии и ГПХ, смесь клеткоподобных циклов от  $T_8$  до  $T_{16}$  ( $T = -\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiO}_{1,5}$ ) и полициклического олигомера с  $M \geq 2500$  (~15%).

Методика полимеризации ТЦССО в среде аргона в присутствии 0,2 вес. % КОН и методика ГПХ полимеризационной смеси, проведенной в ряде случаев, были аналогичны описанным в работе [6]. Для электронно-микроскопического исследования структуры полимеризационной массы на различных стадиях полимеризации исполь-

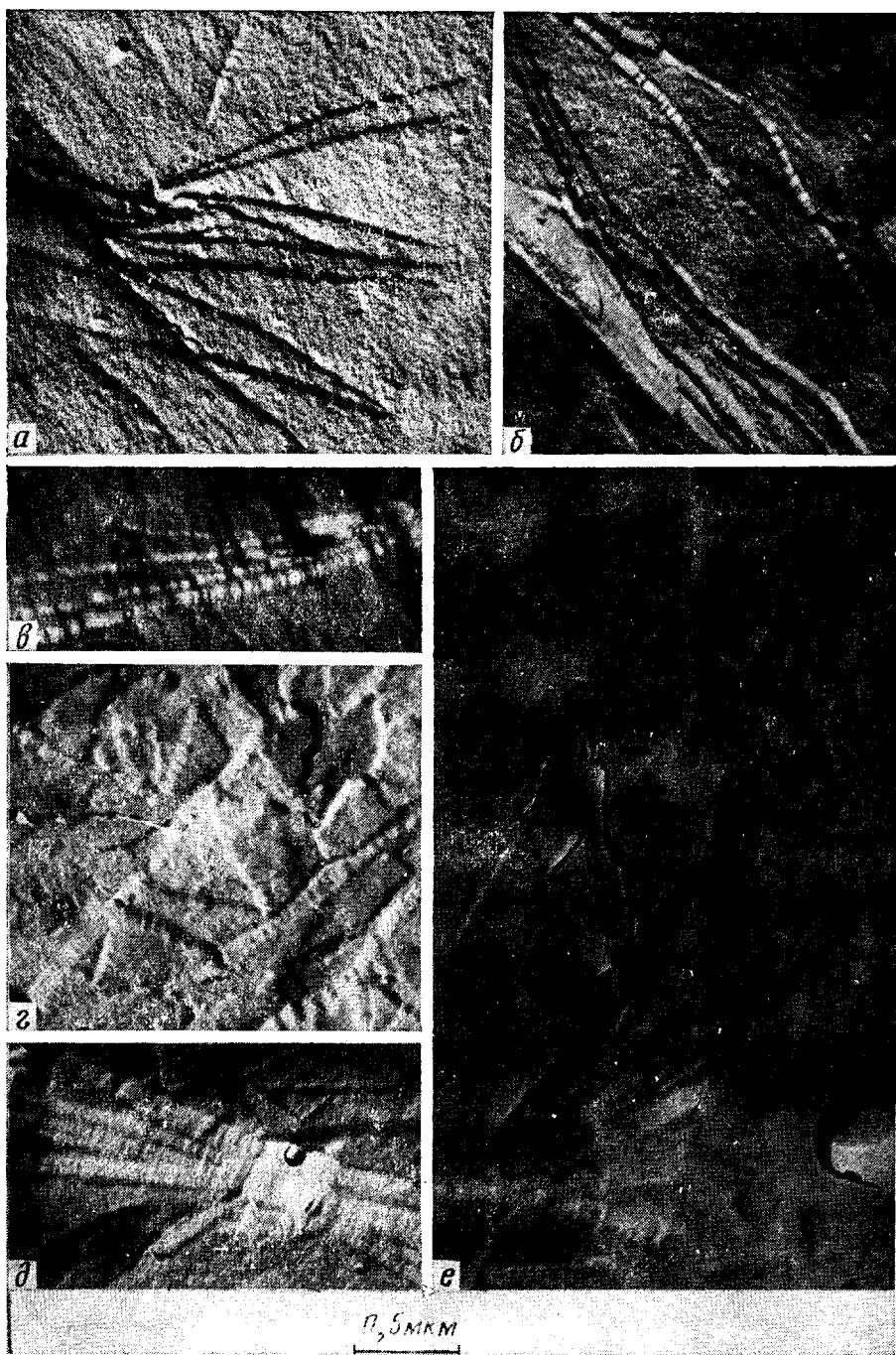


Рис. 1. Электронные микрофотографии поверхности скола и поверхности полимеризационной массы на различных стадиях синтеза поли-*m*-толилсилексиоксана (пояснения в тексте)

зовали метод реплик. На поверхность скола образца, возникающую при его изломе при 20°, в вакуумной установке ВУП-2К напыляли угольно-платиновую реплику, которую отмывали от остатков образца в хлороформе в течение 2–3 суток, и затем просматривали в микроскопе ЭВМ-400Л при рабочем увеличении ×10 000.

Мы получили большое количество однотипных по характеру микрофотографий поверхностей скола с четко выраженным надмолекулярными образованиями для каждой отдельной стадии полимеризации на не-

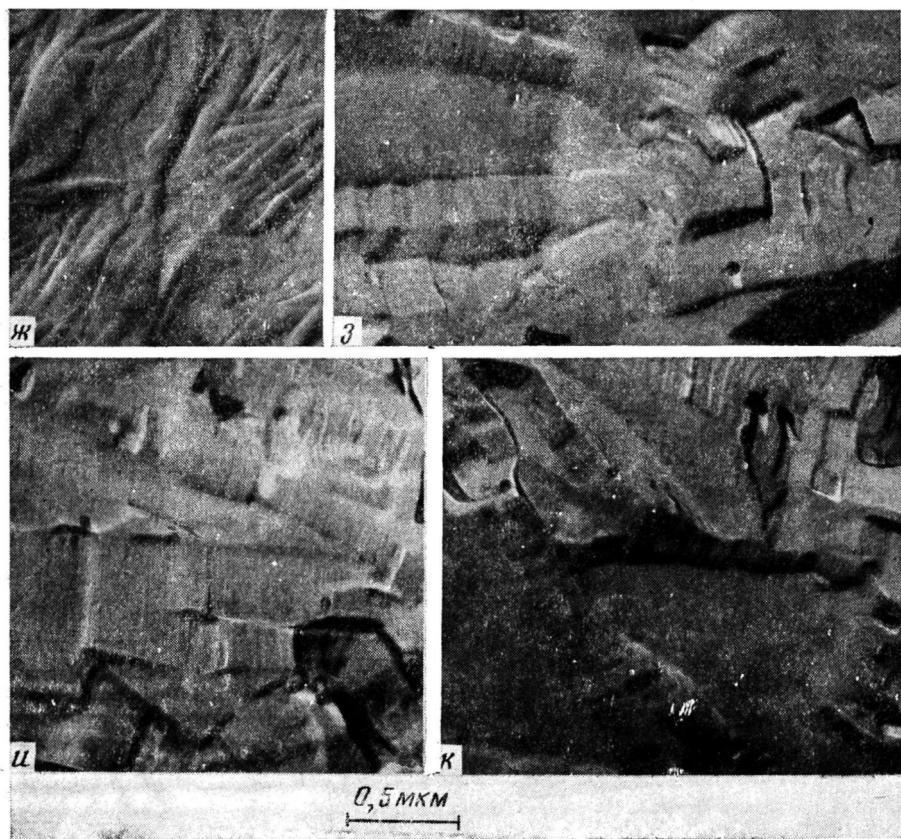


Рис. 1 (продолжение)

скольких параллельных образцах. Это позволило интерпретировать микрофотографии с большой степенью уверенности.

Изменение картины поверхности скола образцов при полимеризации видно из рис. 1. Электронные микрофотографии поверхности скола исходного ТЦССО (монолитная масса была получена нагреванием ТЦССО до 120° и последующим охлаждением) не приведены, поскольку она является гладкой или шероховатой, что свойственно поверхности скола «бесструктурных» стеклообразных веществ.

На рис. 1, а показана поверхность скола образца, который полимеризовали в течение 3 мин. при 220°. На фотографии видна система веерообразно расположенных террас, возникших как бы вследствие неровного излома пластин, наслоненных друг на друга. Обычно пластинчатый характер скола указывает на слоистую кристаллическую структуру вещества. Исследуемый нами полимер имеет мезоморфную структуру. Рентгенограмма полностью заполимеризованного образца с характерным для мезоморфной структуры интенсивным резким гало представлена на рис. 2. Чтобы понять, чем может быть обусловлена подобная картина скола в нашем случае, следует прежде всего вспомнить особенности полимеризации ТЦССО. Согласно работе [6], полимеризация ТЦССО является процессом последовательного присоединения по анионному механизму исходных клеткоподобных циклов к активным концам растущих лестничных цепей. Данные ГПХ показали, что полимеризационная смесь после полимеризации в течение 3 мин. состояла из ~70% исходного олигомера и полимерной фракции с  $M \sim 20\,000-30\,000$  (если судить по положению пика исходного ТЦССО на хроматограмме, соответствующего выходу полимерной фракции на начальных этапах полимеризации [6]).

Это дает основания считать, что наблюдаемая картина поверхности скола обусловлена, по-видимому, тем, что в образце существуют микрообласти, в которых жесткие при данной молекулярной массе стержнеобразные макромолекулы, находящиеся среди молекул исходного ТЦСО, лежат в параллельных плоскостях, армируя соответствующим образом эти области и предопределяя тем самым направление развития в них трещин при разрушении образца. Однако отсутствие четко выраженных надмолекулярных образований на этой стадии полимеризации не позволяет судить об ориентации осей макромолекул в таких областях.

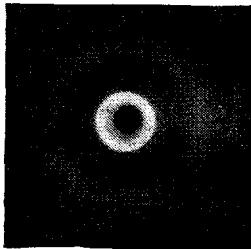


Рис. 2. Рентгенограмма образца поли-*m*-толилсилесквиоксана на начальной стадии полимеризации

Надмолекулярные образования появляются на электронных микрофотографиях на более поздних стадиях полимеризации, когда полимеризационная масса начинает заметно мутнеть. Ими являются ламелли с поперечными полосами (рис. 1, б–д). Наиболее отчетливо ламелли видны в тех случаях, когда они выходят в направлении, близком к перпендикулярному к плоскости снимка и соответственно к плоскостям террас, которые также наблюдаются на поверхности скола при этих временах полимеризации. Поперечноолосатая структура ламелей дает основания предположить, что они образованы из растущих макромолекул, цепи которых перпендикулярны торцевым граням ламелей.

Увеличение толщины ламелей при полимеризации подтверждает предположение о том, что они образованы растущими макромолекулами. Так, при времени полимеризации 6 мин. (температура 220°) толщина ламелей составляет 60–70 нм (рис. 1, б, в), а при времени полимеризации 9 мин. их толщина достигает 70–100 нм (рис. 1, г–е). Эти размеры отвечают длинам молекул с  $M \sim 70\,000$ –80 000 и 80 000–110 000 соответственно (при *цис*-синдиотактической структуре макромолекул с периодом идентичности  $\sim 0,5$  нм [1]). Приблизительно те же самые значения молекулярной массы имеют полимерные фракции на указанных этапах полимеризации, согласно данным ГПХ. Интересно отметить, что с увеличением времени полимеризации от 6 до 9 мин. происходит не только утолщение ламелей, но и резкое увеличение их числа. Утолщение ламелей может происходить, как видно из рис. 1, в и д, не только в результате роста каждой отдельной ламелли, но также вследствие сращивания нескольких параллельных ламелей. Такое сращивание должно, вероятно, сопровождаться реакцией присоединения макромолекул одной ламелли к макромолекулам другой, при этом не исключено образование дефектов в полимерных цепях. Из фотографий видно, что ламелли имеют значительную протяженность.

То, что ламелли являются четко оформленными структурными единицами, особенно ясно видно из рис. 1, е, где показана граница между поверхностями образца и скола. Ламелли выходят на поверхность образца, образуя сложный объемный узор. Электронная микрофотография поверхности одного из заполимеризованных образцов приведена на рис. 1, ж. Она очень напоминает электронные микрофотографии поверхности кристаллических полимеров (см. например, монографию [7]).

Внешнее сходство между морфологией мезоморфного поли-*m*-толилсилесквиоксана и кристаллических полимеров наиболее ярко проявляется на последних стадиях полимеризации. На рис. 1, з–к приведены электронные микрофотографии поверхности скола образца ТЦСО, который полимеризовали в течение 30 мин. при 250°. На фотографиях видна четко выраженная ламеллярная морфология полимера. Ламелли имеют так называемую бороздчатую (поперечноолосатую) структуру, характерную для сколов ламеллярных полимерных кристаллов [7]. Ширина борозд

составляет в основном 7–10 нм. Подобная структура ламелей не оставляет сомнения в том, что они образованы макромолекулами, цепи которых расположены вдоль направления борозд. Из рисунков видно, что полимер представляет собой конгломерат ламеллярных образований, различным образом ориентированных в пространстве. Об ориентации ламелей можно судить по направлению борозд. В процессе роста ламелли сталкиваются друг с другом и сращиваются. Границы сращивания легко обнаруживаются на снимках как линии, проходящие через вершины углов, образуемых бороздами соседних ламеллей. При столкновении нескольких ламелей борозды образуют характерные многоугольные фигуры. Если сталкивающиеся ламелли расположены под небольшими углами относительно друг друга, то многоугольные фигуры вырождаются фактически в овалы. В большинстве случаев толщина индивидуальных ламелей составляет от 130 до 200 нм. Такие размеры соответствуют макромолекулам с предполагаемой *цис*-синдиотактической конформацией силоксановой цепи, молекулярная масса которых находится в пределах от 150 000 до 22 000. Согласно данным ГПХ, средняя молекулярная масса полимерной фракции исследованного нами образца составляла ~180 000 (определен по положению пика на хроматограмме). Это означает, что ламелли образованы полностью вытянутыми макромолекулами. Не исключено, что попречные размеры наиболее толстых индивидуальных ламелей соответствуют размерам самых длинных макромолекул, находящихся в них, и что внутри ламелей находятся концы более коротких цепей. Основанием для такого предположения является тот упомянутый выше факт, что утолщение ламелей при полимеризации может происходить вследствие сращивания параллельно расположенных ламелей, сопровождающегося не только соединением встречно растущих макромолекул, но и окклюдированием части активных концевых групп. Сращивание большого числа ламелей может приводить к возникновению ламеллярных образований с толщиной, в несколько раз превышающей длину молекул. Подобные образования также можно видеть при рассмотрении микрофотографий поверхности скола.

Таким образом, проведенные электронно-микроскопические исследования указывают на формирование особой упорядоченной полимерной структуры при синтезе поли-*m*-толилсиллесквиоксана. Особенностью этой структуры является агрегация полностью вытянутых макромолекул в мезоморфные ламеллярные образования. Такая структура возникает только в процессе синтеза полимера, морфология же пленок этого полимера, полученных из растворов, иная, аналогичная морфологии пленок из других полиялкиларилсиллесквиоксанов. Это видно из рис. 3, а, б, где представлены электронные микрофотографии поверхности пленки поли-*m*-толилсиллесквиоксана, полученного полимеризацией при 250° в течение 30 мин., и поверхности ее скола (пленку формировали из раствора в бензole). На микрофотографиях видны характерные «фибриллярные» образования, описанные нами ранее [5]. Причина различия в морфологии пленок и блочных образцов заключается, по-видимому, в том, что морфология блочного полимера задается на начальных стадиях полимеризации. Действительно, как было показано выше, на некоторой начальной стадии полимеризации при образовании достаточного количества растущих макромолекул определенной длины (при которой молекулы ведут себя еще как жесткие стержни) возможна их агрегация в ламеллярные образования с активными концами макромолекул на их торцевых поверхностях. Дальнейшая полимеризация происходит как вследствие присоединения исходных молекул ТЦССО к активным концам макромолекул, приводящего к увеличению толщины ламелли, так и в результате объединения растущих макромолекул при сращивании близко расположенных ламелей. Последняя реакция может быть причиной обнаруженного нами ранее отклонения от ожидаемой для анионной полимеризации линейной за-

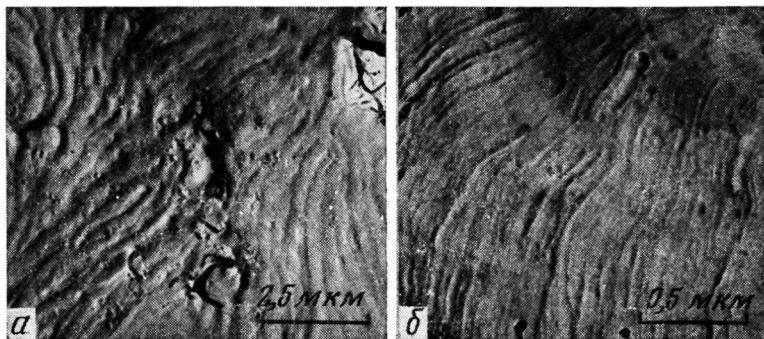


Рис. 3. Электронные микрографии поверхности пленки (а) и поверхности скола пленки (б) поли-*m*-толилсилсесквиоксана, полученной из бензольного раствора

вимости между молекулярной массой полимера и степенью превращения ТЦСО в сторону более резкого возрастания молекулярной массы [6]. Естественно, что при таком механизме полимеризации должны являться существенными для конечной морфологии полимера соотношение скоростей роста полимерных цепей и их агрегации, а также соответственно условия полимеризации (температура, наличие в ТЦСО остаточного растворителя и т. д.). В связи с этим интересно отметить, что при проведении полимеризации в режиме быстрого нагревания от 220 до 280° протяженность ламелей становится в несколько раз меньше, чем в случае образца, изображенного на рис. 1, з-к. Из всего сказанного следует, что процессу полимеризации, сопровождающемуся образованием мезоморфных полимерных структур, во многом могут быть присущи те же самые черты, что и процессу полимеризации, протекающему совместно с процессом кристаллизации полимера [8].

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Научный совет по синтетическим  
материалам при Президиуме АН СССР

Поступила в редакцию  
3 XI 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. F. Brown, J. Polymer Sci., C 4, 83, 1963.
2. К. А. Андрианов, Н. Н. Макарова, Высокомолек. соед., A12, 663, 1970.
3. V. N. Tsvetkov, K. A. Andrianov, N. N. Makarova, M. G. Vitovskaya, E. I. Rjumtsev, I. N. Shtennikova, Europ. Polymer J., 9, 27, 1973.
4. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, Д. Я. Цанкин, В. С. Папков, В. Ю. Левин, Ю. П. Квачев, М. Н. Ильина, Н. Н. Макарова, Высокомолек. соед., B16, 208, 1974.
5. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, В. Ю. Левин, В. С. Папков, Е. М. Белявцева, Е. С. Оболонкова, Н. Н. Макарова, Ю. П. Квачев, Высокомолек. соед., B15, 395, 1973.
6. В. С. Папков, М. Н. Ильина, Н. В. Перцова, Н. Н. Макарова, А. А. Жданов, К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., A19, 2551, 1977.
7. Б. Вундерлих, Физика макромолекул. Кристаллическая структура, морфология, дефекты, «Мир», 1976, стр. 273, 277, 307.
8. B. Wunderlich, Macromolecular Physics, v. 2, Crystal Nucleations, Growth, 1976, p. 189, 271.

#### FORMATION OF THE MESOMORPHIC STRUCTURE OF POLY-*m*-TOLUENYLSILSESQUIOXANE DURING THE POLYMERIZATION

Papkov V. S., Obolonkova E. S., Ivina M. N., Zhdanov A. A.,  
Stonimskii G. L.

#### S um m a r y

The structure of the polymerization mass of cell-like *m*-toluenylsilsesquioxanes has been studied by electronic microscopy. The formation of the ordered structure of poly-*m*-toluenylsilsesquioxane during its synthesis was found. The aggregation of stretched macromolecules into mesomorphyc lamellar formations is characteristic for this structure.