

равновесной температуре плавления гомополимера ПЭО, как свидетельствуют об этом зависимости  $T_{\text{пл}}$  смесей ПММА – ПОЭ от  $T_{\text{кр}}$ . Возрастание доли кристаллитов ПЭО при увеличении доли аморфного компонента в полимерной системе представляется, с нашей точки зрения, более реальным, чем понижение, так как присутствие аморфного компонента в расплаве, из которого идет кристаллизация ПЭО, способствует образованию менее регулярно сложенных кристаллических структур по сравнению с гомополимером.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Keith H. D., Padden F. I. J. Appl. Phys., 1964, v. 35, № 5, p. 1270.
2. Martuscelli E., Demma G., Drioli E., Nicolais L., Spina S., Hopfenberg H. B., Stannett V. T. Polymer, 1979, v. 20, № 5, p. 571.
3. Ong C. I., Price F. P. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1978, v. 63, p. 45.
4. Martuscelli E., Demma G. B. In: Polymer Blends/Ed by Martuscelli E., Columbo R., Kryszevski M. N. Y.–L: Plenum Press, 1980, p. 101.
5. Martuscelli E., Pracella M., Avella M., Greco R., Ragosta G. In: Polymer Blend/Ed. by Martuscelli E., Columbo R., Kryszevski M. N. Y.–L: Plenum Press, 1980, p. 49.
6. Годовский Ю. К., Волегова И. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 9, с. 1998.
7. Годовский Ю. К., Слонимский Г. Л., Гарбар Н. М. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 4, с. 813.
8. Hoffman J. D., Davis G. T., Lauritzen J. I., Jr. In: Treatise of Solid State Chemistry/Ed by Hanney N. B. N. Y.: Plenum Press, 1976, v. 3, p. 467.
9. Williams M. L., Landel R. F., Ferry J. D. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, № 7, p. 3701.
10. Годовский Ю. К., Шибанов Ю. Д. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 5, с. 990.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
1.XI.1983

УДК 541.64:547.1'128:539.2

#### ИЗУЧЕНИЕ ПЕРЕХОДОВ В БЛОК-СОПОЛИМЕРАХ ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНА И ПОЛИФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНА

Годовский Ю. К., Конюхова Е. В., Малинский Ю. М.,  
Мелешкевич В. П., Долгоплоск С. Б., Щербакова Т. Е.,  
Дорофеенко Л. П.

В блок-сополимерах (БС), одним из компонентов которых является полидиметилсилоксан (ПДМС), наблюдается хорошее фазовое разделение благодаря значительному различию параметров растворимости ПДМС и других полимеров [1, 2]. С этой точки зрения интересен тип БС, в котором гибкий низкотемпературный блок является ПДМС, а высокотемпературный полифенилсилесквиоксаном (ПФСО) – кремнийорганическим полимером лестничного строения.

Цель настоящей работы – изучение фазовых и релаксационных переходов в силоксановых БС, один из компонентов которых имеет лестничное строение.

БС получали по реакции неравновесной гетерофункциональной конденсации фенилсилесквиоксанового и диметил(дифенил)силоxанового олигомеров со взаимно реакционноспособными функциональными группами. Состав БС контролировали методом УФ-спектроскопии путем измерения оптической плотности растворов в хлороформе при 265 и 287 нм. Исследовали БС с различным соотношением ММ «жестких» (I) и «гибких» (II) блок-участков (для БС-I изученные пределы  $M =$

=2000–17 000, для II – 260–25 000). Из-за близкой химической природы блоков в такой системе можно ожидать частичной или полной совместности компонентов, что должно отразиться на температурах переходов блоков.

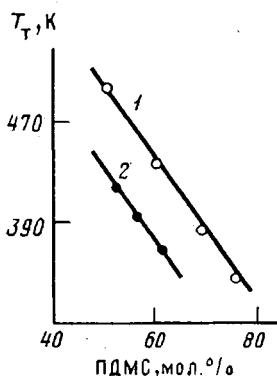


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость  $T_t$  жесткого блока от состава БС при ММ жесткого блока 13 000 (1) и 7000 (2)

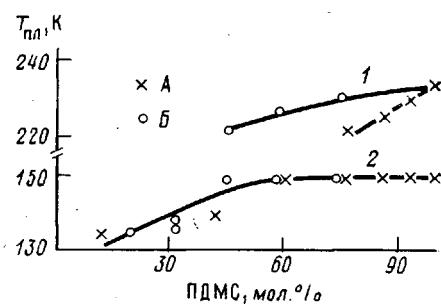


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость  $T_{pl}$  (1) и  $T_c$  (2) гибкого блока от состава БС при ММ жесткого блока 2000 (A) и 17 000 (B)

Образцы БС представляли собой порошки и пленки, отлитые из раствора полимера в хлороформе. Температуры переходов, теплоты плавления  $Q_{pl}$  и кристаллизации  $Q_{cp}$  измеряли на сканирующем калориметре ДСК-2 по обычной методике [3]. Навески образцов до 35 мг, температурный интервал измерений 100–580 К, скорости нагревания и охлаждения 10–40 К/мин. Температуры текучести  $T_t$  определяли на установке для исследования термомеханических свойств полимеров УИП-70м в температурном интервале 145–673 К при удельной нагрузке 0,095 МПа.

При построении диаграмм переходов были использованы значения температур переходов чистого ПДМС, полученные в работе [4]. С целью определения температуры стеклования  $T_c$  жесткого блока были исследованы гомополимеры ПФСО с  $M=1700$ , 7000 и 18 000. Методом ДСК обнаружить их стеклование в высокотемпературной области не удалось. Снятие термомеханических кривых показало отсутствие области высокоэластичности и переход из стеклообразного в вязкотекущее состояние при 415 ( $M=1700$ ) и 675 К ( $M=7000$ ). Для ПФСО с  $M=18 000$  при использовании той же удельной нагрузки достичь  $T_t$  не удалось. Таким образом, для ПФСО наблюдается обычное повышение  $T_t$  с ростом ММ.

Получить термомеханические кривые порошкообразных образцов БС не удалось из-за больших внутренних напряжений, возникающих при изготовлении таблеток холодным прессованием; эти напряжения не снимаются даже путем прогревания таблеток вплоть до 593 К. По этой причине для изучения температурных переходов жесткого блока были изготовлены образцы в виде толстых (2,5 мм) монолитных пленок. Для них были получены термомеханические кривые, на которых переход в вязкотекущее состояние наблюдался при 350–500 К (рис. 1), причем  $T_t$  жесткого блока повышалось с увеличением его содержания.

Исследование БС показало, что, несмотря на близкую химическую природу блоков, они не совместимы. На рис. 2 представлена диаграмма переходов для систем с ПФСО ( $M=2000$  и 17 000). Во всем диапазоне исследованных составов у закаленных образцов наблюдается лишь одна  $T_c$ , соответствующая  $T_c$  блока ПДМС,  $T_c$  жесткого блока методом ДСК обнаружить не удалось. На зависимости  $T_c$  гибкого блока от его содержания в БС можно выделить две области: в области составов 100–50 мол. % гибкого блока  $T_c$  не зависит от содержания и ММ жесткой фазы и практически совпадает с  $T_c$  чистого ПДМС (150 К); в области составов 40–10 мол. % гибкого блока наблюдается монотонное понижение  $T_c$  ПДМС с увеличением содержания жесткой фазы на ~15 К.

Для выяснения влияния ММ гибкого и жесткого блоков на  $T_c$  представим соответствующие зависимости в координатах  $T_c - \lg M$  (рис. 3). Для сравнения на том же рисунке представлена зависимость  $T_c$  чистого ПДМС от его ММ [5]. Из сопоставления кривых видно, что  $T_c$  ПДМС блока зависит от ММ жесткого блока, равной 2000, при ММ жесткого блока, равной 2000,

Рис. 3. Зависимость  $T_c$  блока ПДМС от его ММ при массе жесткого блока 2000 (1) и 17 000 (2). 3 для чистого ПДМС по данным работы [5]

Рис. 4. Зависимости теплоты плавления и степени кристалличности БС от состава при ММ жесткого блока 2000 (1, 2) и 17 000 (3, 4): 1, 3 – без отжига, 2, 4 – с отжигом

Рис. 5. Зависимости теплоты плавления и степени кристалличности БС от ММ кристаллизующегося компонента. ММ жесткого блока 2000 (1, 2) и 17 000 (3, 4): 1, 3 – без отжига, 2, 4 – с отжигом

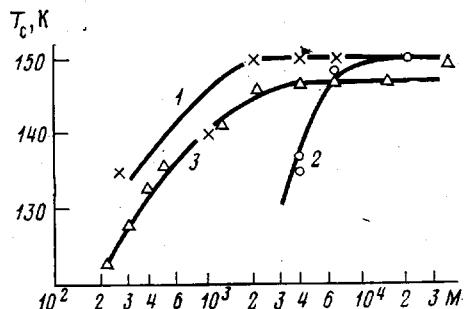


Рис. 3

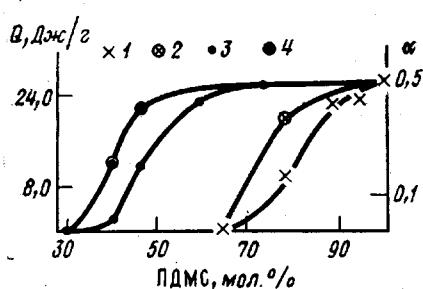


Рис. 4

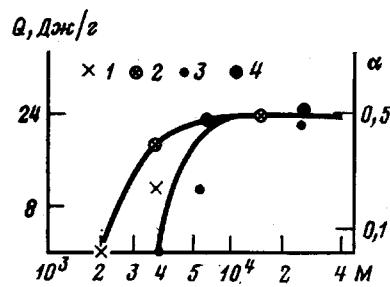


Рис. 5

$T_c$  гибкого блока начинает понижаться только в области малых ММ (1000–260), что можно объяснить уменьшением длины ПДМС-блока, тогда как при ММ жесткого блока, равной 17 000,  $T_c$  начинает понижаться уже при ММ ПДМС-блока, равной 7000. Интересно отметить, что в работе [6] при исследовании поликарбонатуретансилоксановых БС также наблюдали понижение  $T_c$  фазы, образованной олигодиметилсилоксановыми блоками, относительно  $T_c$  ПДМС. Сделано предположение, что понижение  $T_c$  обусловлено уменьшением межмолекулярного взаимодействия вследствие изменения характера упаковки блоков, которая из-за химического связывания их концов может стать более рыхлой. Этот необычный факт нуждается в специальном исследовании.

При увеличении содержания мягкого блока до 50% появляется кристаллическая фаза ПДМС, температура плавления которой зависит от содержания кристаллизующегося компонента (рис. 2). Известно [7], что понижение  $T_{\text{пл}}$  кристаллизующегося компонента в бинарной полимер-полимерной системе можно объяснить либо совместимостью компонентов, либо влиянием морфологических изменений с учетом также и собственной зависимости  $T_{\text{пл}}$  кристаллизующегося компонента от ММ. Постоянство  $T_c$  в области содержания ПДМС 50–100 мол. % практически равной  $T_c$  чистого ПДМС, доказывает, что компоненты систем несовместимы и объясняет

понижение  $T_{\text{пл}}$  разбавляющим действием аморфного компонента нельзя. Таким образом, понижение  $T_{\text{пл}}$  ПДМС-блока при возрастании содержания ПФСО следует объяснить морфологическими изменениями, обусловленными влиянием жесткого блока и приводящими к ухудшению условий кристаллизации и уменьшению размеров кристаллитов.

Теплота плавления гибкого блока сильно зависит от его ММ и содержания в БС (рис. 4 и 5). Уменьшение длины силоксанового блока приводит к образованию более дефектных кристаллов, причем чем больше молекулярная масса ПФСО, тем при меньшем содержании ПДМС становится возможной его кристаллизация. Таким образом, каждому ряду БС соответствует свой критический состав кристаллизующегося блока, что согласуется с выводом, сделанным в работе [2] для систем с термодинамически несовместимыми компонентами. В этой же работе отмечалось, что в области малых ММ кристаллизующегося компонента вследствие близости  $T_{\text{пл}}$  и  $T_c$  наблюдаются существенные кинетические эффекты кристаллизации, приводящие к повышению степени кристалличности при увеличении времени кристаллизации и затрудняющие определение точных значений критических ММ и составов. Отжиг исследуемых БС при 190 К в течение 1 ч приводит к повышению степени кристалличности на ~10% (рис. 4 и 5), тем не менее эти значения, очевидно, не являются максимально достижимыми. Наличие сильных кинетических эффектов не позволяет точно выявить критическую ММ, начиная с которой возможно образование кристаллической фазы ПДМС.

Вулканизацией исследуемых блок-сополимеров могут быть получены резины, обладающие, как и все силоксановые резины, хорошей морозостойкостью. Поэтому интересно было исследовать, насколько вулканизация этих БС изменяет их свойства. Пленки, приготовленные из раствора БС в хлороформе, были вулканизованы под действием ЭС-40 в присутствии октоата олова и затем термостатированы в течение 2 ч при 523 К. Оказалось, что степень кристалличности вулканизатов ниже, чем у невулканизированных образцов того же состава, и что она уменьшается в ~3 раза при изменении содержания гибкого блока от 80 до 50 мол.%.  $T_c$  гибкого блока вулканизированных БС не зависит от его содержания и соответствует  $T_c$  чистого ПДМС. Термомеханические исследования показали, что  $T_t$  всех исследованных БС примерно одинаковы и лежат в области 650–675 К, т. е. на ~200 К выше, чем у невулканизированных образцов тех же составов.

С целью изучения возможности подавления кристаллизации гибкого блока были синтезированы образцы БС, в гибкий блок которых вводили фенильные звенья. Известно [8], что введение ~4–5 мол.% фенильных звеньев в ПДМС значительно подавляет кристаллизацию и повышает его  $T_c$ . Калориметрические и термомеханические исследования показали, что введение 4 мол.% фенильных звеньев в гибкий блок повышает его  $T_c$  на ~30 К и приводит к потере способности гибкого блока к кристаллизации, что, вероятно, можно объяснить уменьшением подвижности макромолекул, обусловленным наличием объемных фенильных групп. Интересно также отметить, что введение ~15% фенильных звеньев в гибкий блок оказывает влияние не только на  $T_c$  мягкого, но и на  $T_t$  жесткого блока, понижая ее на ~20 К.

Таким образом, в изученных БС, несмотря на близкую химическую природу составляющих их блоков, наблюдается хорошее фазовое разделение, что обеспечивает широкий рабочий температурный интервал. Для каждого ряда БС существует свой критический состав, начиная с которого становится возможной кристаллизация гибкого блока. Введение от 4 до 14 мол.% фенильных звеньев в ПДМС-блок повышает его  $T_c$  и полностью подавляет кристаллизацию; вулканизация образцов понижает их степень кристалличности и повышает  $T_t$  на ~200 К.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Годовский Ю. К., Дубовик И. И., Папков В. С., Валецкий П. М., Долгоплоск С. Б., Слонимский Г. Л., Виноградова С. В., Коршак В. В. Докл. АН СССР, 1977, т. 232, № 1, с. 105.
2. Годовский Ю. К., Шибанов Ю. Д. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 4, с. 866.
3. Годовский Ю. К. Термофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976, с. 216.
4. Годовский Ю. К., Левин В. Ю., Слонимский Г. Л., Жданов А. А., Андрианов К. А. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 11, с. 2444.
5. Cowie J. M. G., Mc Ewen I. J. Polymer, 1973, № 9, р. 423.
6. Мартиросов В. А., Квачев Ю. П., Литвинов В. М., Макаров Л. И., Слонимский Г. Л., Жданов А. А., Левин В. Ю. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 9, с. 688.
7. Полимерные смеси/Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981, т. 1.
8. Андрианов К. А., Слонимский Г. Л., Левин В. Ю., Годовский Ю. К., Кузнецова И. К., Цванкин Д. Я., Москаленко В. А., Кутейникова Л. И. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 6, с. 1268.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
14.XI.1983: