

МОРФОЛОГИЯ СШИТЫХ
ПОЛИДИМИТИЛФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВЫХ
БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Оболонкова Е. С., Рабкина А. Ю., Завин Б. Г., Гриценко О. Т.,
Слонимский Г. Л., Жданов А. А., Левин В. Ю.

В работе электронно-микроскопическим и рентгенографическим методами исследовали морфологию полидиметилфенилсилесквиоксановых блок-сополимеров.

Шитые пленки получали на основе описанных в работе [1] сополимеров, представляющих собой хорошо растворимые в различных органических растворителях полимеры невысоких ММ ($\sim 2 \cdot 10^4$). 30%-ный раствор блок-сополимера в толуоле отливали на воздухе на целлофановую подложку при 20°. Раствор содержал 5 вес.% γ -аминопропилтриоксисилана в качестве отверждающего агента.

Образцы для электронно-микроскопических исследований готовили раскальванием пленок в жидком азоте с последующей выдержкой при комнатной температуре в течение 24 ч. Электронно-микроскопические фотографии получали методом двухступенчатых реплик. Первый отпечаток получали напесением на поверхность скола раствора ПВС с последующим высушиванием, далее пленку ПВС отделяли и на ее поверхность наносили платино-углеродную реплику, которая отмывалась в кон-

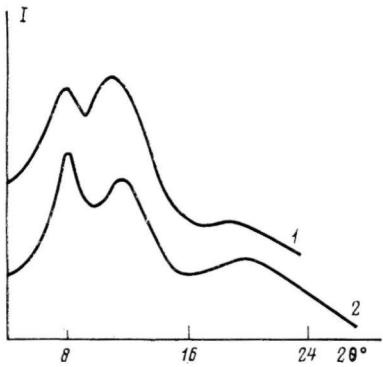


Рис. 1

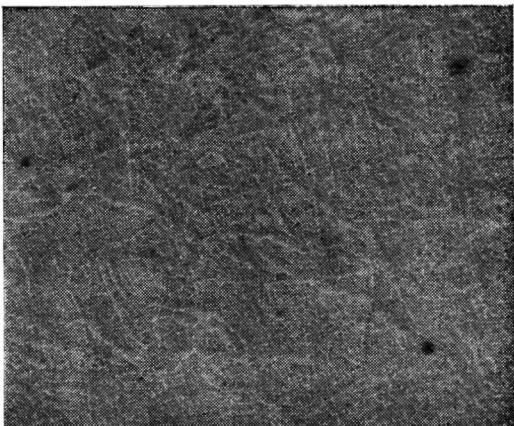


Рис. 2

Рис. 1. Дифрактограммы блок-сополимеров с $n : m = 20 : 5$ (1) и $20 : 10$ (2)

Рис. 2. Морфология шитого блок-сополимера при $n : m = 40 : 20$. $\times 30\,000$

центрированной соляной кислоте при нагревании. Реплики просматривали на микроскопе ЭМВ-100Л.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН-2 при комнатной температуре. Изучали сополимеры с соотношением полидиметил-(ПДМС) и полифенилсилесквиоксановых (ПФСС) блоков: $n : m = 20 : 5, 20 : 10, 40 : 5, 40 : 10, 40 : 20$, где n – число звеньев $(Me)_2SiO$, m – число звеньев $PhSiO_{1.5}$.

Дифрактограммы исследованных блок-сополимеров характеризуются отчетливо выраженным дифракционным максимумом, отвечающим межцепочным расстояниям блоков ПДМС ($d_1 = 7,4 - 7,9 \text{ \AA}$) и ПФСС ($d_1 = 11 - 11,3 \text{ \AA}$). Соотношение интегральных интенсивностей этих максимумов изменяется пропорционально изменению соотношения длин блоков. Типичные дифрактограммы сополимеров с соотношением блоков ПДМС и ПФСС 20:5 и 20:10 приведены на рис. 1. Полученная величина d_1 для блоков ПФСС ($\sim 11 \text{ \AA}$) близка к ранее полученной при рентгенографиче-

ском исследовании ПФСС лестничной структуры [2]. Аналогичные по характеру дифрактограммы характеризуют неспитые сополимеры. При электронно-микроскопическом исследовании последних не удалось зафиксировать характера фазового расслоения несмотря на его отчетливое проявление, выраженное в существовании различных дифракционных максимумов.

Принципиально иная картина наблюдается при электронно-микроскопическом исследовании спитых сополимеров. Типичный электронно-микроскопический снимок, характеризующий морфологию образца при соотношении ПДМС и ПФСС блоков (20 : 10), приведен на рис. 2. Аналогичные картины получены для всех изученных полимеров за исключением сополимера с минимальным количеством блоков ПФСС ($n : m = 40 : 5$).

Из рассмотрения приведенного и аналогичных снимков следует, что надмолекулярная структура изучаемых спитых сополимеров реализуется в виде хаотически ориентированных фибриллярных образований, расположенных на фоне бесструктурной матрицы. Очевидно, что наблюдаемые фибриллярные образования построены из блоков ПФСС, в то время как непрерывная матрица образована блоками ПДМС. Диаметр фибриллярных образований составляет 300–800 Å.

Исходя из характера наблюдаемых фибриллярных образований, а также из полученных рентгенограмм, можно считать, что в процессе получения спитых сополимеров блоки ПФСС, выделяясь в отдельную микрофазу, образуют достаточно упорядоченную структуру.

Однако, если в случае ПФСС лестничного строения, морфология которых напоминает морфологию изучаемых блок-сополимеров, причины такого упорядочивания определялись именно лестничной структурой жесткоцепных молекул [3, 4], причины упорядочивания блоков ПФСС в рассматриваемых сополимерах требуют дальнейшего изучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жданов А. А., Завин Б. Г., Рабкина А. Ю., Левин В. Ю. Докл. АН СССР, 1985, т. 282, № 2, с 328.
2. Андрианов К. А., Слонимский Г. Л., Цванкин Д. Я., Папков В. С., Левин В. Ю., Квачев Ю. П., Ильина М. Н., Макарова Н. Н. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 3, с. 208.
3. Андрианов К. А., Слонимский Г. Л., Левин В. Ю., Папков В. С., Белавцева Е. М., Оболонкова Е. С., Макарова Н. Н., Квачев Ю. П. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 5, с. 395.
4. Андрианов К. А., Слонимский Г. Л., Генин Я. В., Герасимов В. И., Левин В. Ю., Макарова Н. Н., Цванкин Д. Я. Докл. АН СССР, 1969, т. 187, № 6, с. 1285.

Институт элементоорганических соединений
им А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
30.VII.1985

УДК 541(127+64):542.952

МАКРОКИНЕТИКА БЫСТРЫХ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Берлин Ал. Ал., Минскер К. С., Прочухан Ю. А.,
Карпасас М. М., Ениколопян Н. С.

Теория свободно-радикальных и ионных процессов полимеризации, протекающих в кинетическом режиме, достаточно хорошо разработана. Однако имеются реакции, например катионная жидкофазная полимеризация изобутилена, стирола, простых виниловых эфиров, анионная полимеризация виниловых мономеров и т. п., которые протекают с исключи-