

УДК 541.64:547.1'128:532.77

Л. З. Роговина, М. И. Бузин, Н. Г. Василенко, Л. М. Тартаковская,  
В. Г. Васильев, А. А. Жданов, Г. Л. Слонимский

## ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ ПОЛИ(ДИФЕНИЛ)(ФЕНИЛТОЛИЛ)СИЛОКСАНОВ

Исследован процесс гелеобразования поли(дифенил)(фенил-*n*-толил)-силооксана и поли(дифенил)(фенил-*m*-толил)силооксана в *o*-ксилоле. Бинарные фазовые диаграммы этих систем характеризуются сочетанием аморфного и кристаллического расслоения, причем их неизменность достигается после нескольких циклов нагревания – охлаждения, что указывает на изменение структуры макромолекул в растворе. Сопоставление времени индукционного периода гелеобразования, температуры плавления, гистерезиса температур плавления и гелеобразования, энталпии разрушения узлов геля, модуля упругости и энергии активации вязкого течения в гелях полимеров указывает на более совершенную упаковку кристаллитов в случае поли(дифенил)(фенил-*n*-толил)силооксана.

Силюксановые полимеры обладают во многих отношениях уникальными свойствами, которые зависят от строения цепи и природы органических радикалов у атома кремния. Так, в ряду линейных полидиорганосилюксанов ПДМС является самым гибкоцепным полимером, характеризующимся наиболее низкой температурой стеклования, а полидифенилисилюксан – это термостойкий, высококристаллический полимер [1] с высокой температурой плавления (выше 500°) [2], обладающий высокой термоокислительной и радиационной стабильностью. Однако именно высококристаллическость приводит к плохой растворимости последнего, что затрудняет его переработку в изделия и изучение свойств данного полимера. Замена части фенильных заместителей в полидифенилисилюксане на толильные позволила получить полимеры с хорошей растворимостью при низких температурах и способностью образовывать ориентированные пленки [3]. При этом синтезированные полимеры сохраняют кристаллическую структуру. Увеличение числа толильных заместителей до определенного предела снижает способность полимеров к кристаллизации. При соотношении фенильных и толильных заместителей в исходных мономерах (циклотрисилюксанах) 5 : 1 образуются легокристаллизующиеся полимеры и их кристаллизация начинается уже в растворе, приводя к гелеобразованию.

Термообратимое гелеобразование как аморфных, так и кристаллических полимеров в последнее время обращает на себя все большее внимание исследователей [4–9]. В случае кристаллизующихся полимеров, например, изотактического ПС или поли-4-метил-пентена-1, способность к гелеобразованию в определенных растворителях связывают со специфическим характером кристаллизации: при образовании складчатых кристаллов они выпадают из раствора, образуя суспензию, гелеобразование же происходит при протекании мицеллярной кристаллизации, когда в макромолекуле имеются более и менее упорядоченные участки.

Для некоторых полимеров реализуется лишь одна конформация макромолекул и один тип кристаллизации. Это относится, например, к ПВС [10] и к ПАН [11], для которых давно получены и исследуются кристаллизующиеся гели, образующиеся вследствие кристаллического типа фазового расслоения в растворах [12]. В последнее время показано, что для ряда полимеров возможна кристаллизация по различным механизмам, которые определяются как природой растворителя, так и условиями кристаллизации.

ции — температурой и скоростью охлаждения. Для образования малых зародышей, обеспечивающих рост мицеллярных кристаллов, требуется большое переохлаждение. Например, согласно работе [9], кристаллизация ПВХ через гелеобразование протекает при низких температурах (ниже  $\theta$ -температуры), либо при перемешивании. Способ кристаллизации через гелеобразование нашел, в частности, важное практическое применение для получения высокомолекулярных волокон из сверхвысокомолекулярных полиолефинов [13–15].

В некоторых полимерах, к которым относятся изотактический ПС и поли-4-метил-пентен-1, обнаружены не только изменения размера и формы кристаллитов при гелеобразовании, но и различные типы кристаллических структур (спиралей) в определенных растворителях, которые в отсутствие растворителя не образуются. Одной из вероятных причин такой кристаллизации является изменение свободной энергии образования кристаллов при изменении среды, т. е. природы растворителя. В частности, в работе [8] возникновение спирали  $C_{12}$  в изотактическом ПС в ароматических растворителях [16] вместо обычной спирали  $C_3$  трактуется как образование сольватных кристаллов. Однако в других полимерах, например, в полиолефинах, специфические конформации не обнаружены. В соответствии с работой [17], гелеобразованию, т. е. образованию менее совершенных кристаллитов, способствует любое нарушение регулярности строения макромолекул, крайним случаем которого является сополимеризация.

Во всех рассмотренных случаях управление гелеобразованием является способом регулирования возникающей в таких условиях кристаллической структуры. Поэтому расширение круга полимеров, в которых возможна кристаллизация через гелеобразование, представляет как научный, так и практический интерес.

Цель настоящей работы — изучение особенностей гелеобразования поли(дифенил)(фенилтолил)силоксанов и установление роли *n*- или *m*-толильного заместителя в макромолекуле в протекании этого процесса.

Объектами исследования служили поли(дифенил)(фенил-*n*-толил)силоксан (I) и поли(дифенил)(фенил-*m*-толил)силоксан (II), полученные анионной полимеризацией 2,2,4,4,6-пентафенил-6-*n*-толил- и 2,2,4,4,6-пентафенил-6-*m*-толилциклотрисилоксана соответственно, с дезактивацией активных центров введением триметилхлорсилана [3]. Для связывания выделяющейся соляной кислоты к 10%-ному раствору полимера в толуоле добавляли пиридин. Раствор промывали в делительной воронке дистиллированной водой до нейтральной реакции по универсальному индикатору. Раствор полимера в толуоле разбавляли до 5%-ной концентрации, осаждали в трехкратный избыток этанола и сушили в вакууме при 60° до постоянного веса. Исследуемые полимеры характеризовались удельной вязкостью в хлороформе: 2,58 и 2,15 для полимера I и 2,74 для полимера II. Такая удельная вязкость при сопоставлении с данными, полученными для других силоксановых полимеров, соответствует  $M \sim 10^6$ . Процесс гелеобразования изучали в ортоксиоле, хотя в толуоле гели образуются, начиная с еще более низкой концентрации полимера, но исследования их были затруднены низкой упругостью пара толуола. Во всех случаях гели получали в запаянных ампулах.

Построение фазовых диаграмм осуществляли методом Алексеева по точкам помутнения [18]. Температуры плавления гелей определяли методом падения шарика, помещенного под поверхностью геля. Нагревание проводили ступенчато со скоростью 2 град/ч. В отдельном случае температура плавления геля была определена методом ДСК. Тепловые эффекты плавления и кристаллизации сухих пленок были также измерены методом ДСК на сканирующем калориметре ДСМ-1 со скоростью нагревания 8 град/мин. Модуль упругости и ползучесть гелей измеряли методом пенетрации шариковым индентором ( $R=2$  мм) на модифицированных весах Каргина – Соголовой [19]. Модуль упругости определялся при таких значениях приложенной силы  $F$ , при которых ползучесть отсутствует. При расчете вязкости из данных по ползучести гелей принимали величину постоянно действующего давления в центре площадки контакта  $P=3F/2\pi r^2$ , где  $r$  – радиус контактного круга. Температурную зависимость вязкости растворов полимеров, а также кинетику гелеобразования спомали на вискозиметре постоянных напряжений ВПН-1 [20].

Для определения температурно-концентрационной области существования гелей строили бинарные фазовые диаграммы систем полимер – растворитель. Из рис. 1 видно, что для обоих полимеров характерно сочетание аморфного и кристаллического расслоения, которым соответствуют бинодаль (А) и кривая ликвидуса (Б) [12]. При этом для образца I оба процесса сдвигнуты в область значительно более низких концентраций полимера. Аналогичный характер имеют и описанные в литературе фазовые диаграммы упомянутых выше гелеобразующих полимеров.

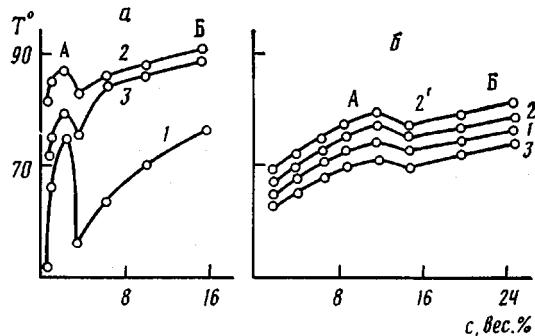


Рис. 1. Бинарные фазовые диаграммы и концентрационная зависимость температуры плавления гелей I (а) и II (б) в *o*-ксилоле. 1 – кривая помутнения; 2, 2' – кривые просветления после первого (2') и второго (2'') циклов нагревание – охлаждение; 3 – концентрационная зависимость температуры плавления гелей. Пояснения в тексте

Следует отметить, что окончательное равновесие в системе устанавливается не сразу. Проведение циклов помутнение – просветление при изменении температуры для исследуемых полимеров показало, что фазовые диаграммы при повторных циклах смещаются в область более низких температур, и лишь после двух циклов для полимера I и четырех–пяти циклов для полимера II наступает полная обратимость. Это указывает на перестройку макромолекул в среде растворителя.

Гелеобразование происходит как в области жидкостного, так и в области кристаллического расслоения, но существенно ниже фазовой границы, и является длительным процессом. Из кинетических кривых гелеобразования, приведенных на рис. 2, видно, что индукционный период гелеобразования образца I возрастает с повышением температуры. Гелеобразование образца II происходит с измеримой скоростью только при 25° и значительно более медленно, чем образца I (рис. 2, кривая 4).

Для обоих образцов характерен гистерезис температур плавления и кристаллизации, причем для образца I температура исчезновения кристаллической фазы практически совпадает с температурой плавления геля, определенной по методу падения шарика, а для образца II плавление геля происходит при сохранении кристалличности полимера.

Более высокие температуры и более низкие концентрации кристаллизации при гелеобразовании образца I, а также более быстрое протекание этого процесса в нем по сравнению с образцом II указывают на большую способность его к кристаллизации, обусловленную, очевидно, возможностью более совершенной упаковки макромолекул, содержащих *n*-толильную группировку. Для такой системы характерен и больший гистерезис температур кристаллизации и плавления. Это подтверждается и изучением кристаллической структуры полимеров, полученных из гелеобразующих и негелеобразующих растворителей [21].

Следует отметить, что образующиеся при различных концентрациях гели сохраняют эту концентрацию при помещении их в избыток растворителя, не обнаруживая стремления «добухнуть» до соответствующего равновесного состояния. В случае сеток, образованных за счет химических связок, неспособность «добраться» в избыток растворителя присуща только сильно сплошным системам. Наблюдаемая аналогия в исследуемых гелях с физическими узлами может свидетельствовать о весьма большом количестве узлов, образующихся в исследуемых системах даже при высоком разбавлении.

Представляло интерес количественно оценить прочность структуры образующихся гелей, которая, очевидно, должна быть следствием степени совершенства кристаллов, лежащих в узлах сетки геля. Эту структуру принято характеризовать величиной энталпии плавления  $\Delta H_{\text{пп}}$  (т. е. разрушения сетки геля), определенной из концентрационной зависимости температуры плавления по уравнению Ферри – Элдриджа [22], а также на основании изучения вязкоупругих свойств гелей. На рис. 3 приведены

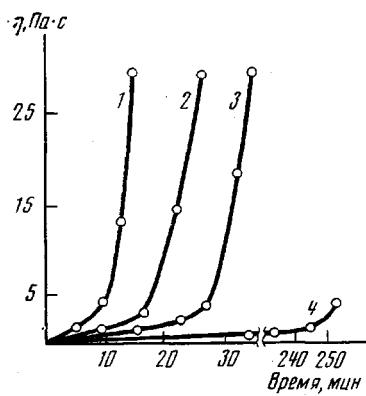


Рис. 2

Рис. 2. Кинетика гелеобразования 10%-х растворов I (1–3) и II (4) в о-ксилоле при 25 (1, 4), 40 (2) и 50° (3)

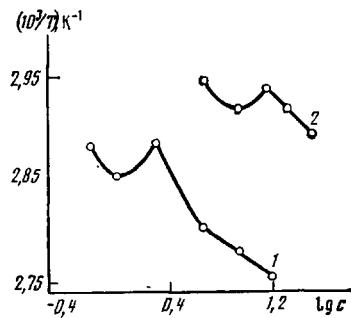


Рис. 3

Рис. 3. Концентрационная зависимость температуры плавления гелей I (1) и II (2) в о-ксилоле в координатах уравнения Ферри – Элдриджа

трафики в координатах уравнения Ферри – Элдриджа  $\lg c = \text{const} - \Delta H_{\text{пл}} / 2,303RT$  для исследованных систем. Температуры плавления гелей определены методом падения шарика, причем, на примере 10%-ного геля полимера I было найдено, что она точно соответствует температуре плавления, измеренной методом ДСК (85°).

Значения  $\Delta H_{\text{пл}}$ , рассчитанные по тангенсу наклона линейных участков, соответствующих области кристаллического расслоения на фазовой диаграмме, составляют 215 и 157 кДж/моль для образцов I и II соответственно.

Столь высокие значения энталпии распада узлов сетки гелей были обнаружены ранее в гелях желатины, пектина,  $\alpha$ -карагена, характеризующихся наличием спиральных участков макромолекул в узлах сетки [23, 24], а также для гелей поли-4-метил-пентена-1 [7, 8], кристаллизация которых в растворе также приводит к образованию спиральной конформации. В кристаллических гелях ПВХ [25], в аморфных гелях атактического ПС [26], а также в гелях названных выше биополимеров в отсутствие спиральной конформации  $\Delta H_{\text{пл}}$  значительно ниже и составляет десятки кДж/моль.

Высокие значения  $\Delta H_{\text{пл}}$  в кристаллических гелях поли(дифенил)(фенилтолил)силоксанов являются, очевидно, результатом сильного межмолекулярного взаимодействия, обусловленного фенильными и толильными группами, которое существенно возрастает при переходе от *m*-к *n*-толильным заместителям.

Рассмотрим результаты измерения вязкоупругих свойств гелей, а именно модуля упругости и вязкости, рассчитанной из данных по ползучести, как это принято при исследовании гелей [23, 24].

Измерения, проводившиеся на гелях 10%-ной концентрации в интервале 25–70°, показали, что процесс повторных циклов кристаллизации – плавление (изображенный на фазовой диаграмме) приводит к возрастанию жесткости геля. В частности, из табл. 1 видно резкое возрастание модуля упругости образца II после пятого цикла и образца I после второго цикла, что соответствует и увеличению  $\Delta H_{\text{пл}}$  сухих пленок, полученных из гелей, измеренных методом ДСК<sup>1</sup>, представленных в той же таблице. Аналогичная зависимость была обнаружена в гелях поли-4-метил-пентена-1, где она связывалась с разрушением конформации, возникающей в ходе синтеза, и образованием конформации, наиболее благоприятной для гелеобразования [8]. Исходя из сказанного, для реологических испытаний использовали образцы, полученные после двух циклов для полимера I и

<sup>1</sup> Измерения проведены И. И. Дубовик, которой авторы выражают благодарность.

Таблица 1

**Влияние числа циклов плавления – кристаллизации на свойства 10%-ных гелей I и II в о-ксилоле и полученных из них сухих пленок**

Полимер	Количество циклов	Температура плавления геля, °С	Модуль упругости геля $C \cdot 10^{-4}$ , Па	Теплота плавления сухих пленок $Q_{пл}$ , Дж/г
I	1	79	0,1	4,62
	2	85	28	8,41
II	2	68	1,2	—
	5	75	10,6	6,72

Таблица 2

**Энталпии активации вязкого течения  $\Delta H_{вт}$  гелей I и II и растворов**

Система	Область температур $T^{\circ}$	$\Delta H_{вт}$ , кДж/моль
10%-ный гель I в о-ксилоле	25–40	57,8
	50–70	46,1
10%-ный гель II в о-ксилоле	25–30	72,3
	40–60	45,2
10%-ный раствор I в о-ксилоле	80–110	13,25
	110–120	22,16
10%-ный раствор II в о-ксилоле	70–100	11,4
	100–120	17,8
10%-ный раствор I в тетрахлорэтане	25–74	12,47
	74–120	16,93

четырех–пяти циклов для полимера II, когда устанавливается практически неизменная во времени структура.

Величины модуля упругости гелей эквивалентны величинам, характерным для эквивалентных гелей желатины [23].

Исследование процесса ползучести гелей в интервале 25–70° и последующего упругого последействия показало, что, как и для большинства кристаллических гелей, для испытуемых образцов характерно незначительное развитие высокоэластической деформации. Но в интервале 45–55° для полимера I и 35–45° для образца II происходит увеличение деформации образцов. В этом же интервале температур, как видно из рис. 4 и 5, возрастают модуль упругости и вязкость гелей, которые во всем остальном температурном диапазоне уменьшаются с увеличением температуры. Природа этого интересного явления, несомненно связанного со структурными превращениями геля, требует дополнительных исследований.

Естественно, что и энталпии активации вязкого течения гелей  $\Delta H_{вт}$ , определенные из температурной зависимости вязкости и приведенные в табл. 2, также имеют различные значения в температурных интервалах до и после этого перехода. Величины  $\Delta H_{вт}$  существенно меньше, чем  $\Delta H_{пл}$  гелей, что характерно и для ранее изученных гелей биополимеров [24]. Это связано с тем, что  $\Delta H_{вт}$  характеризует разрушение большей части, но не всех узлов сетки, происходящее под действием напряжения ниже температуры плавления, а  $\Delta H_{пл}$  характеризует разрушение наиболее прочных узлов. Их различие указывает на неоднородность узлов в сетке геля.

Энталпии активации вязкого течения этих же систем, определенные после плавления геля, т. е. в состоянии прозрачного раствора, имеют, как видно из табл. 2, значительно более низкие величины, отличающиеся в двух исследуемых интервалах температур. Интересно отметить, что температурная зависимость вязкости полимера I в негелеобразующем растворителе – тетрахлорэтане также характеризуется изменением наклона. Из

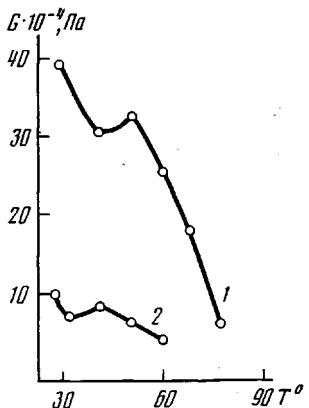


Рис. 4. Температурная зависимость модуля упругости 10%-ных гелей I (1) и II (2) в о-ксилоле

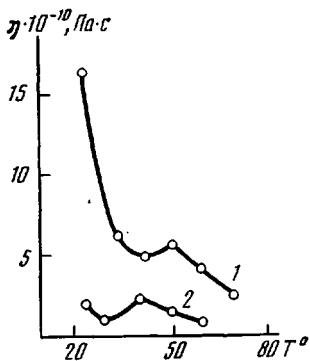


Рис. 5. Температурная зависимость вязкости 10%-ных гелей I (1) и II (2) в о-ксилоле

табл. 2 следует, что  $\Delta H_{\text{вт}}$  растворов как в гелеобразующем о-ксилоле, так и в негелеобразующем тетрахлорэтане близки по абсолютной величине, причем, с повышением температуры  $\Delta H_{\text{вт}}$  растворов возрастает в отличие от гелей, где она при этом убывает. Изменение энталпии активации как в гелях, так и в растворах, может быть указанием на изменение упаковки макромолекул при изменении температуры.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что процесс гелеобразования — кристаллизации может протекать, начиная с весьма низких концентраций полимера (0,1—1%). Термообратимые силиксановые гели ранее не были известны. Значительное различие параметров гелеобразования и свойств гелей в зависимости от положения метильной группы в боковом толильном заместителе (меньший индукционный период гелеобразования, более высокая температура плавления и модуль упругости гелей), а также энталпия разрушения узлов сетки для полимера с *n*-толильным заместителем свидетельствуют о большем совершенстве упаковки макромолекул при паразамещении и показывают, к каким существенным изменениям в свойствах может приводить столь малое изменение в химическом строении макромолекулы.

Рост модуля упругости и температуры плавления гелей, теплоты плавления сухих пленок, полученных из них, с изменением числа циклов нагревание — охлаждение, а также возрастание модуля упругости и вязкости гелей в определенных интервалах температур указывают на структурную перестройку, происходящую в состоянии геля. Однако, как было показано в работе [21], кристаллическая структура данных полимеров не зависит от того, из какого растворителя (гелеобразующего или негелеобразующего) они были получены. Кроме того, кристалличность данных полимеров, оцененная по теплотам плавления, больше для полимера, полученного непосредственно в синтезе ( $Q_{\text{пл}}=21,8$  Дж/г), чем полученного из состояния геля ( $Q_{\text{пл}}=8,41$  Дж/г).

Следует учитывать, что даже одинаковая степень кристалличности, а также тождественность решеток кристаллитов, еще не означают тождество структуры и комплекса свойств полимера, поскольку кристаллы могут различаться по размерам и форме. Поэтому рассмотренные два типа полимеров, полученные в разных условиях, тем более с разной степенью кристалличности, могут быть существенно разными по их кристаллической структуре. Кристаллическая структура, возникшая в состоянии геля, может не сохраняться при удалении растворителя, и для уточнения данной структуры необходимо проводить соответствующие исследования непосредственно в среде растворителя.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bostik E. E.* // Polymer Preprints. 1969. V. 10. № 2. P. 877.
2. *Ibemesi J., Gvozdic N., Keumin M., Lynch M. J., Meier D. J.* // Polymer Preprints. 1985. V. 26. № 2. P. 18.
3. *Жданов А. А., Тартаковская Л. М., Копылов В. М., Василенко Н. Г.* // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 10. С. 2090.
4. *Gilormo M., Keller A., Miyasaka K., Overbergh N.* // J. Polymer Sci. A-2. 1976. V. 14. № 1. P. 39.
5. *Guenet J. M., Letz B., Wittmann J. C.* // Macromolecules. 1985. V. 18. № 2. P. 420.
6. *Tan H. M., Moet A., Hiltner A., Baer E.* // Macromolecules. 1983. V. 16. № 1. P. 28.
7. *Charlet G., Phuong-Nguyen H., Delmas G.* // Macromolecules. 1984. V. 17. № 6. P. 1200.
8. *Tanigani T., Suzuki H., Jamaura K., Matsuzana S.* // Macromolecules. 1985. V. 18. № 12. P. 2595.
9. *Guerero S. H., Keller A.* // J. Macromolec. Sci. B. 1981. V. 20. № 2. P. 167.
10. *Панков С. П., Ефимова С. Г., Михайлов М. В., Быркова Л. Ф.* // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 1. С. 69.
11. *Bisschops A. H.* // J. Polymer Sci. 1955 V. 17. № 3. P. 167.
12. *Панков С. П.* // Равновесие фаз в системе полимер – растворитель. М., 1981. 272 с.
13. *Smith P., Lemstra P. J.* // J. Mater. Sci. 1980. V. 15. P. 505.
14. *Matsuo M., Sawatari G., Iida M., Joneda M.* // Polymer J. 1985. V. 17. № 11. P. 1197.
15. *Matsuo M., Sawatari G.* // Macromolecules. 1986. V. 19. № 7. P. 2028.
16. *Sandararajan P. R., Tyrer N. J., Bluhm T. L.* // Macromolecules. 1982. V. 15. № 2. P. 286.
17. *Mandelkern L., Edwards C. O., Domszy R. C., Davidson M. W.* // Microdomains in Polymer Solutions. N. Y., 1985. P. 121.
18. *Тагер А. А.* // Физикохимия полимеров. М., 1978. 544 с.
19. *Роговина Л. З., Васильев В. Г., Слонимский Г. Л.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 254.
20. *Васильев В. Г., Козлов О. А., Константинов А. А., Роговина Л. З., Крашенинников К. С., Слонимский Г. Л.* // Коллоид. журн. 1977. Т. 39. № 5. С. 938.
21. *Babchinitser T. M., Kazaryan L. G., Tartakovskay L. M., Vasilenko N. G., Zdanov A. A., Korshak V. V.* // Polymer. 1985. V. 26. № 9. P. 1527.
22. *Eldridge J. E., Ferry J. D.* // J. Phys. Chem. 1954. V. 58. № 5. P. 992.
23. *Роговина Л. З., Слонимский Г. Л.* // Успехи химии. 1974. Т. 43. № 6. С. 1102.
24. *Braudo E. E., Plashina J. G., Tolstoguzov V. B.* // Carbohydrate Polymer. 1984. № 4. P. 23.
25. *Harrison M. A., Morgan P. H., Park G. S.* // Europ. Polymer J. 1972. V. 8. № 12. P. 1361.
26. *Tan H. M., Chang B. H., Baer E., Hiltner A.* // Europ. Polymer J. 1983. V. 19. № 10. P. 1021.

Институт элементоорганических соединений АН СССР  
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию  
21.03.88

**L. Z. Rogovina, M. I. Buzin, N. G. Vasilenko, L. M. Tartakovskaya,  
V. G. Vasil'ev, A. A. Zhdanov, G. L. Slonimskii**

### GELATION IN SOLUTIONS OF POLY(DIPHENYL)(PHENYL-TOLYL) SILOXANES

#### S u m m a r y

Gelation of poly(diphenyl)(phenyl-*p*-tolyl)siloxane and poly(diphenyl)(phenyl-*m*-tolyl)siloxane in *o*-xylene has been studied. Binary phase diagrams of these systems are characterized by the combination of amorphous and crystalline phase separation, their stability is attained after several heating-cooling cycles pointing out the change of the structure of macromolecules in solution. A comparison of induction time of gelation, melting temperature, hysteresis of melting and gelation temperatures, enthalpy of cross-links fracture, modulus of elasticity and activation energy of viscous flow in polymer gels points out the better crystallites packing for poly(diphenyl)(phenyl-*p*-tolyl)siloxane.