

УДК 541.64:539.2

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
ПОЛИДИМЕТИЛФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВЫХ
БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ**

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

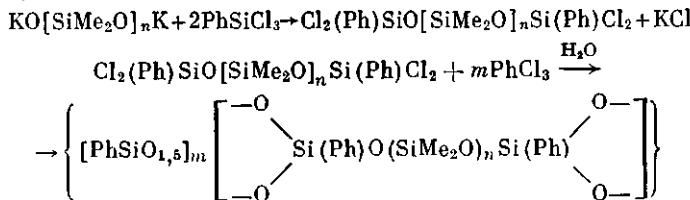
С помощью ряда механических, диэлектрического, рентгенографического, электронно-микроскопического и других методов были исследованы особенности свойств и структуры спицовых по жесткой фазе блок-сополимеров на основе ПДМС и полифенилсилесквиоксана. Свойства таких блок-сополимеров зависят от соотношения ММ гибкого и жесткого блоков. Обсуждены механические свойства, механизм деформации и характер изменения механических свойств спицовых блок-сополимеров при термообработке.

Ценные свойства кремнийорганических блок-сополимеров, в которых гибкие и жесткие блоки образованы различными по строению силоксановыми цепями, привлекают особое внимание. В настоящее время наиболее интересным представителем таких блок-сополимеров является полидиметилфенилсилесквиоксан, содержащий чередующиеся гибкие ПДМС и жесткие полифенилсилесквиоксановые (ПФССО) блоки [1].

Наиболее распространенные поликонденсационные методы получения силоксановых блок-сополимеров рассматриваемого типа заключаются в проведении гетерофункциональной поликонденсации полифункциональных олигофенилсилесквиоксанов (жесткий блок) с гифункциональными олигоорганосилоксанами (гибкий блок) [2, 3]. Однако использование олигомерных заготовок, плохо совместимых друг с другом, а также высокая склонность к гелеобразованию реакционных систем вынуждают проводить синтез блок-сополимеров в условиях значительного разбавления. Неоднородность распределения используемых блоков по ММ и по типу функциональности также затрудняют получение блок-сополимеров с воспроизводимыми структурой и свойствами. Наконец, высокая чувствительность силоксановых цепей к перегруппировкам в растворах под действием кислот и оснований также накладывает серьезные ограничения на применимость указанных методов для получения блок-сополимеров с воспроизводимыми свойствами.

По этим причинам в настоящей работе использован иной принцип получения блок-сополимеров, состоящий в том, что формирование жестких ПФССО-блоков производили непосредственно в процессе образования сополимеров [4, 5].

Синтез осуществлялся по следующей схеме:



В отличие от обычных методов получения блок-сополимеров такого типа ни в одном из случаев (независимо от соотношения компонентов) не наблюдали геле-

Характеристики исследованных блок-сополимеров

| ПДМС | ПФССО | [η] (25°), дл/г | \bar{M}_n , осмометрия | —OH, % (ЯМР ^{29}Si) |
|------|-------|-----------------|--------------------------|--------------------------------|
| n | m | | | |
| 20 | 5 | 0,20 | 8750 | 1,11 |
| | 10 | 0,18 | 5260 | 2,30 |
| | 20 | 0,28 | 7530 | 4,10 |
| | 40 | 0,21 | 6370 | 5,01 |
| | 140 | 0,26 | 20 300 | 3,50 |
| 40 | 5 | 0,31 | 11 720 | 0,78 |
| | 10 | 0,29 | 15 740 | 0,96 |
| | 20 | 0,27 | 10 680 | 1,98 |
| | 40 | 0,26 | 8150 | 3,11 |
| | 160 | — | 23 500 | — |
| 80 | 80 | 0,21 | 16 150 | — |

образования. С помощью этого способа синтезировали блок-сополимеры с m от 5 до 160 и n от 10 до 160. Некоторые характеристики исследованных в настоящей работе блок-сополимеров приведены в таблице.

Полученные блок-сополимеры при всех исследованных соотношениях гибких и жестких блоков представляют собой двухфазные системы, типичные для блок-сополимеров с несовместимыми блоками [6]. Двухфазное строение этих сополимеров однозначно доказывается с помощью различных методов.

Данные термомеханического исследования, полученные на автоматической установке УИП-1-70М, свидетельствуют о наличии двух температур стеклования T_c , отвечающих стеклованию фаз, образованных блоками ПДМС и ПФССО соответственно. Величина T_c ПДМС-фазы остается в первом приближении неизменной и составляет 148 К. На самом деле положение температурной области α -релаксации ПДМС-фазы заметно зависит от соотношения $n:m$, и в ряде случаев наблюдается смещение T_c ПДМС-фазы в область низких температур. Подробное исследование указанного явления проведено в работе [7]. Значение T_c ПФССО-фазы повышается при увеличении m (рис. 1). Термомеханические кривые всех исследованных образцов при повышении температуры в условиях постоянного нагружения характеризуются помимо областей повышения деформации, отвечающих расстекловыванию ПДМС-и ПФССО-фаз, повышением деформации в области 223–233 К, что соответствует плавлению кристаллизующейся при охлаждении ПДМС-фазы. Кристаллизация ПДМС-фазы при низких температурах подтверждается рентгенографическими данными. После расстекловывания жесткой микрофазы образец переходил в вязко-текущее состояние, и соответственно деформация при нагружении составляла 100%.

Дифрактограммы блок-сополимеров, полученные на приборе ДРОН-1, характеризуются наличием трех дифракционных максимумов. На рис. 2 в качестве примера представлены дифрактограммы блок-сополимера с $n:m=20:10$. Здесь же для сравнения приведены дифрактограммы гомо-ПДМС и гомо-ПФССО. Первый дифракционный максимум в блок-сополимере наблюдается при $2\theta=7,5^\circ$ ($d_1=12,3 \text{ \AA}$), второй — при $2\theta=11,5^\circ$ ($d_2=7,7 \text{ \AA}$) и третий — при $2\theta=19,5^\circ$ ($d_3=4,5 \text{ \AA}$). Дифрактограмма гомо-ПДМС также характеризуется двумя максимумами: при $2\theta=12^\circ$ ($d_1=7,35 \text{ \AA}$) и $2\theta=19,5^\circ$ ($d_2=4,5 \text{ \AA}$). Из сопоставления приведенных данных очевидно, что первый дифракционный максимум в изучаемых блок-сополимерах отвечает рассеянию от фазы, образованной жесткими ПФССО-фрагментами, второй — рассеянию от фазы, образованной гибкими ПДМС-фрагментами. Третий дифракционный максимум в блок-сополимерах представляет собой сумму вторых максимумов, наблюдаемых на дифрактограммах ПДМС и ПФССО. Соотношение интенсивностей первого и второго максимумов в блок-сополимерах пропорционально соотношению гибкого и жесткого фрагментов в цепи. Величина межцепного расстояния в ПДМС-фазе d_1 во всех исследованных блок-сополимерах несколько выше этой величины в гомо-ПДМС; этот факт обсужден в работе [7]. Межцепное расстояние в ПФССО-фазе d_1 повышается по мере увеличения значения m , что, по-видимому, свидетельствует об ухудшении упаковки в ПФССО-фазе при увеличении длины жесткого блока.

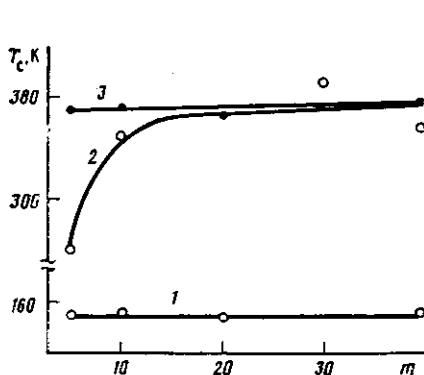


Рис. 1. Зависимость T_c ПДМС-фазы (1) и ПФССО-фазы в несшитых (2) и сшитых блок-сополимерах (3) от величины m при $n=20$

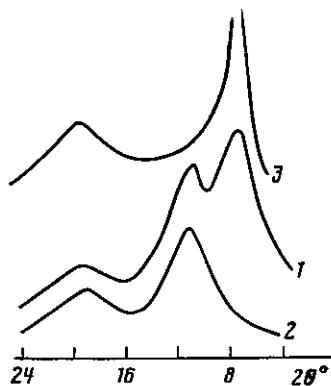


Рис. 2. Дифрактограммы блок-сополимера ($n : m = 20 : 10$) (1), гомо-ПДМС (2) и гомо-ПФССО (3)

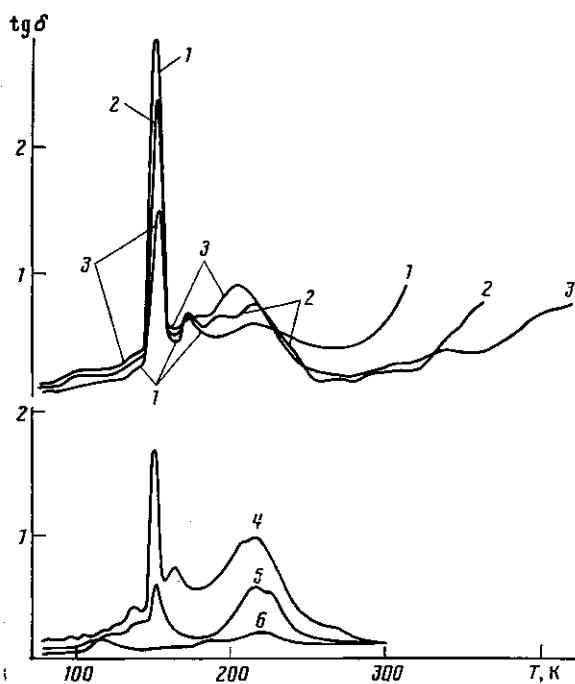


Рис. 3. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta \cdot 10^2$ блок-сополимеров с соотношением $n : m = 20 : 5$ (1), $20 : 10$ (2), $20 : 20$ (3), $80 : 80$ (4), $40 : 160$ (5) и $20 : 140$ (6)

С помощью диэлектрического метода была изучена молекулярная подвижность в блок-сополимерах при различном соотношении $n:m$. Все измерения, за исключением специально оговоренных, проводили по обычной методике [8] на частоте 1 кГц при резком охлаждении в жидком азоте и последующем нагревании со скоростью 1 град/мин.

На рис. 3 приведены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ некоторых блок-сополимеров с различным соотношением блоков. Релаксационные переходы, наблюдаемые ниже T_c обсуждены ранее в терминах β - и β' -релаксации [9]. Отметим лишь, что эти переходы наблюдаются для всех изученных блок-сополимеров, а для блок-сополимеров с преобладанием жесткого блока происходит практически полное вырождение α -релаксации ПДМС-фазы в β -релаксацию (~110 К, например, для блок-сополимера с $n : m = 20 : 140$). Основной релаксационный максимум на приведенных зависимостях отвечает стеклованию ПДМС-фазы при ~148 К. Для образцов, кристаллизую-

щихся в условиях быстрого охлаждения, наблюдается максимум в области 173 К, отвечающий кристаллизации ПДМС-фазы из стеклообразного состояния. Интенсивность этого максимума уменьшается при снижении скорости охлаждения, и он полностью вырождается при предварительной выдержке образцов при 193 К.

Для всех изученных блок-сополимеров наблюдается отчетливо выраженный релаксационный максимум $\text{tg } \delta$ в области 203—213 К, интенсивность которого максимальна при сопоставимых значениях n и m . Этот максимум, по-видимому, обусловлен размораживанием сегментальной подвижности в переходном слое, в котором подвижность участков цепей ПДМС, химически связанных с жестким блоком, ограничена. Температурная область проявления этого максимума сопоставима с температурами, при которых наблюдалось размораживание сегментальной подвижности ПДМС-цепей в переходном слое в кремнийорганических каучуках, наполненных аэросилом [10]; интенсивность данного максимума в отличие от максимума, обусловленного кристаллизацией, не зависит от термической предыстории образцов, т. е. от фазового состояния ПДМС-фазы в условиях эксперимента. Отметим, если в случае наполненных кремнийорганических каучуков выявление с помощью диэлектрического метода размораживания сегментальной подвижности в переходном слое требует специальной методики (введение в переходный слой дипольной метки [10]), то в случае блок-сополимеров указанный максимум проявляется при обычной методике исследования, т. е. непосредственно при регистрации собственной подвижности цепей. Это объясняется, по-видимому, наличием в переходном слое фрагментов ПФССО-блоков, содержащих OH-группы. Как видно из приведенных данных, в области температур, отвечающей стеклованию ПФССО-фазы, наблюдается резкое возрастание $\text{tg } \delta$.

Таким образом, основные полученные закономерности типичны для блок-сополимеров, образованных несовместимыми блоками. Как следует из таблицы, изученные сополимеры содержат некоторое количество групп Si—OH. Наличие таких групп в блок-сополимерах свидетельствует о незавершенности поликонденсационных процессов, происходящих при образовании жестких ПФССО-блоков, что может быть вызвано их недостаточной доступностью в реакциях межмолекулярной конденсации.

Существующие ограничения роста макромолекул сказываются не только на ММ образующихся блок-сополимеров (таблица), но также и на механических свойствах сополимеров, поскольку наличие «дефектных» звеньев в жестких полициклических блоках ПФССО приводит к некоторому увеличению их подвижности и недостаточной механической прочности по сравнению с ПФССО лестничного строения [11]. В связи с этим мы рассмотрели свойства синтезированных блок-сополимеров при модификации их по жестким ПФССО-блокам с помощью низкомолекулярных спивающих агентов, в качестве которых использовали трифункциональные алкилтриэтооксисилианы, например, γ -аминопропилтриэтооксисилиан.

Отверженные по жестким блокам образцы получали на основе описанных выше блок-сополимеров из растворов в различных растворителях при 293 К методом полива на целлофановую подложку при использовании избытка (5 вес. %) спивающего агента. Все полученные таким образом образцы спищих блок-сополимеров также характеризуются двухфазной структурой. Однако наблюдаются определенные отличия от исходных неспищих блок-сополимеров. Если в случае исходных блок-сополимеров, как это видно из данных, приведенных на рис. 1 и 3, T_c ПФССО-фазы повышается при увеличении m , для отверженных блок-сополимеров T_c этой фазы практически не зависит от m и составляет ~ 293 К (рис. 1). Это объясняется участием остаточных групп Si—OH жестких блоков ПФССО в образовании единой пространственной сетки спищего полимера (т. е. уменьшением количества дефектных звеньев в жестких блоках), и кроме того тем, что спивание жесткой фазы в какой-то мере аналогично влиянию на T_c увеличения длины жесткого блока в ПФССО-фазе неспищих блок-сополимеров. Величина T_c ПДМС-фазы при спивании ПФССО практически не изменяется.

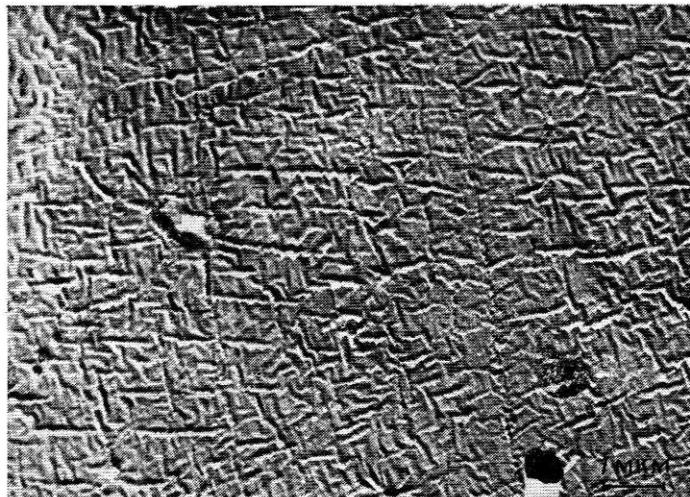


Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок блок-сополимера с $n : m = 20 : 10$

Как и для исходных блок-сополимеров, дифрактограммы спищих блок-сополимеров характеризуются отчетливо выраженным дифракционными максимумами, отвечающими рассеянию от ПДМС- и ПФССО-областей. Следует отметить, что в спищих блок-сополимерах величина d_1 , отвечающая межцентному расстоянию в ПФССО-фазе, ниже величины \bar{d}_1 соответствующих неспищих блок-сополимеров и составляет $\sim 11,5 \text{ \AA}$.

Морфологию отверженных блок-сополимеров изучали электронно-микроскопическим методом. Методика исследования описана в работе [12]. Типичный электронно-микроскопический снимок, характеризующий морфологию спищих блок-сополимеров, приведен на рис. 4. Из рассмотрения данного и аналогичных ему снимков следует, что надмолекулярная структура спищих ПДМС/ПФССО блок-сополимеров реализуется в виде хаотически ориентированных анизотропных образований диаметром 600 \AA , расположенных на фоне бесструктурной матрицы. Из общих соображений очевидно, что наблюдаемые анизотропные образования построены из ПФССО-блоков, в то время как непрерывная матрица образована ПДМС-блоками. Отвержение по жестким блокам и последующая термическая обработка (выдержка в течение 5 ч при 473 K) приводит к укрупнению и более яркому проявлению анизотропных ПФССО-областей по сравнению с наблюдаемыми в исходных неспищих блок-сополимерах [12].

Исследование температурной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ блок-сополимеров подтверждает наблюдаемое при термомеханическом исследовании повышение T_c ПФССО-фазы при ее отверждении и свидетельствует также об уменьшении интенсивности релаксационного максимума, отвечающего размножению в переходном слое. Уменьшение интенсивности этого максимума при диэлектрическом исследовании объясняется уменьшением содержания дефектных звеньев в переходном слое, происходящем при реакции спшивания. Это в свою очередь может вызвать более полное фазовое расслоение системы, поскольку в результате спшивания фрагменты ПФССО-фазы, находившиеся в переходном слое, могут частично или полностью переходить в ПФССО-фазу (последнее находит отражение в более четкой по сравнению с неспищими блок-сополимерами картиной фазового расслоения при электронно-микроскопическом исследовании).

На рис. 5 в качестве примера приведена температурная зависимость тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta_m$ спищего блок-сополимера с $n : m = 20 : 5$ (на этом же рисунке для сравнения показана высокотемпературная область релаксационных потерь гомо-ПФССО [13]). Измерения проводили методом свободнозатухающих колебаний на обратном крутильном маятнике при частоте $\sim 1 \text{ Гц}$ и скорости повышения температуры $\sim 1 \text{ град/мин}$. Полученная зависимость характеризуется релаксационным

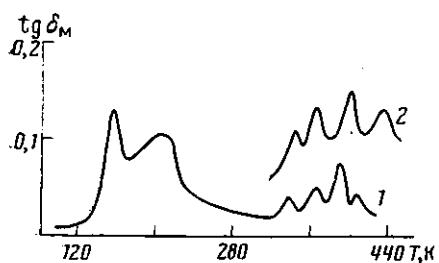


Рис. 5

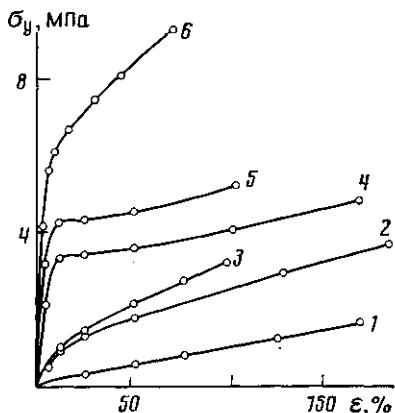


Рис. 6

Рис. 5. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta_m$ блок-сополимера с $n : m = 20 : 5$ (1) и гомо-ПФССО (2)

Рис. 6. Кривые растяжения блок-сополимеров с $n : m = 40 : 5$ (1), 40 : 10 (2), 20 : 5 (3), 40 : 20 (4), 20 : 10 (5) и 20 : 10 (6), прогретых при 473 К в течение 5 ч

максимумом, отвечающим стеклование, и отчетливым максимумом, отвечающим развитию сегментальной подвижности в переходном слое. Отметим, что в условиях эксперимента по аналогии с гомо-ПДМС в области 223 К наблюдается максимум, отвечающий плавлению закристаллизованной ПДМС-фазы, однако интенсивность и ширина последнего для образцов ПДМС с максимальной степенью кристалличности существенно ниже наблюдаемого в изучаемых блок-сополимерах. Это позволяет считать, что максимум в блок-сополимерах в области 213—223 К является суммой максимумов, отвечающих плавлению закристаллизованной ПДМС-фазы и стеклованиею переходного слоя.

Для всех исследованных спицтых блок-сополимеров наблюдается широкая область высокотемпературных переходов, интервал которой практически не зависит от исходной длины жесткого блока. Важно, что высокотемпературный релаксационный максимум имеет отчетливо выраженный мультиплетный характер. Ранее при исследовании релаксационных процессов в гомо-ПФССО динамическим механическим методом примерно в этом же интервале температур мы обнаружили близкий по характеру широкий мультиплетный максимум, природа которого была объяснена в рамках движения достаточно больших участков молекулы ПФССО. Полученные данные позволили предположить, что молекулы ПФССО обладают в конденсированном состоянии подвижностью, природа которой отличается от природы подвижности гибкоцепных полимеров и осуществляется за счет относительно больших деформаций валентных углов Si — O — Si [14].

Отметим, что при γ -облучении ПФССО вплоть до поглощенных доз 10^9 рад, при которых весь полимер переходит в нерастворимое состояние, характер обсуждаемого релаксационного максимума не изменяется, т. е. механизм подвижности цепей ПФССО распространяется и на умеренно структурированные системы, построенные на основе этих молекул [14]. Исходя из этого можно предположить, что в изучаемых блок-сополимерах в ПФССО-фазе реализуется изложенный выше механизм подвижности, подробно рассмотренный в работе [13]. Отметим, что для спицтых блок-сополимеров температура наблюданной в условиях статического нагружения деформации отвечает примерно положению усредненного максимума пика высокотемпературных релаксационных потерь.

Статические механические свойства пленок спицтых блок-сополимеров исследовали в режиме растяжения при комнатной температуре и скорости растяжения 0,065 мм/с. Изменение вида деформационных кривых при изменении соотношения $n : m$ типично для традиционных блок-сополимеров (рис. 6). Как видно из приведенного рисунка, спицтые блок-сополимеры

ры характеризуются более высокими по сравнению с другими кремнийорганическими полимерами механическими свойствами. Так, разрывная прочности σ_p и деформация ε_p блок-сополимера с $n:m=20:10$ составляют 5 МПа и 170% соответственно. Величина модуля упругости E этого блок-сополимера равна ~70 МПа. Существенное влияние на свойства пленок оказывает тип растворителя, из растворов в котором отливались пленки. Влияние растворителя на механические свойства блок-сополимеров известно [15] и определяется различием условий формирования фаз. Следует отметить, что значительное влияние растворителя на морфологию и механические свойства гомо-ПФССО наблюдали в работе [11].

Деформационные кривые сшитых блок-сополимеров, например, при $n:m=20:10$, описываются типичными для блок-сополимеров закономерностями: до предела текучести деформации обратимы, в области развития шейки наблюдаются довольно большие остаточные деформации. Для этих образцов характерен типичный для блок-сополимеров эффект размягчения при циклических нагрузках [15].

Значительное изменение механических свойств сшитых блок-сополимеров происходит при их прогревании. Например, прогревание образца с $n:m=20:10$ при 473 К в течение 5 ч приводит к возрастанию σ_p до ~10 МПа, а величина E достигает ~150 МПа, деформация при этом уменьшается до ~60%. Наиболее существенным является характер изменения деформационных кривых (рис. 6) при термообработке пленок. Все характерные признаки двухфазной системы при термообработке сохраняются.

Наблюдаемое повышение σ_p и E , а также изменение вида деформационных кривых, в частности исчезновение шейки при растяжении, объясняется, очевидно, следующим. Как известно, область пластической деформации в аморфных блок-сополимерах трактуется в терминах обратимого разрушения жестких доменов [15]. Принципиальным отличием изучаемых блок-сополимеров от термоэластопластов типа ПС – полибутадиен – ПС является то, что жесткая фаза в этих блок-сополимерах сшита. Однако характер деформационных кривых и поведение при циклическом нагружении свидетельствует о том, что при достигаемой в процессе получения пленок степени оценки ПФССО-фазы механизм деформации, по-видимому, аналогичен механизму деформации блок-сополимеров с несшитой жесткой фазой. Можно предположить, что в процессе термообработки происходит дополнительное химическое и физическое структурирование ПФССО-фазы, приводящее к изменению характера деформационного поведения. Таким образом, блок-сополимеры, в которых возможно регулирование степени структурирования жесткой фазы, является интересной моделью для исследования особенностей деформационных свойств блок-сополимеров.

ЛИТЕРАТУРА

- Голдовский Е. А., Долгоплоск С. Б., Милешкевич В. П., Панкратова Г. М., Донцов А. А., Мартякова Н. И., Смирнова Т. К. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 249. № 1. С. 135.
- Щербакова Т. К., Долгоплоск С. Б., Милешкевич В. П., Хачатуров А. С., Абраменко Е. Д. // Поликонденсационные процессы и полимеры: Межвуз. сб. Нальчик, 1983. С. 41.
- Смирнова Т. К., Долгоплоск С. Б., Милешкевич В. П. // Тез. докл. Всесоюз. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений. Т. 1. Тбилиси, 1980. С. 304.
- Завин Б. Г., Жданов А. А., Рабкина А. Ю., Левин В. Ю. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 2. С. 328.
- Завин Б. Г., Жданов А. А., Рабкина А. Ю., Левин В. Ю., Квачев Ю. П., Мартироцсов В. А. А. с. 1137099 СССР // Б. И. 1985. № 4. С. 77.
- Ношей А., Мак-Грат Дж. // Блок-сополимеры. М., 1980. 479 с.
- Берштейн В. А., Левин В. Ю., Егорова Л. М., Егоров В. М., Жданов А. А., Слонимский Г. Л., Рабкина А. Ю., Завин Б. Г., Гриценко О. Т. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2360.
- Мартироцсов В. А., Левин В. Ю., Жданов А. А., Слонимский Г. Л. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 4. С. 896.
- Мартироцсов В. А., Левин В. Ю., Жданов А. А., Слонимский Г. Л. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1746.

10. Левин В. Ю., Жданов А. А., Слонимский Г. Л., Мартиросов В. А., Квачев Ю. П. // Композиционные полимерные материалы Вып. 22. 1984. С. 35.
11. Левин В. Ю. Дис... докт. хим. наук. Москва: ИНЭОС АН СССР, 1977. 435 с.
12. Оболонкова Е. С., Рабкина А. Ю., Завин Б. Г., Гриценко О. Т., Слонимский Г. Л., Жданов А. А., Левин В. Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 6. С. 460.
13. Квачев Ю. П., Перепечко И. И., Папков В. С., Левин В. Ю., Жданов А. А., Слонимский Г. Л., Андрианов К. А. // Механика полимеров. 1973. № 5. С. 804.
14. Андрианов К. А., Слонимский Г. Л., Жданов А. А., Квачев Ю. П., Левин В. Ю., Иванов Н. В., Макарова Н. Н., Рабкина А. Ю. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 5. С. 1066.
15. Beecher J. F., Marker L., Bradford R. D., Aggarwal S. L. // J. Polymer Sci. C. 1969. V. 26. P. 117.

Институт синтетических полимерных
материалов АН СССР

Поступила в редакцию
18.VIII.1987

STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYDIMETHYLPHENYLSILSESQUIOXANE BLOCK COPOLYMERS

Levin V. Yu., Zhdanov A. A., Slonimskii G. L., Zavin B. G.,
Rabkina A. Yu., Martirosov V. A., Gritsenko O. T.,
Obolonkova Ye. S.

S u m m a r y

Features of properties and structure of crosslinked via the rigid phase block copolymers on the basis of PDMS and polyphenylsilsesquioxane have been studied by mechanical, dielectrical, X-ray, electron-microscopic and other methods. Properties of such block copolymers depend on the ratio of MM of flexible and rigid blocks. Mechanical properties, strain mechanism and the character of the change of mechanical properties of crosslinked block copolymers after thermal treatment are discussed.