

УДК 541.64:539.2

© 1990 г. Е. М. Антипов, В. М. Поликарпов, О. Б. Семенов,
В. С. Хотимский, Н. А. Платэ

О МЕЗОФАЗНОМ СОСТОЯНИИ ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА

Методами рентгеноструктурного анализа, калориметрических и механических динамических испытаний проведено комплексное исследование структуры поливинилтриметилсилана в широком температурном интервале. Точка стеклования полимера лежит при ~390 К. Ниже этой температуры поливинилтриметилсилан, полученный кристаллизацией из раствора, представляет собой систему с незавершенным переходом в мезофазное состояние. Переход завершается при расстекловывании полимера и отжиге вблизи точки плавления. При этом часть материала переходит в состояние мезофазы с дальним двумерным позиционным порядком упаковки центров тяжести макромолекул при наличии лишь ближней упорядоченности вдоль оси цепей. При 513 К полимер плавится с образованием высоковязкого изотропного расплава.

Поливинилтриметилсилан (**ПВТМС**) является первым представителем класса кремнийуглеводородных полимеров – поливинилтриорганосиланов и в настоящее время используются в качестве материала для производства газоразделительных мембран, в частности для разделения смеси кислорода – азот [1]. Однако вопрос о том, в чем причина столь удачного сочетания свойств (проницаемости и селективности) в данном полимере и какова структура материала, обладающего этими качествами, до сего дня остается открытым.

Понимание физического строения ПВТМС как относительно простой модельной системы помимо того, что связано с возможностью прогнозирования поиска новых полимерных систем для мембранных технологий, имеет и чисто фундаментальное значение, поскольку именно в элементоорганических высокомолекулярных соединениях в последнее время обнаружены необычные мезофазные структурные формы нового поколения, так называемые кондис-состояния (2).

Совокупность перечисленных факторов предопределила постановку данной работы, цель которой – изучение структуры ПВТМС в широком интервале температур.

В качестве объекта исследования использовали промышленный ПВТМС. Характеристическая вязкость в циклогексане $[\eta]_{300}^{\text{K}} = 1,66 \text{ г/дл. ММ}$, определяемая вискозиметрическим и осмометрическим методами, составляла $\bar{M}_n = 7,6 \cdot 10^5$ и $\bar{M}_w = 5 \cdot 10^5$ соответственно. Пленки отливали из 5%-ных растворов полимера в CCl_4 и затем сушили в вакууме при 315 К в течение 5 сут. Образцы имели толщину 20 мкм. Одноосновную вытяжку проводили на машине «Инстрон 1122» при 400 К со скоростью 10 мм/с.

ДТА осуществляли в вакууме на установке ДТА-500 S фирмы «Герейс». Данные ДСК получали в азотной атмосфере на приборе «Перкин – Эльмер ДСК-7». Скорость нагревания образца во всех случаях составляла 1/3 К/с. Термомеханическую кривую снимали на лабораторной установке в азотной атмосфере с той же скоростью нагревания, что и в предыдущих случаях.

Динамические механические испытания проводили на обратном крутильном маятнике, работающем в режиме автогенератора. Эксперимент сочетал метод измерения теплостойкости по Вика и измерение механических потерь при контакте врашающегося индентора с материалом. Амплитуда колебаний поворота полусферы радиусом 8 мм вокруг вертикальной оси составляла $5 \cdot 10^{-4}$ рад, частота – 25 Гц. Нагрузка индентора на образец не превышала 2 Н, что обеспечивало переход от изменения трения скольжения к измерению внутреннего трения.

Плотность образцов определяли методом градиентных труб в системе спирт – вода с точностью $\pm 5 \text{ кг/м}^3$. Рентгеновские исследования в широких углах дифрак-

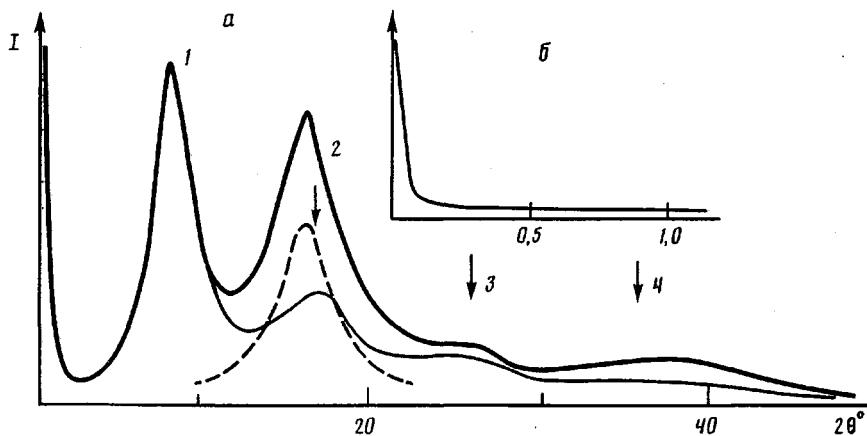


Рис. 1. Рентгенограммы в больших (а) и малых (б) углах дифракции изотропного ПВТМС, 293 К. Цифрами и стрелками обозначены порядки отражения первого диффузного максимума, штриховой линией – второй диффузный пик после вычитания фона и межмолекулярного рассеяния (сплошная линия)

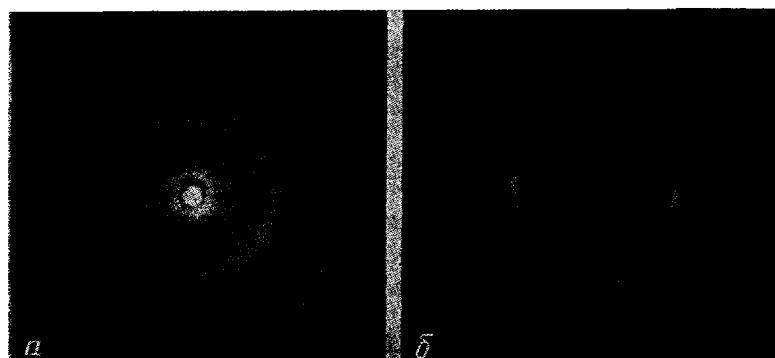


Рис. 2. Фоторентгенограммы изотропной пленки из раствора (а) и образца, подвергнутого одноосному растяжению до 200% при 400 К (б)

ции осуществляли на установках ИРИС-3,0 ($\text{Cu}K_{\alpha}$, Ni-фильтр, плоская кассета) и ДРОН-3,0 ($\text{Cu}K_{\alpha}$, фокусирующий монокристалл кварца на первичном пучке). Температурные исследования проводили с помощью термоприставки с точностью поддержания температуры $\pm 0,5$ К. Для съемки в малых углах дифракции применяли камеру Кратки (Cu K_{α} , Ni-фильтр). Малоугловые дифракционные кривые получали при 293 К. Разрешение метода 100 нм.

Рентгенограмма изотропной пленки ПВТМС (рис. 1 и 2) содержит два диффузных максимума, положения которых составляют $2\theta_{\max}=8,88$ и $16,72^{\circ}$, что отвечает периодичности $a=0,995$ и $0,530$ нм соответственно. Второе гало не является вторым порядком отражения, что указывает на различную природу рассеяния в этих двух областях дифракционных углов. Малоугловая рентгенограмма также представлена на рис. 1. Картина рассеяния имеет диффузный характер. Дискретной периодичности (большого периода) не удалось обнаружить ни на одном из исследованных образцов ПВТМС.

Более детальное рассмотрение картины рассеяния в больших углах дифракции позволяет обнаружить по крайней мере еще два широких диффузных максимума низкой интенсивности, обозначенных на рис. 1 стрелками. Расчет показал, что оба пика являются соответственно третьим и четвертым порядками отражения интенсивного диффузного рефлекса, локализованного в начальной области дифракционных углов. Аморфное гало второго порядка экранируется наложением второго диффузного рефлекса ($16,72^{\circ}$), что и показано на рис. 1.

Наличие четырех порядков отражения на рентгенограмме изотропного аморфного полимера – явление относительно редкое. Также обращает на себя внимание небольшая величина полуширины основных диффузных пиков 2,3 и 3,7°, особенно первого. Уместно напомнить, что для типичных аморфных полимеров (в частности, для атактического ПС или ПММА, картина которых также содержит два аморфных гало, локализованных в тех же углах дифракции, что в случае ПВТМС) полуширина пиков составляет величину пять и более градусов [3]. И напротив, картины рассеяния изотропных расплавов типичных мезофазных полимеров, таких как поли-бис-(трифтортетокси)фосфазен или полидизтилсилоксан, имеют два диффузных максимума с полушириной 2 и 4° соответственно [4, 5]. В двух последних случаях утверждается, что изотропный расплав мезофазных полимеров не является бесструктурным и в значительной мере сохраняет черты упорядоченного мезоморфного состояния.

Отмеченные обстоятельства наводят на мысль, что в случае ПВТМС мы имеем дело с аналогичной ситуацией. Можно предположить, что полимер, полученный кристаллизацией из раствора, не является полностью аморфным, как это считалось ранее [6, 7], а обладает более высокой структурной организацией по сравнению с ближним порядком, характерным для жидкостей.

С целью идентификации дифракционной картины ПВТМС, образец был подвергнут одноосному растяжению. Поскольку при комнатной температуре полимер находится в стеклообразном состоянии [8], ориентацию проводили при повышенных температурах. Фоторентгенограмма образца, деформированного на 200%, представлена на рис. 2, б. Дифракционная картина характеризуется наличием диффузных экваториальных рефлексов, положение которых соответствует первому пику (и порядкам его отражения) на рентгенограмме изотропного образца. На меридиане наблюдается слабое сгущение диффузных рефлексов, значительно вытянутых по де-баевским кольцам. Их угловое положение совпадает с $2\theta_{\text{макс}}$ второго диффузного пика изотропного образца.

Таким образом, можно констатировать, что рефлекс в относительно малых углах отвечает за межмолекулярное рассеяние в плоскости, перпендикулярной оси цепи или направлению вытяжки. Рефлексы на меридиане характеризуют как внутримолекулярное рассеяние, так и рассеяние на боковом обрамлении. Диффузный характер всех рефлексов указывает на отсутствие дальнего порядка как вдоль цепи, так и в перпендикулярном направлении. Наличие ориентационного порядка в системе при отсутствии позиционной упорядоченности характерно, как известно [9], для нематического ЖК-состояния. Следовательно, одним из возможных вариантов идентификации строения ПВТМС является отнесение его к структурам, аналогичным застеклованному полимерному нематику.

Имеется и альтернативное объяснение – мелкодоменный характер системы, обладающей высоким уровнем упорядочения (вплоть до кристаллического состояния). В этом случае дифракционная картина также может иметь диффузный характер. Действительно, оценка областей когерентности изотропного ПВТМС по стандартной методике [10] определения полуширины дифракционной линии дает величины ~ 5 –7 нм, что соответствует очень небольшим размерам упорядоченных фрагментов. В этом предположении необходимо допустить, что ПВТМС обладает низкой скоростью формирования упорядоченной фазы, вследствие чего система оказывается ниже точки стеклования в метастабильном состоянии со слаборазвитой формой структурированности. В таком случае достаточно длительный отжиг выше T_c материала позволит активизировать структурные процессы.

Согласно данным ДСК, термограмма изотропного ПВТМС характеризуется наличием излома при 323 К, перегиба при 390 К, максимума в области 433 К и относительно узкого слабого пика при 513 К. Результаты динамических испытаний приведены на рис. 3. Анализ поведения модуля упругости G' и тангенса механических потерь $\tan \delta$ свидетельствует о наличии нескольких процессов, максимумы которых локализованы при 323, 400 и 433 К соответственно. Аналогичные переходы имеются на термомеханиче-

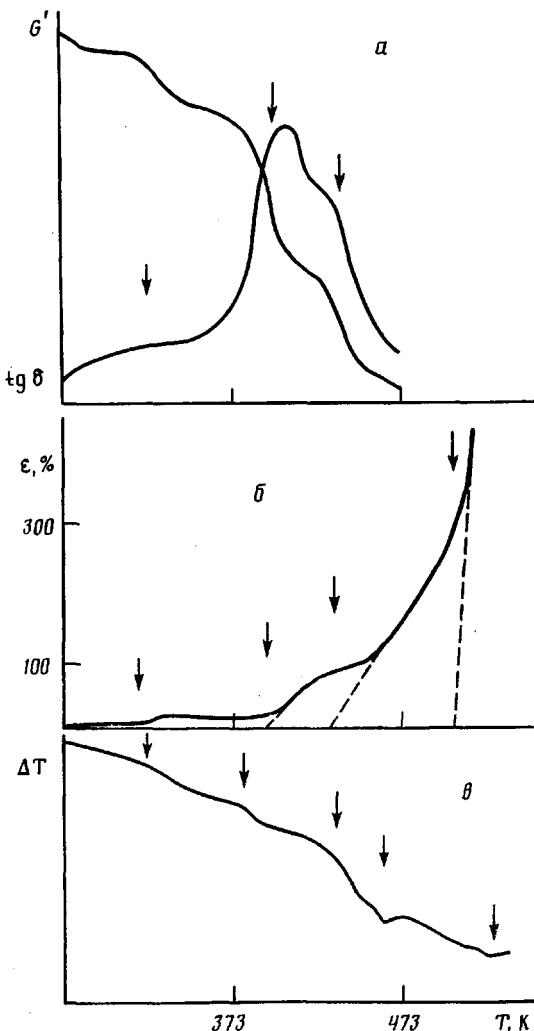


Рис. 3. Результаты динамических механических испытаний (а), термомеханическая кривая (б) и ДТА-термограмма (в) изотропного ПВТМС. Стрелками показаны температуры переходов

ской кривой (рис. 3, б) и на термограмме ДТА (рис. 3, в). В последнем случае, помимо указанных, обнаружен еще один процесс в области 460 К, не разрешаемый в явном виде ни на одной из предыдущих кривых. Некоторые расхождения в положениях пиков на рис. 3 связаны, по-видимому, со спецификой каждого из применяемых методов.

Учитывая сложность выявления природы обнаруженных переходов в условиях возможной суперпозиции фазовых и релаксационных процессов, когда стеклование может маскировать термодинамически обусловленное структурное превращение, для идентификации использовали температурный рентгеноструктурный анализ. На рис. 4 показаны участки дифрактограмм ПВТМС в больших углах дифракции для различных температурных интервалов. Как оказалось, при 323 К наблюдается процесс релаксационной природы, не связанный со структурными изменениями в системе (кривые 1 и 2). Согласно работе [8], этот период отнесен к размораживанию подвижности бокового обрамления.

Перегиб на ДСК-термограмме в области 390 К имеет типичный характер, свойственный процессу расстекловывания полимерного материала. Действительно, при нагревании выше этой температуры начинает заметно возрастать интенсивность межмолекулярного максимума на кривой рассея-

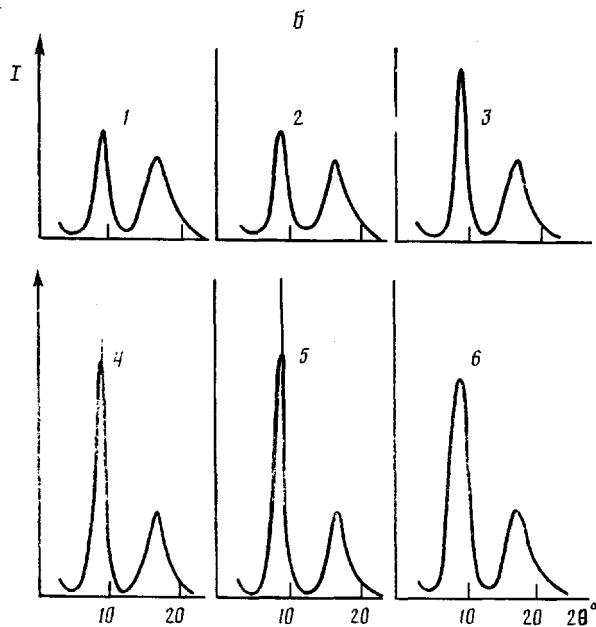


Рис. 4. Дифрактограммы изотропного ПВТМС. $T=293$ (1),
373 (2), 410 (3), 453 (4), 480 (5) и 515 К (6)

ния, заметно уменьшается его полуширина, меняется температурный коэффициент расширения системы. Эволюцию этих измерений иллюстрируют дифрактограммы 3 и 4 на рис. 4. Температурные зависимости структурных параметров представлены на рис. 5. Можно видеть, что начиная с 373 К для всех трех величин, характеризующих основной межмолекулярный пик на дифракционной картине, наблюдается изменение поведения характера криевых от температуры.

Анализ приведенных данных позволяет однозначно констатировать, что температура стеклования ПВТМС, полученного кристаллизацией из раствора, лежит в области 390 К. Эта величина существенно отличается от принятого в более ранних работах [6–8] значения 453 К. При нагревании выше точки стеклования начинается активное совершенствование структуры изотропного полимера, проявляющееся в росте поперечных размеров областей когерентного рассеяния до 12 нм, снижении дефектности в упаковке цепей. Следует обратить внимание на уменьшение полушкирины основного рефлекса с повышением температуры. В типичных полимерных жидкостях, например в расплавах ПЭ, наблюдается обратная картина [11], что указывает на ухудшение упорядоченности при нагревании системы. Наряду с относительно малой абсолютной величиной полушкирины первого диффузного рефлекса, этот факт дополнительно указывает на повышенную организацию ПВТМС.

Процесс совершенствования структуры полимера продолжается до 433 К. Начиная с этой температуры, на дифракционной кривой изотропного образца становится заметным узкий интенсивный рефлекс (рис. 4, криевые 4 и 5). Его положение немного смешено в сторону больших углов, меньших расстояний (образующаяся фаза обладает несколько большей плотностью упаковки) от соответствующей величины для первого диффузного пика (рис. 5, б). Таким образом, в указанной области температур система становится двухфазной. Оценка показала, что ~10% полимерного материала претерпевает фазовое превращение первого рода (скачок на рис. 5 б, кривая 1 – кривая 3) и переходит в более упорядоченное состояние. Структура «новой фазы» характеризуется дальним порядком в расположении центров тяжести цепей в базисной плоскости и относительно большими размерами областей когерентного рассеяния, нижний предел которых составляет величину порядка 25 нм.

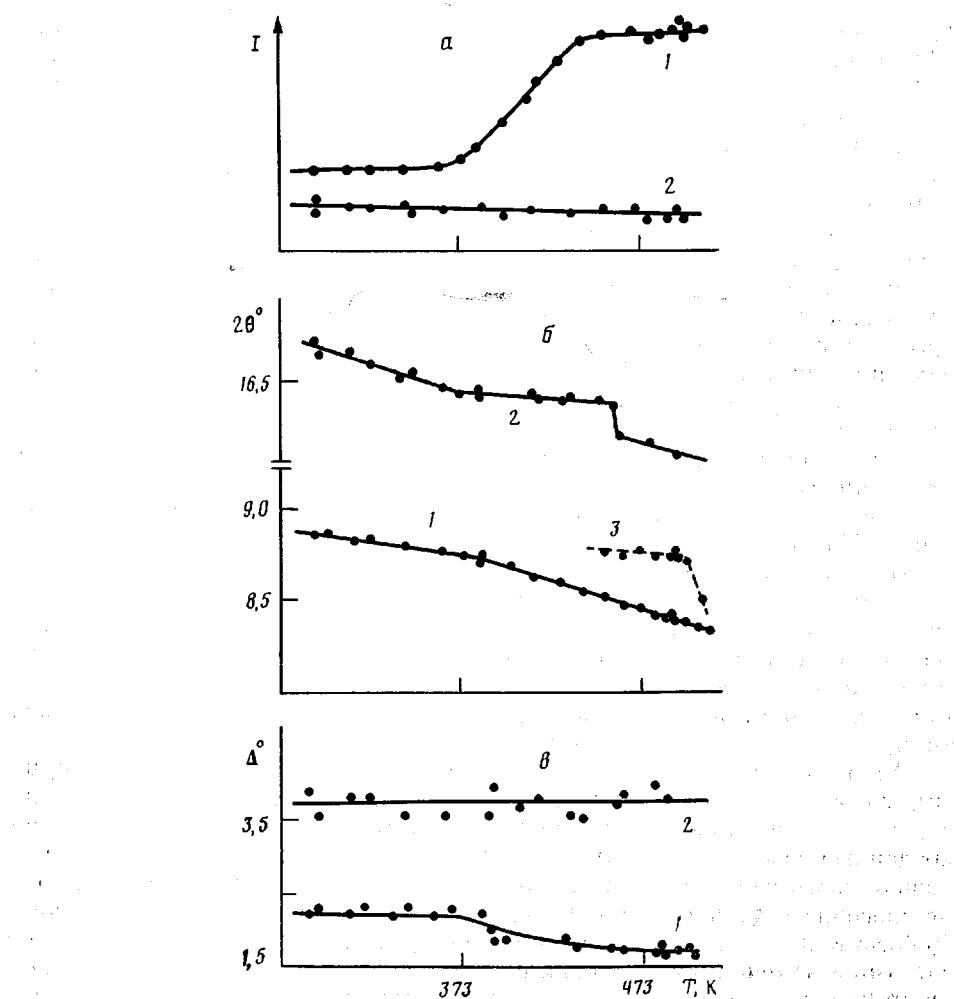


Рис. 5. Температурные зависимости интенсивности I (а), углового положения 2θ (б) и полуширины Δ ° (в) первого (1) и второго (2) диффузных рефлексов, а также рефлекса «новой» фазы (3) изотропного ПВТМС

Интересно проследить за изменением характера упорядоченности при нагревании вдоль оси цепей. На рис. 5 представлены зависимости структурных параметров от температуры для второго диффузного пика (кривые 2) изотропного ПВТМС, отвечающего прежде всего, как отмечалось выше, за внутримолекулярное рассеяние и рассеяние на боковых фрагментах, т. е. фактически за конформационное состояние макромолекул полимера. Как можно видеть, интенсивность и полуширина второго диффузного максимума практически не меняются с температурой, тогда как зависимость положения рефлекса претерпевает излом в точке стеклования и скачок в области 433 К. Вероятно, именно этот процесс зафиксирован на ДТА термограмме (рис. 3, в).

Диффузный характер рассеяния в данной области дифракционных углов при переходе сохраняется, что в свою очередь указывает на сохранение конформационного беспорядка в системе. Наличие дальнего порядка в базисной плоскости и конформационного беспорядка макромолекул ПВТМС позволяет идентифицировать образующуюся выше 433 К мезофаузу, как мезоморфное состояние, по-видимому, кондис-криSTALLического типа. Наиболее вероятная упаковка такой системы — псевдогексагональная решетка цилиндрических симметричных макромолекул. Строго установить тип структуры не представляется возможным ввиду наличия лишь одного резкого рефлекса на рентгенограмме изотропного образца. Кинетика превра-

щения в мезофазу, видимо, такова, что превращение претерпевает не более 10% цепей полимера. При нагревании изотропного ПВТМС вплоть до 513 К (рис. 5, б) происходит дальнейшее совершенствование обеих структур и, наконец, при 513 К — плавление новой мезофазы (кривая б).

После отжига образца при 473 К и охлаждения структура материала сохраняется такой же, что и при повышенной температуре. Эффекты, связанные с отжигом, носят необратимый характер. Система по-прежнему остается двухфазной. Около 10% макромолекул находится в состоянии мезофазы, а остальной полимерный материал — в состоянии менее упорядоченном, чем первая структура, но более высокоорганизованном, чем аморфная жидкость. Согласно рентгеновским данным, эта промежуточная по организации фаза становится заметно более упорядоченной после отжига вблизи точки плавления. Макроплотность системы также существенно увеличивается. Для исходного полимера эта величина составляла 838 кг/м³, для отожженного — 910 кг/м³. Различие настолько значительно, что для сравнения полезно напомнить, что именно такова разница плотности у расплавленного и частично кристаллического ПЭ [11]. На наш взгляд, это прямое подтверждение повышенной структурной организации в изотропном ПВТМС.

Отличие в положениях рефлексов мезофазы и мезоморфного состояния остальной части полимера составляет при 293 К менее 0,2°. Столь небольшая величина указывает на близость межмолекулярных расстояний в обеих фазах, а следовательно, на близость (если не идентичность) типов упаковки в том и другом случаях. Различия заключаются в мелкодоменном характере структуры и в большей дефектности, меньшей плотности упаковки одной фазы по сравнению с другой.

Причину подобного «расслоения» фаз в одном и том же материале, по-видимому, следует искать в нерегулярном строении макромолекул полимера, его разветвленности. О последнем факторе, в частности, свидетельствуют данные работы [12]. Материал оказывается двухфазным, поскольку основная часть полимера, обогащенная нерегулярными фрагментами цепей, не способна к дальнейшему совершенствованию структуры при отжиге. Действительно, даже длительная термообработка до 5 сут не приводит к заметным изменениям упаковки системы после первого кратковременного (в пределах часа) отжига. После первого цикла нагрева несколько меняется только точка стеклования полимера, смещаясь до 410 К. При втором и последующих циклах или продолжительных отжигах температура стеклообразного перехода сохраняется неизменной.

Таким образом, ПВТМС, полученный в виде пленок из раствора, является мезофазным полимером. Материал состоит из мелких (~10 нм) доменов, в пределах которых реализуется ориентационный порядок фрагментов цепей и дефектная двумерная упаковка их центров тяжести. Отжиг полимера выше T_c (390 К) повышает упорядоченность системы вплоть до образования нового мезофазного состояния с дальним двумерным порядком в базисной плоскости. Наиболее вероятный тип мезофазы — конформационно разупорядоченный кристалл. Содержание мезофазы даже при длительном отжиге вблизи температуры плавления (513 К) не превышает 10%. Выше этой точки полимер переходит в вязкотекущее состояние, т. е. в изотропный расплав.

Если предположить, что мезофазное состояние ответственно за хорошие газоразделительные свойства ПВТМС, то поиск новых материалов для селективного газоразделения целесообразно вести среди ВМС, обладающих структурой именно этого типа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Платэ Н. А., Антипов Е. М., Тепляков В. В., Хотимский В. С., Ямпольский Ю. П. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1123.
2. Wunderlich B., Grebovitz J. // Advances Polymer Sci. 1984. V. 60/61. № 1. Р. 2.
3. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. // Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев, 1982. С. 251.
4. Antipov E., Kuptsov S., Kulichikhin V., Tur D., Plate N. // Makromolek. Chem. Macromolec. Symp. 1989. V. 26. P. 69.

5. Tsvankin D. Ya., Parkov V. S., Szhukov V. P., Godovsky Yu. K., Svistunov V. S., Zhdanov A. A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1985. V. 23. № 5. P. 1043.
6. Волков В. В., Новицкий Э. Г., Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С. // Докл. АН ССР. 1978. Т. 238. № 3. С. 600.
7. Туманова И. А., Королев Ю. М., Семенов О. Б., Ходжаева В. Л., Наметкин Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 10. С. 2366.
8. Наметкин Н. С., Хотимский В. С., Семенов О. Б., Туманова И. А., Дургарьян С. Г., Яновский Ю. Г. // Докл. АН ССР. 1978. Т. 239. № 4. С. 886.
9. Гогра З. Ю., Курик М. В., Микитюк З. М. // Структура жидких кристаллов. Киев, 1989. 110 с.
10. Зубов Ю. А., Селихова В. И., Щирец В. С., Озерин А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 7. С. 2090.
11. Ovchinnikov Yu. K., Antipov E. M., Markova G. S., Bakeev N. F. // Makromolek. Chem. 1976. B. 177. № 6. S. 1567.
12. Туманова И. А., Семенов О. Б., Яновский Ю. Г., Хотимский В. С., Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 8. С. 629.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН ССР

Поступила в редакцию
15.12.89

Ye. M. Antipov, V. M. Polikarpov, O. B. Semenov, V. S. Khotimskii,
N. A. Platé

ON THE MESOPHASE STATE OF POLYVINYLTRIMETHYLSILANE

Summary

The structure of polyvinyltrimethylsilane has been studied in the wide temperature range using X-ray analysis, calorimetric and mechanical dynamic methods. T_g of this polymer is equal to 390 K. Below it the polymer obtained by crystallization from solution is a system with uncompleted transition into the mesophase state. After devitrification and annealing near the melting point this transition is completed. A part of the material transits into the mesophase state having the far two-dimensional positional order of packing of centres of gravity of macromolecules with only the nearest ordering along the chain axis. At 513 K the polymer melts with formation of the viscous isotropic melt.