

УДК 541.64 : 536.7

© 1991 г. Е. А. Сидорович, А. С. Рамш, А. Ю. Иванов,  
Н. С. Суркова, Н. М. Белянинова, С. Я. Лазарев,  
В. Д. Лобков

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ  
И СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ  
ПОЛИДИМЕТИЛ-ПОЛИМЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВЫХ  
БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ**

Методом гетерофункциональной поликонденсации синтезированы полиблочные высокомолекулярные полидиметил-полиметилфенилсилоксановые блок-сополимеры. Химическая структура полученных сополимеров доказана с помощью ЯМР  $^{29}\text{Si}$ -спектроскопии высокого разрешения, ММ и состав оценены методом двухдетекторной ГПХ. По данным механической спектроскопии, рентгеновской дифракции и ДСК проведена оценка полноты фазового разделения. Установлены графические значения ММ блоков, при которых наблюдается микрофазовое разделение.

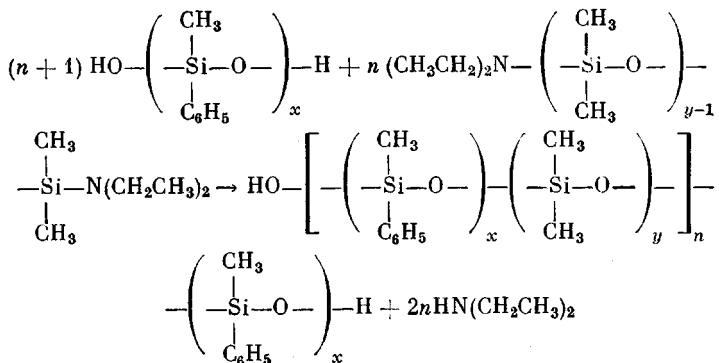
Среди блок-сополимеров (БСП) полиблочного строения значительный интерес представляют кремнийсодержащие БСП в связи с особенностями их фазовой структуры, возникающими вследствие специфичного для кремнийорганических полимеров низкого уровня межмолекулярного взаимодействия.

Низкие значения параметров растворимости кремнийорганических полимеров по сравнению с углеводородными позволили получить полиблочные арилатсилоксановые БСП [1, 2] (с разностью параметров растворимости блоков  $\Delta\delta=3,5$ ), отличающиеся от многих ранее изученных БСП чрезвычайно высокой степенью фазовой сегрегации, несмотря на его полиблочное строение и низкие (олигомерные) величины ММ блоков. При этом было показано, что уже при длине арилатного блока, равной пяти мономерным звеньям, происходит фазовая сегрегация в БСП. В случае БСП, в которых оба блока являются кремнийорганическими, разность параметров растворимости блоков  $\Delta\delta$  может составлять всего несколько десятых, в связи с чем следует ожидать значительные затруднения в процессе их фазовой сегрегации и увеличение минимального размера блоков, соответствующих получению сегрегированных структур.

В связи с недостаточной изученностью рассматриваемого вопроса [3–5] целью настоящей работы послужило исследование фазовой сегрегации в полидиметил-полиметилфенилсилоксановых БСП различного состава и разных ММ блоков. Представляло также интерес рассмотреть влияние ММ блоков на фазовое разделение в БСП и определить границу перехода от двух к однофазной системе.

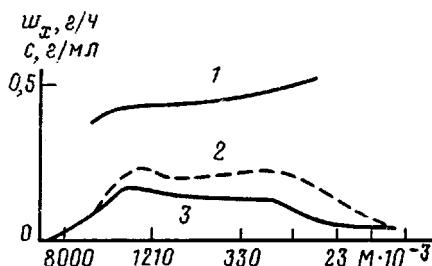
Разность в параметрах растворимости, рассчитанная по методу Смолла, для этих параметров относительно невелика и составляет  $\sim 0,7$  кал $^{\circ}\text{C}^{-1}\cdot\text{см}^2$ . В связи с этим можно было ожидать (при достаточно малых длинах блоков) влияние ММ блоков на характер фазовой сегрегации. Расчет критической ММ, проведенный в соответствии с работой [6], показал, что она должна составлять  $\sim 20$  мономерных звеньев.

БСП получали на основе  $\alpha,\omega$ -(дигидрокси)полиметилфенилсилоксана (МФС) и  $\alpha,\omega$ -бис-(диэтиламино)полидиметилсилоксана (ДМС) по реакции



Способ гетерофункциональной поликонденсации, использованный при синтезе, позволяет получать БСП альтернативного (в плане чередования блоков) строения, а также независимо и достаточно широко варьировать ММ блоков. Данные двухдетекторной ГПХ (рис. 1), полученные с использованием методики [7], свидетельствуют об образовании при синтезе высокомолекулярного БСП с  $\bar{M}_n \sim 10^6$ , с широким ММР и практически постоянным составом, не зависящим от ММ.

Рис. 1. Влияние ММ в БСП состава  $x:y=60:70$  на весовую долю МФС-групп (1), а также на концентрацию с ДМС- (2) и МФС-групп (3)



Химическая структура полученных БСП доказана методом ЯМР высокого разрешения на ядрах  $^{29}\text{Si}$ . Хим. сдвиги относительно тетраметилсилана для ДМС- и МФС-звеньев, лежащих в местах химическойстыковки блоков, составляют соответственно  $-21,4$  и  $-34,5$  м. д. При соотнесении использовали спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  статистического сополимера и данные работы [8]. Средние длины блоков, рассчитанные по интегральной интенсивности этих сигналов (рис. 2) совпадают со средними длинами соответствующих исходных олигомеров, рассчитанными по количеству функциональных групп.

Фазовое состояние и структурную организацию БСП исследовали методами механической спектроскопии на маятниковом эластомере КС [9] (при частоте  $\sim 20$  Гц в диапазоне  $-150 \dots +200^\circ$ ), методами больше- и малоугловой рентгеновской дифракции на дифрактометрах ДРОН-3 и КРМ-1, а также методом сканирующей калориметрии на микрокалориметре ДСМ-2.

Исследование методом механической спектроскопии БСП, у которого  $x=5$  и  $y=5$  (рис. 3), показывает, что для него характерна единая область  $\alpha$ -перехода, которая лежит между соответствующими температурами гомополимеров, причем кристаллизационная способность у него отсутствует. Оценка величины температуры  $\alpha$ -перехода по уравнению Фокса показала, что она соответствует сополимеру со статистическим распределением мономерных звеньев.

На большеугловых дифрактограммах для этого образца (рис. 4, кричая 1) наблюдаемая картина также соответствует поведению статистического сополимера — широкий максимум аморфного гало указывает на отсутствие фазового разделения. Соответственно в малых углах рассеяние, которое могло быть связано с микрофазовым расслоением, не наблюдается.

Для БСП, содержащего  $\geq 10$  звеньев в МФС-блоке (рис. 3, кричая 2–5), проявляется раздельная сегментальная подвижность каждого блока, что свидетельствует о сегрегированной структуре БСП. При этом характер динамических механических кривых БСП с  $x=5$  и  $y=10$  указывает на то, что сополимер такого состава частично сегрегирован и сохраняет черты, присущие как БСП, так и статистическому сополимеру. Как следует из рис. 3, увеличение размера МФС-блока приводит к росту температуры  $\alpha$ -перехода последнего. Еще более наглядно это можно уви-

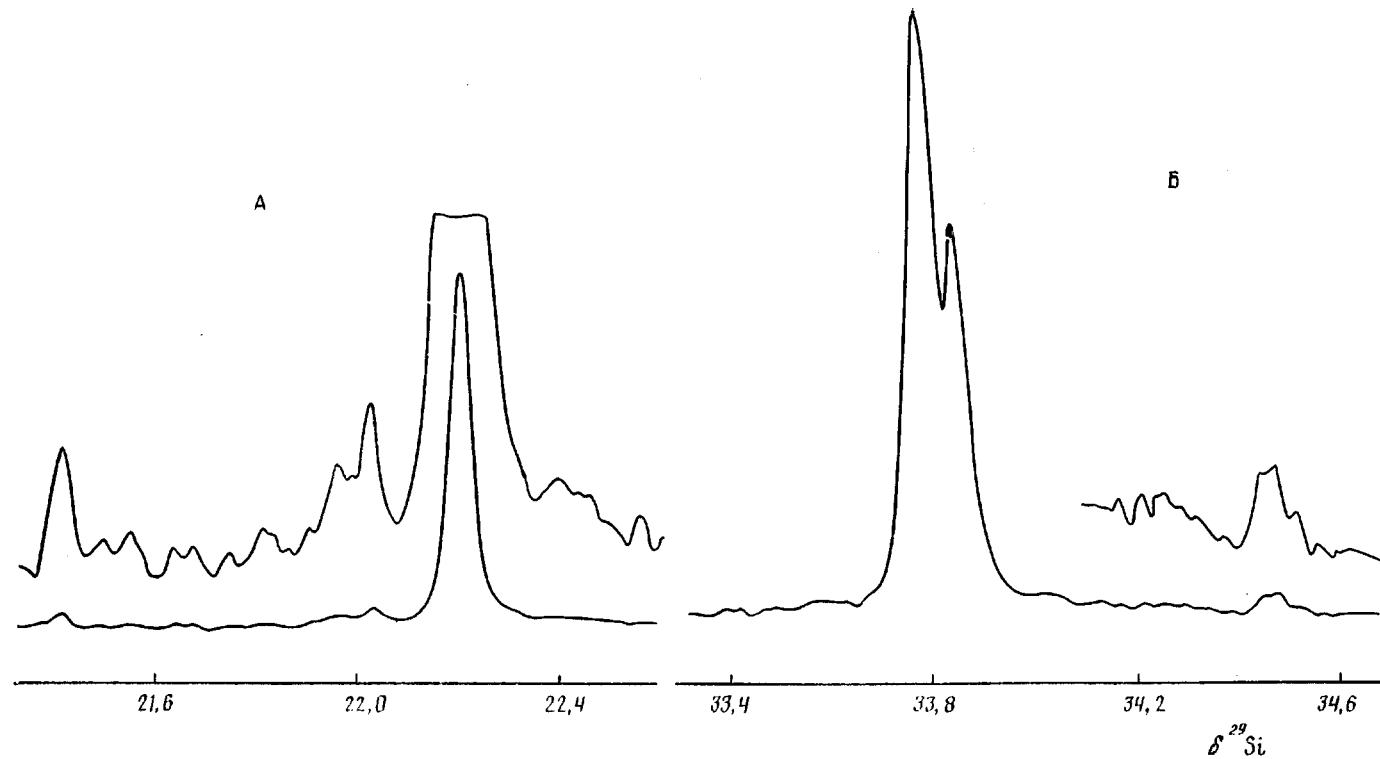


Рис. 2. ЯМР  $^{29}\text{Si}$ -спектр высокого разрешения БСП: А – диметилсилоксановый блок, Б – метилфенилсилоксановый

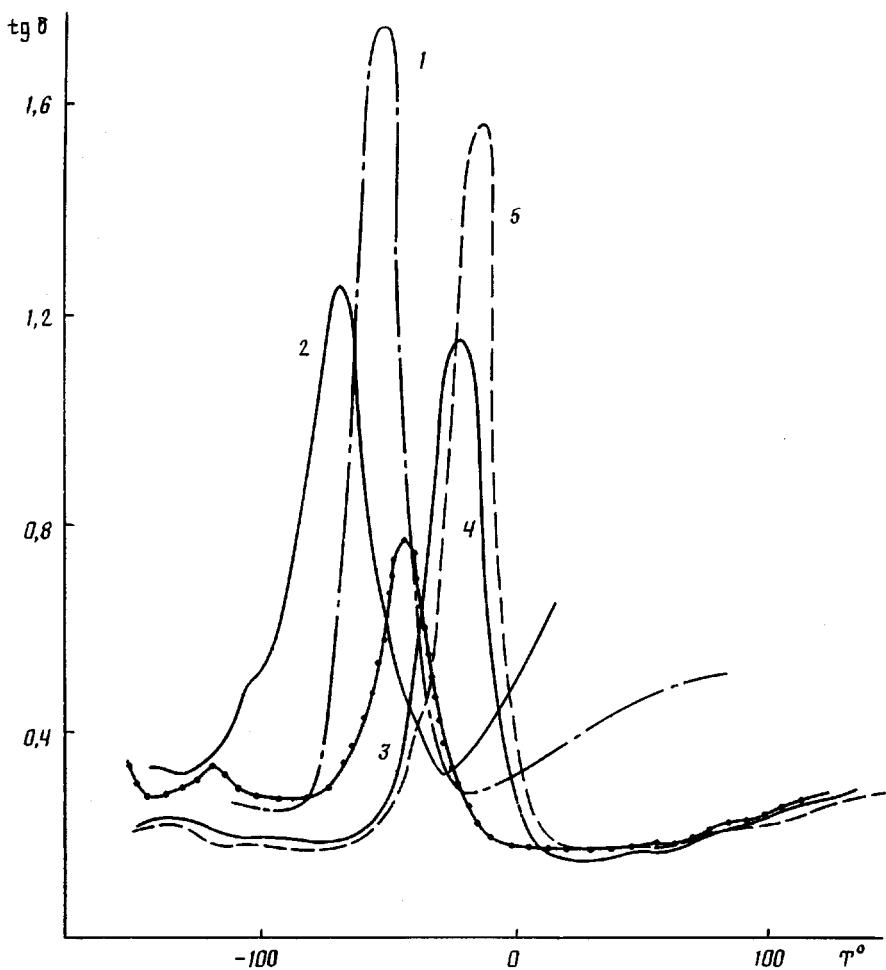


Рис. 3

Рис. 3. Температурная зависимость  $\text{tg } \delta$  БСП состава  $x : y = 5 : 5$  (1),  $5 : 10$  (2),  $20 : 60$  (3),  $60 : 60$  (4) и  $120 : 60$  (5)

Рис. 4. Большеугловая рентгеновская дифрактограмма БСП состава  $x : y = 5 : 5$  (1),  $25 : 60$  (2),  $25 : 105$  (3) и  $25 : 165$  (4)

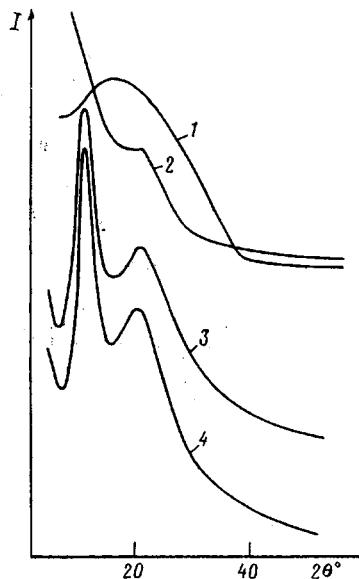


Рис. 4

### Влияние размера МФС-блока на температуру его $\alpha$ -перехода

$x$	$y$	$T_{\alpha}^{\circ}$	$x$	$y$	$T_{\alpha}^{\circ}$
5	10	-70	60	100	-25
20	60	-45	65	165	-24
25	165	-48	115	165 *	-16
25	105	-50	115	265	-15
30	165	-41	120	60	-15
60	60	-22			

\* ДМС-блок содержит 8 мол.% МФС-звеньев.

деть из таблицы, в которой приведены данные для всех исследованных полимеров.

Из данных таблицы следует, что температура  $\alpha$ -перехода МФС-блока является функцией числа мономерных звеньев  $x$ , независимо от размера ДМС-блока, т. е. от состава БСП. По-видимому, это связано в первую очередь с изменением температуры  $\alpha$ -перехода самого МФС. Не исключено также, что некоторый вклад в данный процесс вносит смешанная фаза, концентрация которой должна возрастать при снижении ММ блоков. Следует отметить, что при  $x=100$  температура  $\alpha$ -перехода МФС-блока совпадает с температурой  $\alpha$ -перехода соответствующего высокомолекулярного гомополимера.

При сохранении постоянной длины МФС-блока на температурной зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  (рис. 5) помимо неизменности температуры  $\alpha$ -перехода МФС-блока наблюдается закономерный рост интенсивности пика механических потерь в этой области с увеличением концентрации МФС.

Как следует из термограммы (рис. 6), для БСП с протяженным ДМС-блоком ( $x=60$ ,  $y=100$  и  $x=20$ ,  $y=60$ ) наблюдается его кристаллизация с температурами плавления  $-48$  и  $-58^{\circ}$  соответственно, причем чем меньше величина МФС-блока, тем ниже температура плавления кристаллической фазы и меньше скорость кристаллизации.

На большеугловых рентгеновских дифрактограммах (рис. 4), начиная с  $x=10$ , с увеличением длины МФС-блоков сополимера так же, как и в случае механических спектров, появляются два различающихся максимума аморфного гало, соответствующих по угловому расположению независимому рассеянию на фазах МФС- и ДМС-блоков. При большой длине блоков эта закономерность прослеживается еще более четко. Наблюдаемая картина типична для микрогетерогенных систем и соответствует общим теоретическим представлениям об увеличении полноты фазового разделения в БСП с увеличением ММ блоков.

На малоугловых рентгеновских дифрактограммах имеется максимум, который также свидетельствует о микрофазовом разделении, начиная с состава  $x=10$ . При числе мономерных звеньев в обоих блоках  $>100$  наблюдается картина рассеяния по типу микроэмulsionий, для которых отсутствует малоугловой максимум при сохранении двух максимумов аморфного гало в больших углах.

Следует отметить, что  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  в области  $\alpha$ -перехода ДМС-блока для БСП с протяженными ДМС-блоками крайне низок вследствие кристаллизации последних (рис. 3). Как следует из рис. 5, для БСП, у которого число мономерных звеньев в ДМС-блоке составляет 105 и 165, высокие значения динамического модуля упругости (на уровне 250 МПа) сохраняются вплоть до  $-40^{\circ}$  и лишь после плавления кристаллической фазы величины динамического модуля падают ниже 1 МПа. Такие БСП могут работать как эластомеры лишь начиная с  $-30^{\circ}$ . Для улучшения низкотемпературных свойств и расширения рабочего интервала БСП как эластичных материалов представлялось целесообразным введение в ДМС-блок МФС-звеньев для подавления кристаллизации. Результаты исследования методом механической спектроскопии БСП, в ДМС-блок которого введено 8 мол.% МФС-групп в соотношении  $x:y=115:265$ , представлены

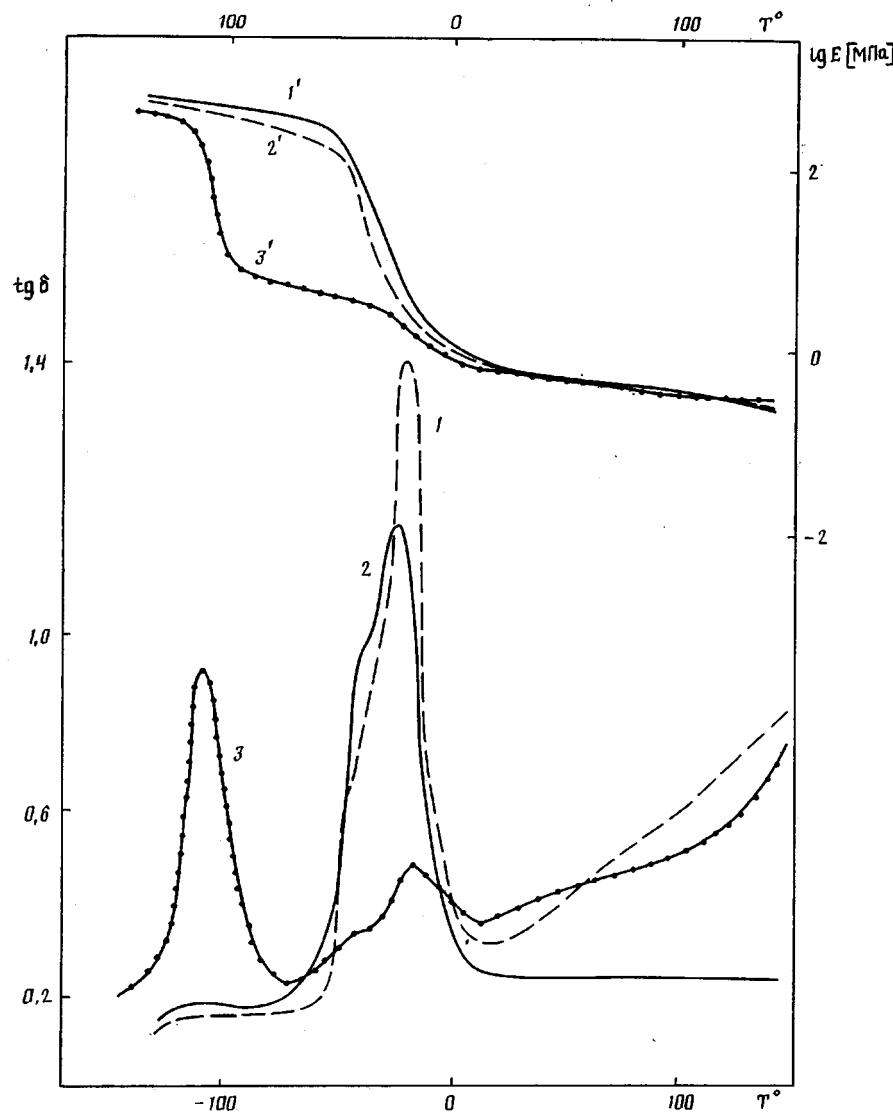


Рис. 5. Температурная зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  (1–3) и динамического модуля упругости  $\lg E$  ( $1'-3'$ ) БСП с постоянным значением  $x=115$  и значениями  $y=105$  ( $1, 1'$ ); 165 ( $2, 2'$ ) и 265 ( $3, 3'$ )

на рис. 5 (кривые 3 и 3'). Как следует из рисунка, для этого полимера наблюдается четкий интенсивный пик при  $-110^\circ$ , который совпадает с температурой  $\alpha$ -перехода соответствующего высокомолекулярного гомополимера. При рассмотрении температурной зависимости динамического модуля упругости обращает на себя внимание, что уже при  $-100^\circ$  значения модуля достигают относительно низких величин (3–4 МПа). В области высокотемпературного  $\alpha$ -перехода динамический модуль падает почти на порядок и в широкой температурной области вплоть до  $150^\circ$  сохраняет значения модуля  $<1$  МПа, сливаясь с кривыми для кристаллизующихся полимеров (рис. 5, кривые 1 и 2). Следует отметить, что на основании данных механической спектроскопии могут быть рассчитаны степени фазовой сегрегации БСП [6]. К сожалению, кристаллизация ДМС-блока для почти всех исследованных БСП затрудняла расчет. Оценка степени сегрегации для некристаллизующегося БСП на основе ДМС-блока, содержащего 8 мол. % МФС-эвеньев, приводит к величине степени фазовой сегрегации 0,48.

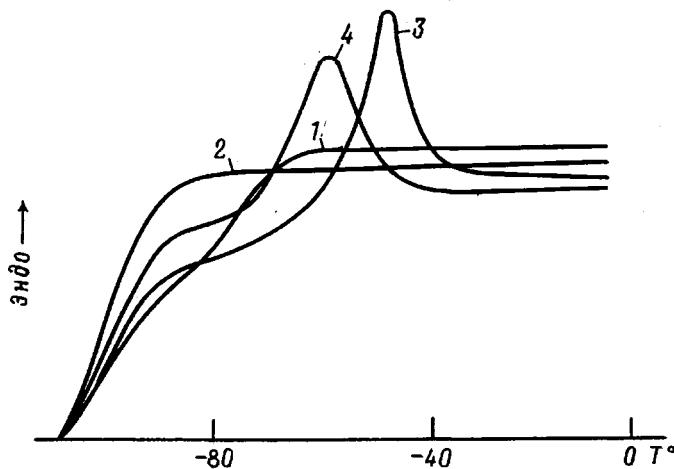


Рис. 6. Термограммы, полученные методом ДСК для БСП составов  $x:y=5:5$  (1), 5 : 9 (2), 60 : 100 (3) и 20 : 60 (4)

Таким образом, проведенное исследование позволило установить влияние ММ блоков на температуры  $\alpha$ -переходов (и стеклование), на степень фазовой сегрегации, способность к кристаллизации гибкого блока и механические свойства БСП. Экспериментально установленная критическая ММ блоков (10 мономерных звеньев), при которой начинается фазовое разделение блоков, оказалась близкой к расчетной величине (20 мономерных звеньев).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рамш А. С., Сидорович Е. А., Долгоплоск С. Б., Коршак В. В., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Марей А. И. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 221. № 2. С. 361.
2. Сидорович Е. А., Рамш А. С., Марей А. И., Кувшинский Е. В. // Тр. междунар. симпоз. по макромолек. химии. Т. 3. Ташкент, 1978. С. 106.
3. Сидорович Е. А., Марей А. И., Долгоплоск С. Б. // Синтез и физикохимия полимеров. Киев, 1974. С. 132.
4. Рейхсфельд В. О., Милешкевич В. П., Норден Н. Э., Сидорович Е. А., Рамш А. С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 646.
5. Нош А., Мак-Грат Д. Блок-сополимеры. М., 1980. 478 с.
6. Полимерные смеси Т. 1/Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М., 1981. 541 с.
7. Карташева Г. Г., Эренбург Е. Г., Грицина В. Ф., Иванов А. Ю., Лобков В. Д., Сергеева Н. И. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 253.
8. Jancse H., Engelhardt G., Kriegsmann H. // Plaste und Kautschuk. 1979. В. 26. № 11. С. 612.
9. Сидорович Е. А., Марей А. И. // Физические свойства эластомеров. Л., 1975. С. 97.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
15.08.90

Ye. A. Sidorovich, A. S. Ramsh, A. Yu. Ivanov, N. S. Surkova,  
N. M. Belyaninova, S. Ya. Lazarev, V. D. Lobkov

#### PHASE STATE AND STRUCTURAL ORGANIZATION OF POLYDIMETHYL-POLYMETHYLPHENYLSILOXANE BLOCK COPOLYMERS

#### Summary

Polyblock high-molar mass polydimethyl-polymethylphenylsiloxane block copolymers have been synthesized using the heterofunctional polycondensation method. Chemical structure of obtained copolymers was identified by the high-resolution  $^{29}\text{Si}$  NMR spectroscopy, MM and composition were determined by the two-detector GPC method. The completion of the phase separation was evaluated from the data of mechanical spectroscopy, X-ray diffraction and DSC. The limit values of blocks MM corresponding to the microphase separation were found.