

УДК 541.64:535.5:539.2

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРОЙНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАН- ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАН-ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАН

© 1993 г. А. Е. Грищенко, В. К. Турков, О. Б. Семенов

Санкт-Петербургский государственный университет

199164 Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

Поступила в редакцию 22.09.92 г.

Исследованы свойства тройных блок-сополимеров полидиметилсилоxсан-поливинилтреметилсилан-полидиметилсилоxсан, различающихся концентрацией компонентов. Обнаружены две температурные области диэлектрических потерь вблизи -120 и $+200^{\circ}\text{C}$, соответствующие температурам стеклования компонентов. Концентрационная зависимость максимальных значений $\text{tg } \delta_{\max}$, соответствующих α -релаксационному процессу ПДМС, носит S-образный характер. При концентрации $W < 0.2$ ПДМС образует дисперсную микрофазу, при $W > 0.6$ ПВТМС образует дисперсную микрофазу. В области $0.2 < W < 0.6$ обе микрофазы образуют частично взаимопроникающие непрерывные структуры. Обнаружен существенно нелинейный характер концентрационной зависимости коэффициента фотоупругости блок-сополимеров, что объясняется эффектом формы. Предложена формула для описания концентрационной зависимости эффекта формы, позволившая получить оценку размеров агрегатов ПВТМС. Микрофазовое разделение в исследованных блок-сополимерах осуществляется уже на молекулярном уровне.

Одним из важнейших направлений в физике полимеров является исследование термодинамической совместимости многокомпонентных систем, в частности блок-сополимеров. Известно, что в таких системах происходит микрофазовое расслоение, приводящее к двухфазной морфологии [1 - 6]. Можно ожидать, что основные закономерности таких систем проявятся наиболее ярко при существенном отличии химической структуры компонентов, входящих в макромолекулу блок-сополимера.

В настоящей работе исследуются блок-сополимеры винилтреметилсиланы и гексаметилциклотрисилоxсан (ГМЦТС), характеризующиеся именно такими качествами. В работе исследованы блок-сополимеры типа ВАВ, где А – поливинилтреметилсилан (ПВТМС), а В – полидиметилсилоxсан (ПДМС).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Блок-сополимеры синтезировали с использованием механизма "живущих" цепей в две стадии путем последовательного добавления мономеров. На первой стадии проводили полимеризацию ВТМС, используя в качестве инициатора дилитийнафталин, в результате чего получали блок А. На второй стадии на "живущем" дилитийполивинилтреметилсилане осуществляли полимеризацию ГМЦТС в растворе ТГФ и получали блок В. За-

тем полимеризацию обрывали метанолом и выделяли блок-сополимеры строения ВАВ.

Исследован ряд образцов, отличающихся процентным содержанием компонентов в блок-сополимере. В табл. 1 представлены некоторые характеристики исследованных блок-сополимеров.

Пленки блок-сополимеров получали испарением из концентрированных растворов в бензолне на поверхности ртути. Для устранения остатков растворителя пленки отжигали в течение 6 ч при 150°C .

Изучены температурные зависимости тангенса диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$, температурные зависимости коэффициента фотоупругости ε .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из рис. 1, в исследованных образцах обнаруживаются две области диэлектрических потерь (для всех исследованных образцов зависимости $\text{tg } \delta$ от T носят идентичный характер). При этом температурная область (-120°C) соответствует α -релаксационному процессу в ПДМС, а высокотемпературная ($\sim 200^{\circ}\text{C}$) – α -релаксационному процессу в ПВТМС [5]. Это свидетельствует о двухфазной природе исследованных блок-сополимеров.

На рис. 2 представлены зависимости $\text{tg } \delta$ от T низкотемпературного перехода для всех исследованных образцов.

Таблица 1. Характеристики исследованных образцов

Образец, №	$W, \%$	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$T_\alpha, ^\circ\text{C}$	$\Delta h, \text{K}$
1	100	—	40	—	-119	—
2	60	27.4	36.9	1.35	-117	10
3	51	11.9	17.8	1.50	-120	8
4	44	7.3	9.4	1.28	-124	12
5	40	13.4	22.6	1.96	-122	12
6	28	8.6	13.0	1.52	-124	15
7	25	27.5	—	—	-132	22
8	20	15.9	19.4	1.22	-132	24
9	18	4.8	9.7	2.0	-126	18
10	0	—	8.9	—	—	—

Примечание. W – весовая концентрация ПДМС в блок-сополимере; T_α – температура релаксационного процесса в ПДМС; Δh – его полуширина.

Зависимости $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ и полуширины Δh α -релаксационных процессов в ПДМС от концентрации ПДМС в блок-сополимере приведены на рис. 3.

Обращают на себя внимание три закономерности. Во-первых, с повышением концентрации ПДМС в блок-сополимере обнаруживается тенденция к увеличению температуры α -релаксационного процесса T_α (температуры стеклования) ПДМС. Во-вторых, с уменьшением концентрации ПДМС в блок-сополимере растет полуширина данного релаксационного процесса. Очевидно, это связано с распределением кинетических единиц, ответственных за указанный процесс, по характеру межмолекулярного взаимодействия [7]. Это и естественно, так как с ростом концентрации

ПВТМС все большее число кинетических элементов (сегментов) ПДМС оказывается в зоне контакта с поверхностью агрегатов ПВТМС, а также в приповерхностных межфазных слоях, состоящих из смеси двух компонентов. Обнаруженные закономерности тесно связаны с аналогичными эффектами в сшитых полимерах, если предположить, что роль узлов в исследованных образцах играют дискретные агрегаты, образованные блоками ПВТМС. Это обстоятельство в свою очередь подтверждает факт микрофазового расслоения исследованных блок-сополимеров.

И наконец, с ростом концентрации ПДМС наблюдается увеличение интенсивности α -процесса. То обстоятельство, что указанная зависимость

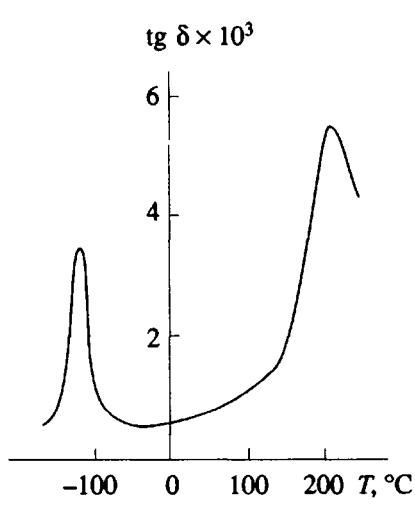


Рис. 1. Температурная зависимость тангенса диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ образца 9 блок-сополимера.

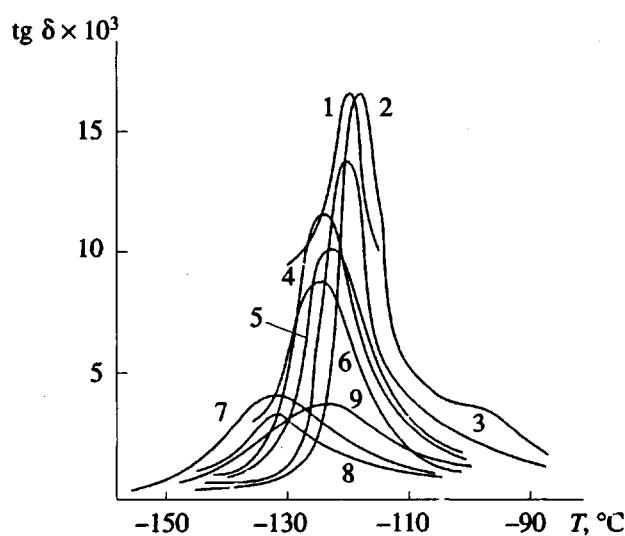


Рис. 2. Температурная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ α -релаксационного перехода ПДМС. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

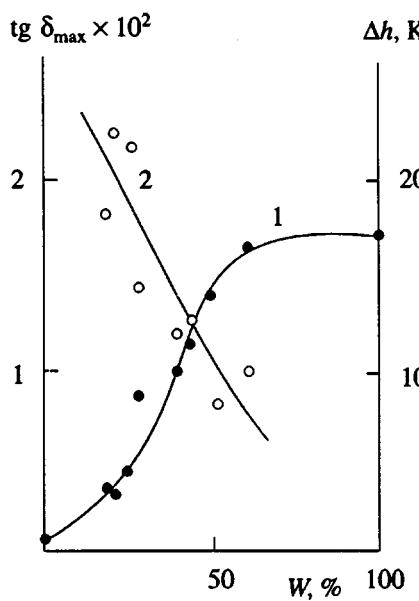


Рис. 3. Зависимость $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ (1) и полуширины Δh (2) α -релаксационного процесса ПДМС от концентрации W ПДМС в блок-сополимере.

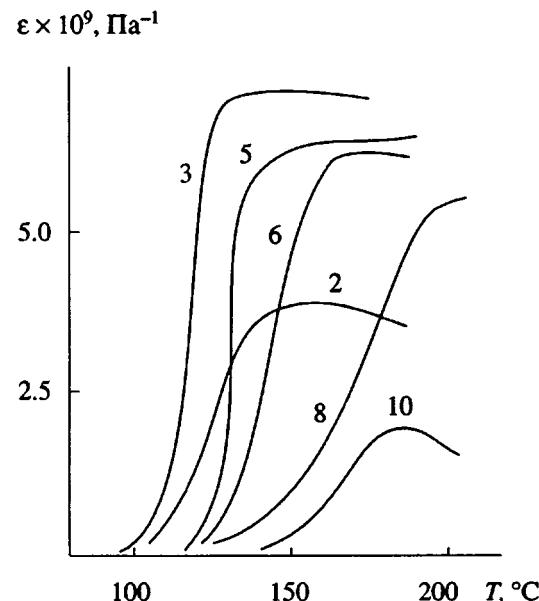


Рис. 4. Зависимость $\epsilon = f(T)$ исследованных блок-сополимеров. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1.

не является линейной, свидетельствует о сложной морфологии исследованных блок-сополимеров.

Экспериментальная зависимость $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ от концентрации ПДМС в блок-сополимере позволяет выделить три характерные области концентраций: $W < W_1$, $W_1 < W < W_2$ и $W > W_2$ (из рис. 3 видно, что $W_1 \approx 0.2$; $W_2 \approx 0.6$). В соответствии с представлениями теории переколяции [8 - 10] можно предположить, что при малых концентрациях ПДМС в блок-сополимере высокомодульный ПВТМС играет роль матрицы, в объеме которой имеются включения ПДМС (дисперсная фаза). При концентрации $W_1 \approx 0.2$ отдельные блоки ПДМС начинают образовывать кластеры, размеры которых соизмеримы с размерами образца (порог переколяции). Концентрацию $W_2 \approx 0.6$ можно рассматривать как порог переколяции для микрофазы ПВТМС. При $W > W_2$ исчезают переколяционные кластеры, образованные блоками ПВТМС. При больших концентрациях блоки ПВТМС образуют дисперсную фазу. В этом случае роль матрицы играет ПДМС. В промежуточной области концентраций ($0.2 < W < 0.6$) обе микрофазы образуют частично непрерывные структуры. Это область взаимного проникновения непрерывных структур ПДМС и ПВТМС.

На рис. 4 представлены зависимости коэффициента фотоупругости ϵ от температуры. Видно, что с повышением температуры при приближении к температуре стеклования ПВТМС коэффициент фотоупругости возрастает и в области, где оба компонента находятся в высокоэластическом состоянии, достигают насыщения (ϵ_{\max}). Такой

ход зависимости $\epsilon = f(T)$ характерен для многих полимерных систем [11]. Видно, что значения ϵ_{\max} сильно зависят от концентрации ПДМС W в образце. Зависимость $\epsilon_{\max} = f(W)$ представлена на рис. 5. Крайние точки характеризуют коэффициенты фотоупругости в высокоэластическом состоянии ПВТМС (ϵ_A) и ПДМС (ϵ_B). Прямая соответствует аддитивной зависимости коэффициента фотоупругости

$$\epsilon = \epsilon_A(1 - W) + \epsilon_B W. \quad (1)$$

Видно, что экспериментальная зависимость $\epsilon = f(W)$ является существенно нелинейной и не может быть описана соотношением (1).

С учетом, что входящие в блок-сополимер компоненты имеют разные показатели преломления, можно предположить, что наблюдаемое отличие обусловлено эффектом формы [12].

Концентрационная зависимость коэффициента фотоупругости с учетом эффекта формы может быть выражена формулой [13]

$$\epsilon = \epsilon_A(1 - W) + \epsilon_B W + BW(1 - W)\Delta\Gamma_f, \quad (2)$$

$$\text{где } B = \frac{2\pi}{45kT} \frac{(\bar{n}^2 + 2)^2}{\bar{n}},$$

$$\Delta\Gamma_f = \left(\frac{n_A^2 - n_B^2}{4\pi n_A^2} \right)^2 \frac{M_k}{\rho N_A} (L_{\perp} - L_{\parallel})_f. \quad (3)$$

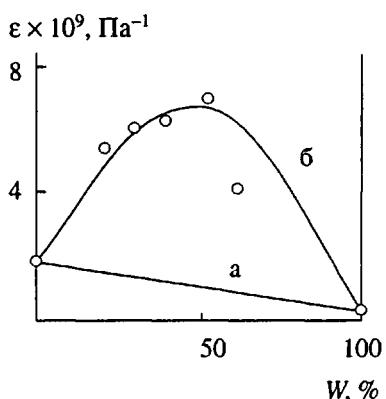


Рис. 5. Зависимость ϵ от концентрации W ПДМС в блок-сополимере. а – аддитивная зависимость, б – по формуле (2).

Здесь k – постоянная Больцмана, \bar{n} – средний показатель преломления блок-сополимера, $\Delta\Gamma_f$ – разность главных поляризуемых асимметричных кинетических единиц, обусловленная эффектом формы, $L_\perp - L_\parallel$ – деполяризационные коэффициенты в направлениях параллельном и перпендикулярном эллипсоиду, моделирующему кинетическую единицу соответственно, M_k – ММ кинетической единицы.

Кривая б на рис. 5 проведена в соответствии с формулой (2). Видно, что экспериментальная зависимость $\epsilon = f(W)$ удовлетворительно описывается теоретическим соотношением (2) с учетом формул (3) и (4). При этом наилучшее соответствие теории и эксперимента наблюдается при выборе $M_k = 72$ кг/моль (при $L_\perp - L_\parallel = 2\pi$) или $M_k = 150$ кг/моль (при $L_\perp - L_\parallel = 3$). Другими словами, оценка относительной молекулярной массы кинетической единицы, ответственной за возникновение эффекта формы, приводит к значению $7.2 \times 10^4 < M < 15 \times 10^4$. Эта оценка соответствует относительной средневесовой молекулярной массе блоков ПВТМС в исследованных блок-сополимерах: $5.2 \times 10^4 < \bar{M}_w (1-W) < 15.6 \times 10^4$ (табл. 1).

Таким образом, зависимость коэффициента фотоупругости ϵ от концентрации ПДМС в блок-сополимере (рис. 5) является концентрационной зависимостью оптического эффекта формы. При этом приведенные выше значения ММ соответствуют минимальным значениям ММ структурных неоднородностей в блок-сополимере, компоненты которого отличаются преломляющими способностями ($n_A = 1.493$; $n_B = 1.404$).

То обстоятельство, что значения ММ, при которых экспериментальная зависимость $\epsilon = f(W)$ в очень широком интервале концентраций наилучшим образом описывается теорией (формулы (2) – (4)), совпадают со значениями ММ отдельных блоков ПВТМС, свидетельствует о том, что

процесс микрофазового разделения осуществляется уже на молекулярном уровне.

Оценка минимальных размеров структурных неоднородностей в принципе может зависеть от геометрической формы этих неоднородностей. Однако разность деполяризационных коэффициентов ($L_\perp - L_\parallel$), (формула (4)) слабо зависит от асимметрии частиц, если отношение длины к ширине данной частицы > 2 [12]. Это означает, что возможные структурные превращения в блок-сополимере при изменении концентрации компонентов лишь в незначительной степени могут повлиять на оценки ММ, вычисленные из концентрационной зависимости $\epsilon = f(W)$. Данное обстоятельство свидетельствует о надежности полученных в настоящей работе оценок минимальных размеров неоднородностей, возникающих в результате микрофазового расслоения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980.
- Сказка В.С., Ручин А.Е., Вилесов А.Д., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 7. С. 1525.
- Сказка В.С., Ручин А.Е., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 547.
- Френкель С. Я. Смеси и сплавы полимеров. Киев: Наукова думка, 1978. С. 3.
- Сказка В.С., Грищенко А.Е., Ручин А.Е., Семенов О.Б., Филиппова В.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 4. С. 295.
- Турков В.К., Грищенко А.Е., Николаев В.Я., Семенов О.Б., Филиппова В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 640.
- Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979. С. 209.
- Летуновский М.П., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Оранская Е.А., Крючков Ф.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 289.
- Broadbent S.R., Hammersly J. M. // Proc. Camb. Phil. Soc. 1957. V. 53. P. 629.
- Летуновский М.П. Препринты докл. Междунар. конф. по каучуку и резине. М., 1984. Ч. А-2. Доклад А-69.
- Грищенко А.Е. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Л.: ЛГУ, 1986.
- Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
- Грищенко А.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 10. С. 783.

Relaxational and Optical Properties of Polydimethylsiloxane–Polyvinyltrimethylsilane– Polydimethylsiloxane Ternary Block Copolymer

A. E. Grishchenko, V. K. Turkov, and O. B. Semenov

St. Petersburg State University, Universitetskaya Nab. 7/9, St. Petersburg, 199164 Russia

Abstract – The properties of polydimethylsiloxane–polyvinyltrimethylsilane–polydimethylsiloxane ternary block copolymers with different concentrations of components are studied. Two temperature regions of dielectric losses are found near -120 and $+200^\circ\text{C}$, which correspond to the glass transition temperatures of the components. The concentration dependence of the maximum values of $\tan \delta_{\max}$ corresponding to the α -relaxation process in PDMS is S-shaped. At concentrations w less than 0.2, PDMS forms a dispersed microphase; at $w > 0.6$, PVTMS forms a dispersed microphase. In the intermediate region $0.2 < w < 0.6$ both microphases form partially interpenetrating continuous structures. An essentially nonlinear concentration dependence of the block copolymer photoelasticity coefficient was found, which is explained by the effect of the shape. A formula describing the concentration dependence of the effect of the shape is proposed, which allows one to estimate the size of PVTMS aggregations. Microphase separation in the block copolymers studied occurs on the molecular level.