

УДК 541.64:547.1'128

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ СИЛОКСАНА И N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА

© 1994 г. А. С. Рамш, С. Б. Долгошеск, О. В. Московская, Н. И. Мартякова,
Г. Д. Гармашева, Н. М. Белянинова

Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева
198035 Санкт-Петербург, ул. Гапсальская, 1

Поступила в редакцию 06.09.93 г.

Методами сканирующей калориметрии, рентгеновской дифракции и двулучепреломления изучены сополимеры, полученные прививкой N-венилпирролидона на α,ω -бис-(гидрокси)олигодиметилсиликсан, содержащий 1.5 мол. % метилвинилсиликсановых звеньев. Оценено влияние состава сополимера и природы растворителя, из которого отливали пленки, на характер фазового разделения и непрерывность сегрегированных фаз.

Среди блок-сополимеров полиблочного строения значительный интерес представляют сополимеры, получаемые прививкой на гидрофобную силоксановую молекулу гидрофильного полимера.

Цель настоящей работы – исследование микрофазового разделения в сополимерах, получаемых прививкой N-венилпирролидона на α,ω -бис(гидрокси)олигодиметил(метилвинил)-силиксан, содержащий 1.5 мол. % метилвинилсиликсановых звеньев.

Содержание привитого фрагмента оценивали методами элементного анализа и ЯМР-спектроскопии после удаления соответствующих гомополимеров (в конечном продукте содержание полидиметилсиликсанового гомополимера ~30% и гомополи-N-венилпирролидонового ~15%).

Структуру пленок, получаемых отливкой из разных растворителей и с различной термообработкой, исследовали методами сканирующей микрокалориметрии, большеугловой и малоугловой рентгеновской дифракции и двулучепреломления.

Термограммы получены на комплексе "Дюпон" в температурном интервале, перекрывающем области стеклования ПДМС- и ПВП-фаз и область плавления ПДМС-фазы.

Для выяснения влияния состава, природы растворителя и неоднородности сополимеров по составу использовался метод двулучепреломления. Двулучепреломление сополимеров исследовали на установке с оптической схемой Сенармона на образцах, содержащих 7.14 и 43% ПВП. Пленки готовили из раствора в хлороформе, а также с добавкой в исходный раствор сополимера в хлороформе селективных растворителей для ПВП- и ПДМС-фаз: соответственно спирта и гексана.

На рис. 1 представлены термограммы пленок, сформированных из исходного ПВП и сополимера с 43 мол. % звеньев ВП, подвергнутых вакуумированию и термообработке. У сополимеров температурный интервал стеклования ПДМС-фазы $-130 \dots -110^\circ\text{C}$, плавление при -35°C ; область стеклования ПВП-фазы та же, что и у гомополимера ПВП [1]. Такая картина типична для блок-сополимеров с выраженной сегрегационной структурой, когда характерные для исходных гомополимеров температурные области переходов проявляются в тех же интервалах температур у сополимеров. Термообработка пленки при 100°C

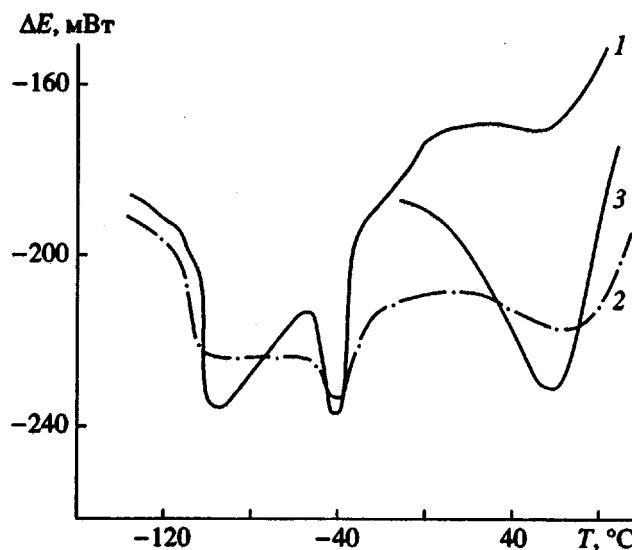


Рис. 1. Термограмма привитого сополимера с 43% ПВП, отлитого из толуола (1) и термообработанного (2). 3 – исходный ПВП.

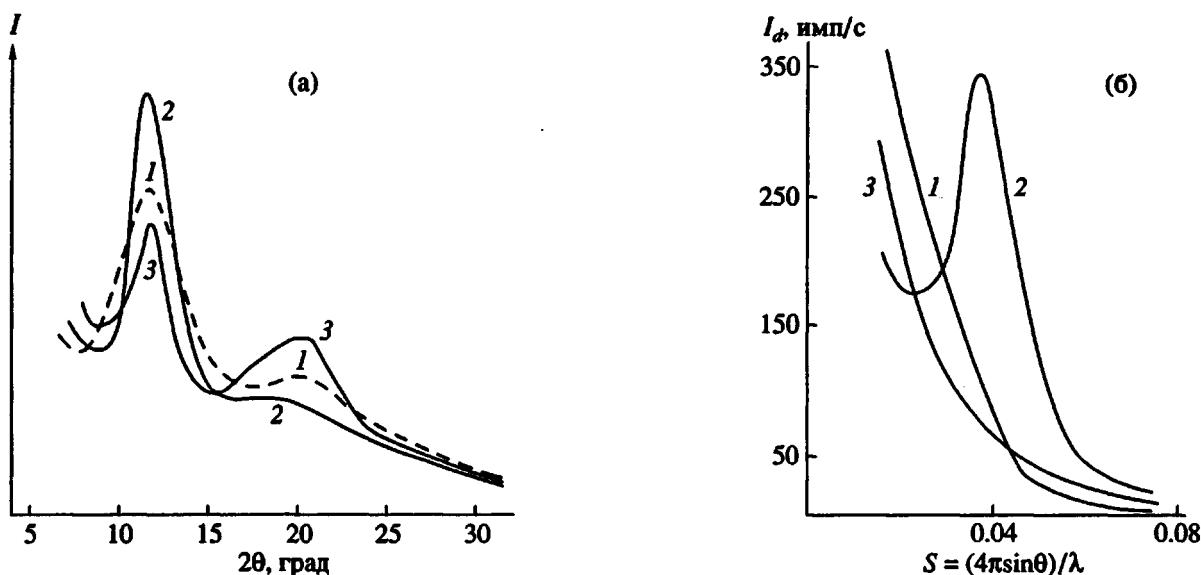


Рис. 2. Большеугловые (а) и малоугловые (б) дифрактограммы привитого сополимера с 43% ПВП (1) и двух его фракций, обогащенных ПДМС (80%) (2) и ПВП (80%) (3).

в течение 3 ч (кривая 3) приводит к лучшему фазовому разделению и "очистке" силоксановой фазы от блоков ПВП. Замена тулула, из которого отливали пленки (селективного растворителя для ПДМС), на хлороформ (термодинамически хороший растворитель для обоих компонентов сополимера) вызывает понижение температуры плавления ПДМС-фазы до -40°C , что указывает на увеличение степени "загрязнения" силоксановой фазы блоками ПВП.

Методом сканирующей калориметрии показано также, что добавка этилового спирта или гексана в исходный раствор привитого сополимера в хлороформе приводит к улучшению "чистоты" той фазы, по отношению к которой соответствующая добавка улучшает термодинамическое качество растворителя.

Таблица 1. Результаты обработки данных малоугловой рентгеновской дифракции

Растворитель	Содержание ПВП, %	R_g , Å	$\frac{A}{\Delta\rho} \times 10^{-3}$	$\overline{\Delta\rho}^2$
Хлороформ	43	143	0.84	0.96
Хлороформ–гексан	43	75	0.29	1.17
Хлороформ–спирт	43	150	0.59	1.6
Хлороформ	80 (фракция 1)	140	0.23	1.5
Хлороформ	20 (фракция 2)	150	0.13	2.3

Исследование молекулярных параметров сополимеров показало значительную гетерогенность по составу [2]. Были изучены фракции исходного привитого сополимера¹ с 43% ПВП, содержащие 80 (фракция 1) и 20% ПВП (фракция 6).

Фракция, содержащая значительные количества ПВП, не показывает наличие кристаллизующейся ПДМС-фазы. Неспособность ПДМС-фазы кристаллизоваться при больших содержаниях жесткого блока и в особенности при небольшой длине силоксанового блока известна, например, для арилатсилоксановых блок-сополимеров [3].

Фракция, обогащенная ПДМС, по данным того же метода сканирующей микрокалориметрии, имеет в низкотемпературной области характерный для ПДМС интервал плавления. В высокотемпературной области наблюдается широкий переход, связанный со стеклованием ПВП-фазы. Температурное положение этого перехода тождественно для фракций, обогащенных как ПДМС, так и ПВП.

Большеугловые рентгеновские дифрактограммы (рис. 2а), полученные на дифрактометре ДРОН-3, демонстрируют независимое рассеяние на сегрегированных фазах, о чем свидетельствует наличие двух максимумов аморфного гало, практически близких по угловому расположению с соответствующими максимумами на дифрактограммах исходных гамополимеров. Интенсивность коррелирует главным образом с относительным составом сополимеров. Такие факторы как природа растворителя, влияние отжига, несмотря на

¹ Фракции предоставлены Л.М. Терентьевой и Е.Г. Эренбург.

достаточно высокую точность измерения, проявляются очень слабо.

Малоугловые рентгеновские дифрактограммы показывают, что наличие микрофазового разделения сопровождается протяженным по угловому диапазону спадом интенсивности с увеличением угла дифракции (рис. 2б). Для фракции, обогащенной ПДМС, характерно наличие интенсивного максимума, связанного с упорядоченным взаимным расположением доменов ПВП, что, по-видимому, является следствием однородности фракции.

Обработка малоугловых данных с использованием пакета прикладных программ типа "Сирена" позволила рассчитать радиус инерции доменов R_s , удельную поверхность домена S_y и флюктуацию электронной плотности $\overline{\Delta\rho^2}$ (табл. 1). По порядкам величин приведенные значения параметров гетерогенности типичны для силоксансодержащих блок-сополимеров [4]. Наибольшей величиной флюктуации электронной плотности характеризуется фракция 6, обогащенная ПДМС при сохранении величины R_s и наименьшей S_y , что свидетельствует о высокой степени фазового разделения для этого образца. Самые низкие зна-

чения $\overline{\Delta\rho^2}$ и наибольшие значения S_y , по сравнению с соответствующими величинами для остальных образцов характерны для пленки нефракционированного образца с 43% ПВП. Это показывает, что гетерогенность по составу исходного нефракционированного образца приводит не только к отсутствию порядка во взаимном расположении доменов, но и существенному ухудшению фазовой сегрегации.

На рис. 3 представлены зависимости двулучепреломления Δn от приложенного механического напряжения σ . В теории двулучепреломления показано, что график зависимости $\Delta n - \sigma$ в начальной области деформаций имеет тангенс угла наклона, равный оптическому коэффициенту напряжения C_σ и пропорциональный оптической анизотропии сегмента Куна [5]. Зависимости $\Delta n - \sigma$ для различных образцов показывают, что для составов с 7 и 14% ПВП, отлитых из хлороформа, роль матрицы выполняет в основном ПДМС-фаза, что подтверждается близкими величинами начального наклона соответствующих кривых.

Методом двулучепреломления показано, что введение спирта приводит для состава с 14 и 43% ПВП к возникновению непрерывной фазы, образованной ПВП-блоками, что следует из значительного увеличения тангенса угла наклона соответствующих кривых при малом механическом нагружении. Для фракции 6 сополимера, обогащенной ПДМС, и вулканизата ПДМС-каучука совпадение начального наклона зависимостей $\Delta n - \sigma$ однозначно доказывает, что матрицей для

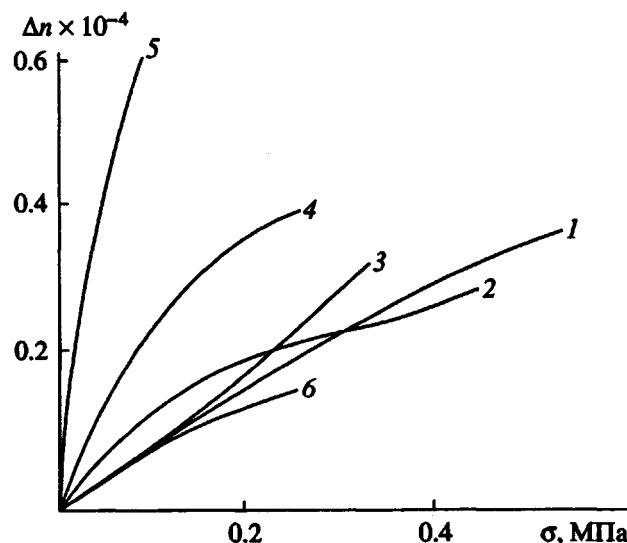


Рис. 3. Зависимость двулучепреломления от механического напряжения. 1 - вулканизат СКТНВ-1; 2 - 4 - привитые сополимеры, содержащие 7 (2), 14 (3) и 43% звеньев ПВП (4); 5, 6 - фракции сополимера с 43% ПВП, обогащенные ПВП (80%) (5) и ПДМС (80%) (6).

фракции 6 является ПДМС-фаза. Для фракции 1 матрицей является ПВП.

Для пленок с 43% ПВП, отлитых из раствора в хлороформе, промежуточное значение тангенса угла наклона явно указывает, что для этого образца мы имеем дело с развитой непрерывностью обеих фаз. В целом данный состав надо, по-видимому, рассматривать как нерасслаивающуюся смесь молекул сополимеров с различным содержанием ПВП, стабилизированную за счет дифильной природы самого сополимера.

Таблица 2. Зависимость модуля упругости от состава сополимера и природы растворителя

Содержание ПВП, %	Растворитель	E, МПа
7	Хлороформ	1.17
7	Хлороформ-гексан	0.69
7	Хлороформ-спирт	1.53
14	Хлороформ	1.05
14	Хлороформ-гексан	0.78
14	Хлороформ-спирт	1.50
43	Хлороформ	2.10
43	Хлороформ-гексан	1.53
43	Хлороформ-спирт	3.15

В табл. 2 представлены величины модуля упругости E в зависимости от состава и природы растворителя. Заметно увеличение E при повышении содержания ПВП и росте доли нагруженных цепей ПВП для пленок при постоянном составе, если улучшается термодинамическое качество растворителя по отношению к ПВП-фазе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона. М.: Наука, 1970.
2. Долгоплоск С.Б., Терентьев Л.М., Московская О.В., Эренбург Е.Г., Голубев В.В., Мартякова Н.И. // Высокомолек. соед. (в печати).
3. Годовский Ю.К., Дубовик Л.Л., Папков В.С., Долгоплоск С.Б., Валецкий П.М., Слонимский Г.Л., Виноградова С.В., Коршак В.В. // Докл. АН СССР, 1977. Т. 232. № 1. С. 105.
4. Рамш А.С. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ВНИИСК им. С.В. Лебедева, 1985.
5. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.

Structure and Properties of Siloxane-N-Vinylpyrrolidone Copolymers

A. S. Ramsh, S. B. Dolgoplosk, O. V. Moskovskaya, N. I. Martyakova,
G. D. Garmasheva, and N. M. Belyaninova

Lebedev Research Institute of Synthetic Rubber, ul. Gapsal'skaya 1, St. Petersburg, 198035 Russia

Abstract – The copolymers synthesized by grafting *N*-vinylpyrrolidone to α,ω -bis(hydroxy)oligodimethylsiloxane containing 1.5 mol % of methylvinylsiloxane units were studied using DSC, X-ray diffraction, and birefringence. The effects of the copolymer composition and of the solvent used to cast the films on phase separation and continuity of the segregated phases were examined.