

УДК 541.64:539.2:547.1'128

НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА СИЛОКСАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ С ГИБКИМИ И ЖЕСТКИМИ СИЛОКСАНОВЫМИ БЛОКАМИ

© 1997 г. Л. Н. Панкратова*, В. Н. Соколов **, Н. В. Мазурина*,
Е. С. Оболонкова ***, А. Ю. Рабкина****, Л. И. Кутейникова ****, Б. Г. Завин****

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова.

Химический* и геологический** факультеты

119899 Москва, Воробьевы горы

***Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук
117415 Москва, ул. Профсоюзная, 70

****Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 18.02.97 г.

Принята в печать 14.05.97 г.

Исследована надмолекулярная структура полидиметилфенилсилесквиоксановых блок-сополимеров с различным содержанием диметилсилоксановых и фенилсилесквиоксановых блоков. Показано, что исследованные соединения являются блок-сополимерами, а не механическими смесями. Установлено, что независимо от соотношения диметилсилоксановых и фенилсилесквиоксановых блоков надмолекулярная структура этих блок-сополимеров представляет собой сферические образования, величина которых зависит от размеров составляющих их блоков. Размеры сфероидов исследованных блок-сополимеров не обнаруживают зависимости от их молекулярной массы.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что блок-сополимеры способны образовывать три основных морфологических типа структур: сферы, цилиндры и ламели; переход от одного морфологического типа к другому определяется объемным соотношением фаз и молекуллярной массой блоков [1]. Морфология блок-сополимеров с силоксановыми блоками зависит от ММ силоксановых блоков; если она не превышает ~5000 [2], то блок-сополимеры имеют однофазную морфологию, если превышает – блок-сополимеры состоят из двух фаз. Отмечено, что в блок-сополимерах типа полисульфон-ПДМС компонент, содержание которого выше, образует непрерывную фазу, тогда как второй распределяется в нем в виде дискретных агрегатов. Кроме того, отмечено [2], что в зависимости от состава и внешних условий возможно некоторое совмещение фаз.

Свойства силоксансодержащих блок-сополимеров представляют значительный интерес, поскольку силоксановые блоки имеют низкую температуру стеклования, обладают высокой стойкостью к излучениям, хорошей газопроницаемостью.

Особое внимание привлекают такие блок-сополимеры, гибкие и жесткие блоки в которых образованы различными по структуре силоксанами. Наиболее интересным представляется полидиметилфенилсилесквиоксан. Во-первых, потому,

что эти блок-сополимеры можно использовать при получении радиационно-, термо- и коррозионностойких покрытий после модификации их под действием излучений. Во-вторых, такие блок-сополимеры можно модифицировать, применяя сшивающие низкомолекулярные агенты, взаимодействующие с группами OH фенилсилесквиоксановых (ФССО) блоков [3]. Морфология полидиметилфенилсилесквиоксановых блок-сополимеров, сшитых при взаимодействии с γ-амино-пропилтриэтоксисиланом, описана в работах [4, 5]. Авторами сделан вывод, что надмолекулярная структура сшитых таким образом блок-сополимеров реализуется в виде фибриллярных образований (доменов), расположенных на фоне бесструктурной матрицы. В то же время фазового расслоения несшитых блок-сополимеров при их электронно-микроскопическом исследовании авторам этих работ зафиксировать не удалось. В работах последних лет [6, 7] для ди- и триблочных сополимеров большей ММ наблюдали микрофазное разделение, причем домены имеют форму как сфероидов [6], так и ламелей [7].

Предметом настоящего исследования являются силоксановые блок-сополимеры, содержащие разнородные олигомерные силоксановые блоки. Цепи макромолекул таких БСП построены из чередующихся гибких и жестких фрагментов, которыми являются соответственно линейные

Характеристики исследованных силоксановых блок-сополимеров

Блок-сополимер	Количество звеньев в одном блоке		M_n	Содержание OH-групп, %	Относительная плотность d , г/см ³	Содержание диметилцикло-силоксанов D_n , мг/г
	ДМС (m)	ФССО (n)				
I	20	5	21000	1.10	1.12	77.0
II	20	10	17900	2.30	1.09	21.8
III	20	20	12500	4.10	1.07	Следы
IV	40	10	4400	0.95	1.04	Следы
V	40	20	5900	2.34	1.06	Следы
VI	80	40	10300	1.80	1.05	25.2

диметилсилоксановые и поликлинические олигофенилсилесквиоксановые блоки. Исследованные блок-сополимеры имели общую формулу — $\{-(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\}_m\{[\text{PhSiO}_{1.5}]_a[\text{PhSi}(\text{O})\text{OH}]_{1-a}\}_n$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики исследуемых блок-сополимеров представлены в таблице. Необходимо отметить, что в блок-сополимерах с одинаковым содержанием ДМС-блоков при увеличении содержания фенильных блоков соответственно снижается количество диметилцикло-силоксанов, найденных в качестве примесей в исходных олигомерах, что, по-видимому, обусловлено особенностями синтеза этих соединений. Образцы представляют собой бесцветные пленки толщиной ~1.0–1.5 мм; для электронно-микроскопических исследований образцы нарезали столбиками, делали поперечный надрез, скальывали при ~77 К, затем образцы вакуумировали до 10^{-2} атм и проводили плазменное напыление золотом. Исследование проводили на растровом электронном микроскопе "S-800

Scanning Electron Microscope" фирмы "Hitachi", имеющим гарантинное разрешение 20 Å. Полученные экспериментальные данные обрабатывали при помощи компьютерной программы; рассчитаны плотность распределения сфероидов и относительная площадь, занимаемая ими.

Относительную плотность блок-сополимеров определяли при помощи пикнометров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При увеличении в 50000 раз в блок-сополимерах I–III наблюдаются сфероиды, равномерно и плотно занимающие все поле обзора (рис. 1). Для блок-сополимеров IV и V мы наблюдали домены больших размеров, при этом они имели форму сфероидов, расположенных на фоне непрерывной матрицы. Средние диаметры сфероидов в блок-сополимерах I–V составляли ~0.02, ~0.04, ~0.06, ~0.08, ~0.15 мкм соответственно (рис. 2). Обнаружено, что средняя величина сфероидов в блок-сополимере VI достигает нескольких микрон. Оказалось, что блок-сополимер VI представляет собой

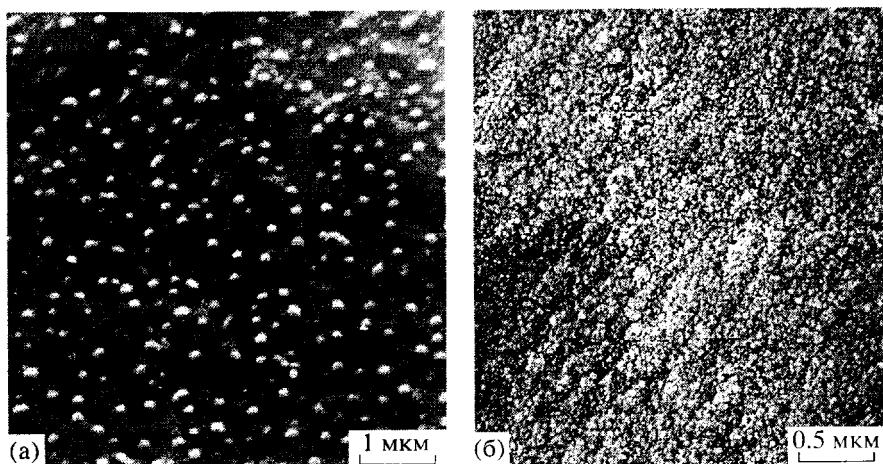


Рис. 1. Фотографии поверхностей скола блок-сополимеров I (а) и IV (б).

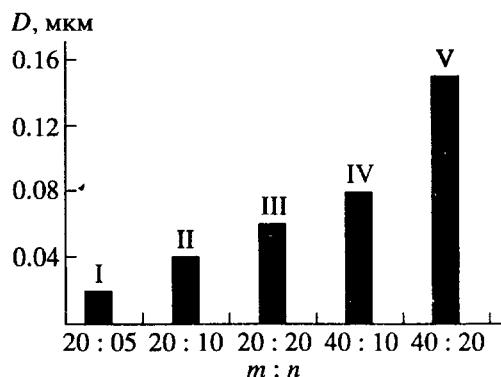


Рис. 2. Зависимость диаметра сфероидов D от числа звеньев в ДМС-(m) и ФССО-блоках (n) для блок-сополимеров I–V.

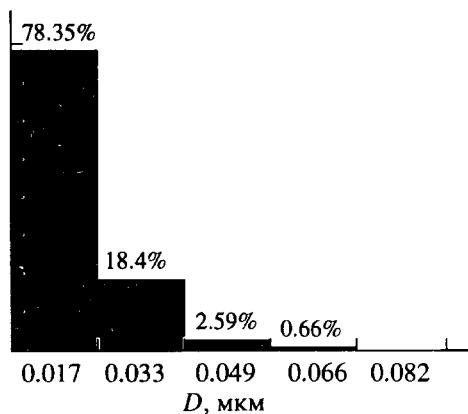


Рис. 3. Распределение сфероидов по их эквивалентным диаметрам в блок-сополимере I.

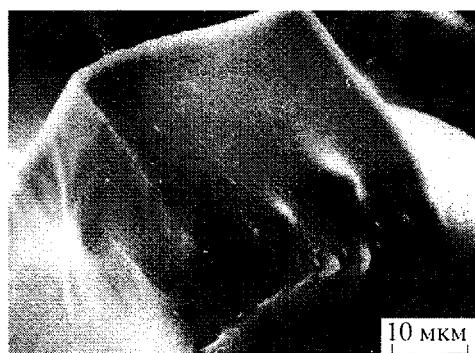


Рис. 4. Фотография поверхности механической смеси ПДМС и ПФССО, взятых в соотношении 20 : 5.

смесь блок-сополимера и гомополимеров. Влияние M_n блок-сополимеров на диаметр сфероидов не обнаружено. Также не обнаружено влияния возможных примесей (смеси диметилциклоси-

локсанов), неизбежных в процессе синтеза, на надмолекулярную структуру блок-сополимеров.

Типичная расчетная кривая распределения сфероидов по их размерам приведена на рис. 3. Интересно, что средние размеры сфероидов, полученные для блок-сополимеров I–III (соответственно $M_n = 21000, 17900$ и 12500) сопоставимы с размерами макромолекулы, если принять во внимание следующие параметры: длина связи Si–O равна $1,68 \text{ \AA}$, угол связи Si–O–Si – 150° , а O–Si–O – 110° .

Методом электронной микроскопии мы наблюдали поверхности механических смесей полидиметилсилоксана и полифенилсилексиоксана, взятых в тех же соотношениях, что и в блок-сополимерах. Зафиксировано резкое различие между блок-сополимерами и механическими смесями. В смесях на фоне "непрерывной" фазы видны образования различных размеров (1–100 $\mu\text{мм}$) и форм (сфероиды, кубы), хаотично расположенные по полю обзора (рис. 4). Все это показывает, что исследуемые вещества являются блок-сополимерами, а не механическими смесями.

Нами найдена относительная плотность блок-сополимеров I–VI. Результаты электронной микроскопии, представленные выше, коррелируют с данными по их относительной плотности, т.е. относительные плотности уменьшаются с увеличением размеров блоков.

Итак, определено, что при разрешении $20–40 \text{ \AA}$ блок-сополимеры представляют собой сфероиды: в блок-сополимерах I–III они плотно занимают поле обзора; в IV–VI – наблюдаются на фоне непрерывной матрицы; диаметры сфероидов исследованных блок-сополимеров не обнаруживают зависимости от их молекулярной массы.

Совокупность полученных и литературных данных свидетельствует о том, что исследованные в настоящей работе силоксановые блок-сополимеры, несмотря на несовместимость составляющих их блоков, в силу присущей всем органосилоксанам склонности к свертыванию, могут образовывать кластеры.

Авторы благодарят Л.Т. Бугаенко за постоянное внимание к работе и полезные обсуждения результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980. С. 66.
2. Noshay A., Matzner M. // Angew. Makromol. Chem. 1974. B. 37. S. 215.
3. Райгородский И.М., Рабкин В.С., Киреев В.В. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 3. С. 445.

4. Бернштейн В.А., Левин В.Ю., Егорова В.Н., Жданов А.А., Слонимский Г.Л., Рабкина А.Ю., Завин Б.Г., Гриценко О.Т. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2360.
5. 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.
6. Hsieh B.R., Antoniadis H., Bland D.C., Feld W.A. // Adv. Mat. 1995. V. 7. № 1. P. 36.
7. Monomatsu M., Nie H.-Y., Mizutami W., Tokumoto H. Jpn J. Appl. Phys. 1994. V. 33. № 10. P. 3775.

Supermolecular Structure of Siloxane Block Copolymers with Flexible and Rigid Siloxane Blocks

L. N. Pankratova*, V. N. Sokolov, N. V. Mazurina*, E. S. Obolonkova***,
A. Yu. Rabkina****, L. I. Kuteinikova****, and B. G. Zavin******

* Chemical and ** Geological faculties, Moscow State University,
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia

*** Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117415 Russia

**** Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Supermolecular structures of poly(dimethylphenylsilsesquioxane) block copolymers are studied with various content of dimethylsiloxane and phenylsilsesquioxane blocks. The compositions under study are shown to be block copolymers rather than mechanical mixtures. It is established that, irrespective of the dimethylsiloxane and phenylsilsesquioxane block ratio, the supermolecular structure of these block copolymers represents spherical formations, which the size depending on that of the component blocks. The size of spheroids in the block copolymers studied shows no dependence on their molecular mass.