

УДК 541.64:536.7:541.1'128

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВО-АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛИБЛОЧНЫХ СИЛОКСАНИМИДНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

© 1998 г. Е. А. Сидорович*, А. А. Мартыненков **, А. Е. Трофимов**, В. М. Светличный**, О. А. Незабудкина*, В. В. Кудрявцев**

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

**Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 30.12.97 г.
Принята в печать 13.07.98 г.

Установлено, что несмотря на малый жесткий блок, состоящий всего из одного имидного звена, полисилоксанимиды правомерно рассматривать как полиблочны блок-сополимеры, в которых проявляется микрофазовая сегрегация блоков. Изучено влияние числа диметилсилоксановых звеньев в гибком блоке на фазово-агрегатное состояние и характер фазовой сегрегации полисилоксанимидов. Найдена область критического содержания диметилсилоксановых звеньев в гибком блоке, в которой происходит переход от структуры с микрофазовым разделением блоков к однофазовой структуре. Проведен расчет ММ и параметра сетки зацепления M_e полимеров, объясняющий расхождение между температурой α -перехода имидного блока полисилоксанамида и температурой α -перехода соответствующего полииамида.

Полисилоксанимиды (ПСИ), как новый класс полимеров, по комплексу своих физико-механических свойств занимают промежуточное положение между полисилоксанами и ароматическими полимиидами, что открывает широкие возможности их применения в различных областях техники. К характерным особенностям ПСИ относятся высокая эластичность, низкие внутренние напряжения при деформациях, низкое водопоглощение, высокая плазмостойкость и отличная адгезия к кремнийсодержащим подложкам по сравнению с полимиидами. ПСИ обладают также повышенной термостойкостью, высокими прочностными свойствами, химической и радиационной стойкостью по сравнению с полисилоксанами. Полимеры данного класса также отличают высокие диэлектрические показатели, масло- и бензостойкость, легкость вулканизации [1].

В настоящей работе мы попытались выяснить, какие особенности строения ПСИ определяют ранее установленные свойства. В частности, мы исходили из предположения, что, невзирая на малый имидный блок, ПСИ можно рассматривать

как полиблочный блок-сополимер, в котором может проявиться микрофазовое разделение блоков.

В настоящее время известно большое число полиблочных блок-сополимеров на основе ПДМС в качестве гибкого блока и различных жестких блоков как силоксановой, так и иной природы [2–7]. Критическая молекулярная масса M_{kp} (начиная с которой следует ожидать микрофазовое разделение в блок-сополимерах) зависит в первую очередь от разности параметров растворимости блоков $\Delta\delta$. Например, при использовании в качестве жесткого блока полиметилфенилсилоксана ($\Delta\delta = 1.4 \text{ Дж}^{1/2}\text{см}^{3/2}$), как показано в работе [2], фазовое разделение происходит при наличии не менее 20 звеньев в жестком блоке. В случае же полиарилатсилоксанов ($\Delta\delta = 7.2 \text{ Дж}^{1/2}\text{см}^{3/2}$) микрофазовая сегрегация происходит уже при наличии пяти арилатных звеньев в жестком блоке [3]. В работе [4] сегрегацию наблюдали на структурированных

карбофункциональных кремнийорганических макродизоцианатах, жесткий блок которых состоит из одного изоциануратного звена.

Хотя в изучаемых в настоящей работе полисилоксанидах жесткий блок состоит всего из одного имидного звена, большая разность параметров растворимости блоков ($\Delta\delta = 10.2 \text{ Дж}^{1/2}\text{см}^{-3/2}$) позволяет сделать предположение о возможности проявления в ПСИ микрофазового разделения (которое в свою очередь определяет комплекс основных свойств блок-сополимеров).

Учитывая это, в настоящей работе проводили исследование фазово-агрегатного состояния поливинильных силоксанимидных блок-сополимеров, в которых жесткий блок содержит одно имидное звено, а число диметилсилоксановых звеньев в гибком блоке варьируется в широких пределах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

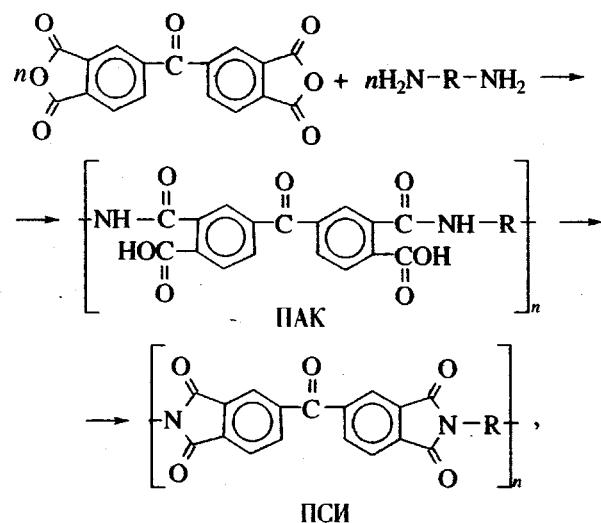
При синтезе ПСИ использовали следующие мономеры: диангидрид 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты, α , ω -бис-(γ -аминопропил)олигосилоксаны с различным числом силоксановых звеньев и различными заместителями при атомах кремния, а также 4,4'-бис-(4"-аминофенилтио)дифенилоксид.

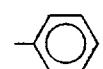
α , ω -Бис-(γ -аминопропил)олигосилоксаны получали по методике [8]. При синтезе диметилсилоксановых и метилфенилсилоксановых диаминов соответственно использовали тетраметилциклотетрасилоксан (Д-4) и триметилтрифенилциклотрисилоксан (А-3). ММ синтезированных диаминов контролировали титрованием по концевым аминогруппам 0.1 н раствором соляной кислоты. По

результатам титрования фактическая ММ совпадала с теоретически вычисленной.

Растворители (ТГФ, ДМАА, толуол) осушали гидридом кальция и перегоняли на ректификационной колонке.

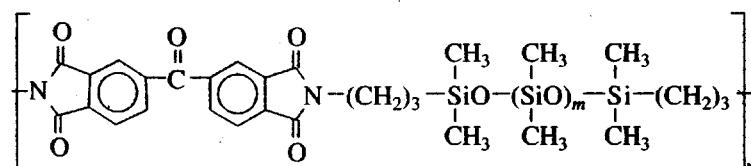
ПСИ получали по двухстадийной схеме синтеза [8]



где R = -(CH₂)₃-SiO-(SiO)_m-Si-(CH₂)₃-, R' = -CH₃,
 (PAK – полиамидокислота).

На первой стадии в растворе ТГФ получали ПАК, которую затем, на второй стадии, подвергали термической имидизации в растворе ДМАА с отгонкой воды в виде азеотропа с толуолом.

Синтезировали ПСИ общей формулы



со значениями $m = 98$ и $R' = \text{CH}_3$ (ПСИ-1), $m = 8$ и $R' = \text{CH}_2$ (ПСИ-2), $m = 8$ и $R' = \text{C}_6\text{H}_5$ (ПСИ-3), $m = 0$ (ПСИ-4).

Для придания прочности в образец ПСИ-1 вводили 4 мас. % 4,4'-бис-(4"-аминофенилтио)дифенилоксида. ПСИ-1–ПСИ-3 содержали 2% метилвинилсилоксановых групп от общего числа органосилоксановых групп, что обеспечивало возможность

шивки полимеров. Для этого в ПСИ вводили 5 мас. % перекиси дикумила, а затем осуществляли вулканизацию при 150°C.

Фазово-агрегатное состояние ПСИ исследовали на основе измерения вязкоупругих характеристик на маятниковом эластометре КС [9, 10] и на вискоанализаторе "Метравиб" в широком температурном интервале (-150 ... +200°C) при частоте

10–30 Гц. Измерения производили в сканирующем режиме при повышении температуры со скоростью 5 град/мин (образец предварительно охлаждали до температуры на 20°C ниже температуры стеклования).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Приближенная оценка критической молекулярной массы блоков M_{kp} (начиная с которой происходит микрофазовое разделение), проведенная в соответствии с работой [11], приводит к $M_{kp} \approx 270$. Полученное значение указывает на возможность микрофазового разделения при достаточной протяженности силоксанового блока, так как ММ имидного блока больше M_{kp} .

Рассмотрение вязкоупругого поведения ПСИ будем проводить в порядке понижения числа силоксановых звеньев в гибком блоке.

На рис. 1 представлен температурный ход $\text{tg}\delta$ и динамического модуля упругости E для ПСИ-1 (несшитого и сшитого перекисью дикумила), содержащего 100 диметилсилоксановых звеньев в гибком блоке.

Как видно из рис. 1, температурные зависимости вязкоупругих характеристик носят сложный характер. В первую очередь обращает на себя внимание раздельное проявление подвижности в гибком и жестком блоке. Как для несшитого (рис. 1а), так и для сшитого блок-сополимера (рис. 1б) при -115°C наблюдается α -переход гибкого блока, связанный с проявлением сегментальной подвижности диметилсилоксановых звеньев. При температуре 0–10°C наблюдается максимум для сшитого (рис. 1б) и вырожденный максимум для несшитого блок-сополимера (рис. 1а). На основании полученных ранее данных на блок-сополимерах с диметилсилоксановым гибким блоком [2–7] можно заключить, что этот переход не связан с гибким блоком. Кроме того, как будет показано далее, замена диметилсилоксановых звеньев в гибком блоке на метилфенилсилоксановые не влияет на температуру рассматриваемого перехода. Учитывая это, переход при 0–10°C мы относим к жесткому блоку. Высокое значение $\text{tg}\delta_{\max}$ дает основание полагать, что этот переход ответствен за начало проявления молекулярной подвижности жесткого блока. Эти данные свидетельствуют о том, что, невзирая на наличие одного звена в имидном блоке в этих полиблочных блок-сополимерах происходит микрофазовое

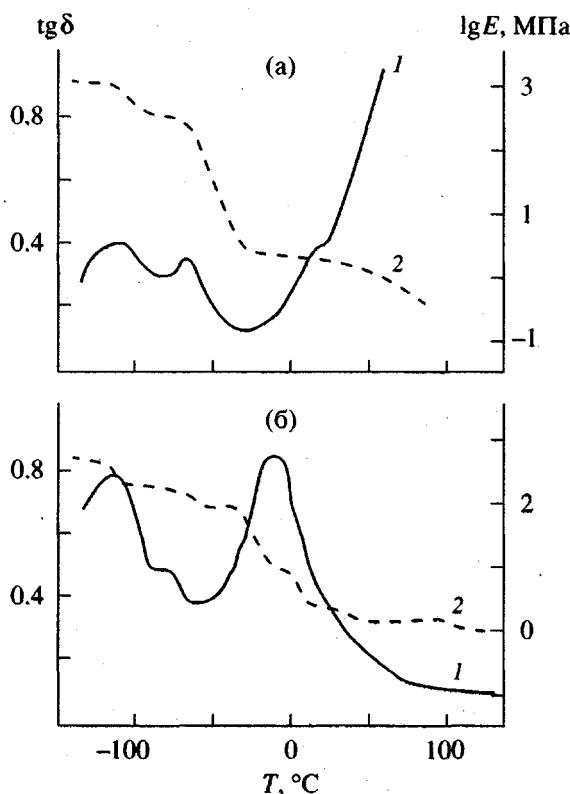


Рис. 1. Температурная зависимость $\text{tg}\delta$ (1) и $\lg E$ (2) несшитого (а) и сшитого (б) ПСИ-1, содержащего 100 диметилсилоксановых звеньев в гибком блоке.

разделение блоков, которое является следствием большой разности параметров растворимости имидного и силоксанового блоков и соответствует приведенным выше результатам расчета M_{kp} .

Помимо двух рассмотренных переходов на кривой $\text{tg}\delta$ наблюдается максимум при -70°C, связанный с процессом кристаллизации в гибком силоксановом блоке, которая ярко проявляется в случае несшитого ПСИ (степень кристалличности 30%). При более высоких температурах силоксановый блок начинает плавиться. Динамический модуль упругости в области плавления падает с 500 до 4.5 МПа. Как следует из кривой динамического модуля, полное плавление происходит при -35°C. Эти данные соответствуют результатам, полученным для ПДМС.

В случае сшитого ПСИ (рис. 1б) кристаллизационные переходы более размыты за счет его более низкой степени кристалличности (7%).

Различие высоты низкотемпературных пиков ($\text{tg}\delta_{\max}$) также связано с различной степенью кристалличности сшитого и несшитого ПСИ-1 – чем

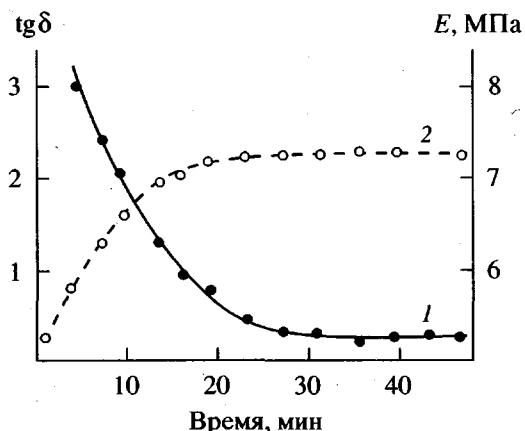


Рис. 2. Изменение $\text{tg}\delta$ (1) и E (2) ПСИ-1 в процессе сшивки при помощи перекиси дикумилла и при температуре 150°C.

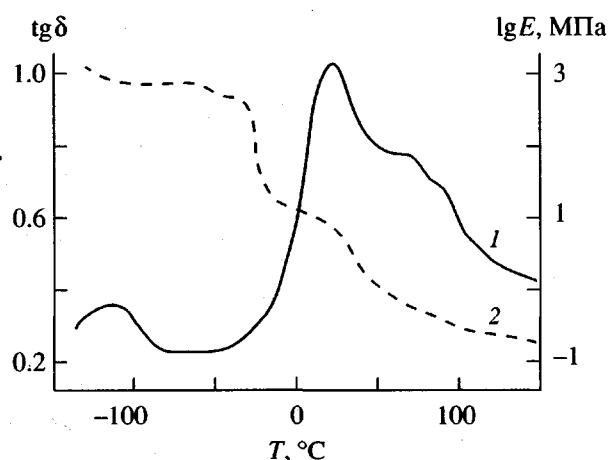


Рис. 3. Температурная зависимость $\text{tg}\delta$ (1) и $\lg E$ (2) сшитого ПСИ-2, содержащего 10 диметилсилоксановых звеньев в гибком блоке.

выше степень кристалличности, тем больше ограничивается сегментальная подвижность диметилсилоксановых звеньев.

Значительно отличается также температурный ход $\text{tg}\delta$ и E при положительных температурах (выше температуры перехода имидного блока). Если для несшитого полимера вследствие низкой ММ начинается процесс течения, приводящий к снижению E и росту $\text{tg}\delta$, то для сшитого полисилоксанамида для $\text{tg}\delta$ и E наблюдается область плато, вплоть до температуры 200°C (температуры окончания измерений).

Для ПСИ-1 также были проведены исследования кинетических закономерностей процесса сшивки при 150°C. Как видно из рис. 2, изменения

$\text{tg}\delta$ и E в ходе вулканизации указывают на то, что процесс сшивки в ПСИ полностью завершается за 20–30 мин.

Далее рассмотрим поведение ПСИ-2, содержащего 10 диметилсилоксановых звеньев в гибком блоке, который также был сшит с помощью перекиси дикумилла. Как следует из рис. 3, для этого ПСИ наблюдается две области перехода. Первый, слабо выраженный низкотемпературный переход, связан с проявлением сегментальной подвижности в гибком блоке. Причем в отличие от ПСИ-1 низкая величина $\text{tg}\delta_{\max}$ обусловлена в первую очередь с относительно высоким содержанием жесткого блока, а не кристалличностью гибкого блока, которая для образца 2, содержащего 10 диметилсилоксановых звеньев, практически не проявляется, что связано с малым числом звеньев в силоксановом блоке. Второй, мультиплетный переход, простирается в достаточно широкой температурной области с наиболее интенсивным максимумом при 20°C. Здесь уместно отметить, что для ПСИ того же состава, но у которого диметилсилоксановые звенья заменены на метилфенилсилоксановые (ПСИ-3), температура имидного перехода также составляет 20°C. Мультиплетность α -перехода является следствием большей затрудненности микрофазовой сегрегации за счет короткой длины блоков и проявлением так называемой смешанной фазы.

Таким образом, в полисилоксанамидных полимерах, содержащих 10 силоксановых звеньев в гибком блоке, также имеет место микрофазовая сегрегация. Этот результат подтверждает расчет M_{kp} , предсказывающий сохранение микрофазовой сегрегации для ПСИ с 10 силоксановыми звеньями.

Нами также был синтезирован ПСИ с минимальным числом силоксановых звеньев, равным двум (ПСИ-4). Результаты его исследования представлены на рис. 4. Для такого полимера наблюдается узкая единичная область α -перехода при 85°C, характерная для сополимеров со статистическим распределением звеньев, т.е. при наличии двух диметилсилоксановых звеньев микрофазового разделения не происходит. Этот результат согласуется с расчетной величиной M_{kp} , указывающей на необходимость наличия не менее четырех диметилсилоксановых звеньев в гибком блоке для осуществления микрофазовой сегрегации в ПСИ.

Как известно, для ароматических полииамидов температура α -перехода составляет более 200°C [12], поэтому на первый взгляд кажется не совсем понятным, чем объясняется относительно низкая

температура, которую мы связываем с α -переходом в имидном блоке. Низкое значение температуры α -перехода ПСИ-4 (85°C) по сравнению с ароматическими полиимидами связано в первую очередь со структурными различиями ПСИ-4 (замена ароматического диамина на силоксансодержащий алифатический диамин). В то же время оказалось неожиданным, что температура α -перехода имидного блока в ПСИ-1–ПСИ-3 ниже температуры перехода в ПСИ-4 более чем на 60°C .

Одним из объяснений этого могло быть различие в ММ. В связи с этим предположением для ПСИ-4 оценивали ММ с помощью теории Марвина–Озера [13, 14] и производили расчет параметра сетки зацеплений M_e – молекулярной массы отрезка цепи между двумя соседними зацеплениями.

Как следует из результатов расчета, для ПСИ-4 величина параметра сетки зацеплений M_e составляет 14.5×10^3 . Значение же его молекулярной массы (4.8×10^4) превышает величину M_e . Поскольку ММ жесткого блока в ПСИ (<1000) значительно ниже, чем M_e , она попадает в ту область ММ, где сетка зацеплений отсутствует и где с уменьшением ММ блока наблюдается рост молекулярной подвижности, приводящий к значительному понижению температуры стеклования. В аналитической форме эта зависимость температуры стеклования от ММ впервые была описана Fox и Flory [15, 16].

Приведенные экспериментальные данные и расчет молекулярных параметров полимеров показывают, что температурный переход, наблюдаемый при 0 – 20°C , связан с проявлением подвижности имидного блока, в котором сетка зацеплений отсутствует, и объясняют причину существенного расхождения температуры этого перехода с температурой α -перехода как ПСИ-4, содержащего в полимерном звене дисилоксан, так и ароматического имидного гомополимера, что на первый взгляд казалось неожиданным.

Таким образом, в результате проведенной работы показано, что исследованные ПСИ правильно рассматривать как полиблочные системы, у которых жесткий блок состоит из одного имидного звена и которые проявляют микрофазовую сегрегацию блоков.

Установлено влияние числа диметилсилоксановых звеньев в гибком блоке на фазово-агрегатное состояние и характер фазовой сегрегации ПСИ. Показано, что даже при наличии 10 диметилсилоксановых звеньев в гибком блоке в ПСИ происходит микрофазовая сегрегация. При сни-

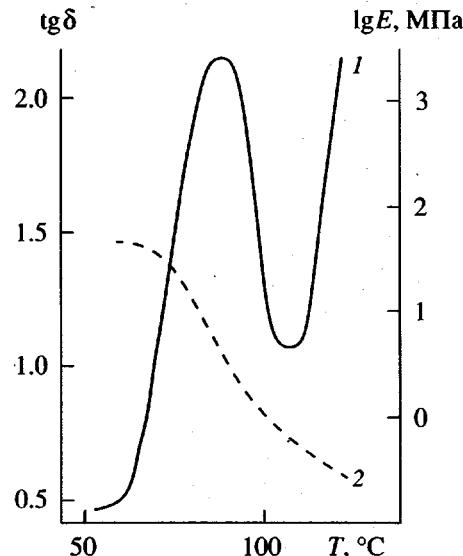


Рис. 4. Температурная зависимость $\text{tg}\delta$ (1) и $\lg E$ (2) ПСИ-4, содержащего два диметилсилоксановых звена в гибком блоке.

жении числа диметилсилоксановых звеньев до двух ПСИ ведет себя как сополимер со статистическим распределением звеньев – с единой областью α -перехода. Полученные результаты находятся в соответствии с расчетной M_{kp} , при которой возможно микрофазовое разделение в блок-сополимере, и обусловлены высокой разностью параметров растворимости силоксанового и имидного блоков.

Проведенный анализ молекулярных параметров (молекулярной массы и параметра сетки зацеплений M_e) показывает, что большое различие между температурой перехода имидного блока и температурами α -перехода ароматических полиимидов и ПСИ, содержащего дисилоксан, связано с тем, что ММ блока существенно ниже параметра M_e и лежит в той области ММ, в которой уменьшение ММ приводит к резкому понижению температуры стеклования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Arnold C.A., Summers J.D., Chen Y.P., Bott R.H., Chen D., McGrath J.E. // Polymer. 1989. V. 30. № 6. P. 989.
- Сидорович Е.А., Рами А.С., Иванов А.Ю., Суркова Н.С., Белянинова Н.М., Лазарев С.Я., Лобков В.Д. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 8. С. 1676.
- Рами 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.

4. Аскадский А.А., Суров Г.В., Панкратов В.А., Френкель Ц.М., Макарова Л.И., Жданов А.А., Благодатских И.В., Пастухов А.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1528.
5. Сидорович Е.А., Марей А.И., Долгоплоск С.Б. // Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наукова думка, 1974. С. 132.
6. Рейхсфельд В.О., Милешкевич В.П., Норден Н.Э., Сидорович Е.А., Рамш А.С. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 6. С. 646.
7. Ношей А., Мак-Грам Д. // Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980. С. 478.
8. Погоцкая Г.А., Мартыненков А.А., Трофимов А.Е., Светличный В.М., Кудрявцев В.В. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 2. С. 321.
9. Сидорович Е.А., Кувшинский Е.В. // Физика твердого тела. 1961. Т. 3. № 11. С. 3487.
10. Сидорович Е.А. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1985.
11. Полимерные смеси / Под ред. Поля Д., Ньюмена С.М. М.: Мир, 1981. Т. 1.
12. Бессонов М.Н., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус А.А. // Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
13. Marvin R.S., Oser H. // J. Res. Nat. Bur. Standards. B. 1962. V. 66. № 4. P. 171.
14. Marvin R.S., Oser H. // J. Res. Nat. Bur. Standards. B. 1963. V. 67. № 2. P. 87.
15. Fox T.G., Flory P.J. // J. Appl. Phys. 1950. V. 21. P. 581.
16. Fox T.G., Loshaek S. // J. Polym. Sci. 1955. V. 15. P. 371.

Phase Aggregate States of Multiblock Siloxaneimide Block Copolymers

E. A. Sidorovich*, A. A. Martynenkov**, A. E. Trofimov**, V. M. Svetlichnyi**,
O. A. Nezabudkina*, and V. V. Kudryavtsev**

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

** Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

Abstract—Poly(siloxane imides) with a short rigid block containing only one imide unit may be considered as multiblock block copolymers, which experience microphase segregation of blocks. Effect of the number of dimethylsiloxane units in the flexible block on the phase aggregate state and the character of phase segregation in poly(siloxane imides) was studied. The region of critical content of dimethylsiloxane units in flexible block, where transition from the structure with microphase separation of blocks to a single-phase structure takes place, was found. The molecular weight and the parameter of entanglement network M_e of the polymers were calculated. These calculations explain deviation of the temperature of the α -transition in the imide block of poly(siloxane imide) from the temperature of the α -transition in the corresponding polyimide.