

УДК 541.64.539.2:532.77

## СТРУКТУРА РАСТВОРОВ ПОЛИБЛОЧНЫХ ПОЛИСИЛОКСАНОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ

© 2000 г. А. П. Возняковский, В. В. Клюбин, Л. В. Агибалова,  
Е. М. Криворучко

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

Поступила в редакцию 15.06.1999 г.  
Принята в печать 12.04.2000 г.

Структура растворов полиблочного сополимера лестничного фенилсиликсвиоксана и диметилсиликсана изучена с помощью метода светорассеяния (в динамическом и индикатристном вариантах) в сочетании с методами ГПХ и ОГХ. Показано, что структура растворов блок-сополимера определяется в основном термодинамическим качеством растворителя по отношению к жесткому блоку. Выбор растворителя, селективного по отношению к гибкому блоку, приводит к образованию термодинамических ассоциатов макроцепей. Показано, что ассоциаты формируются преимущественно макроцепями высокомолекулярных мод. Низкомолекулярная фракция блок-сополимера обогащена жестким блоком.

Полиблочные полиорган-полисилоксановые сополимеры типа  $(AB)_n$ , состоящие из жесткого блока с высокой температурой стеклования органического (A) и гибкого полидиметилсиликсанового блока (B), обладают комплексом ценных прикладных свойств [1]. Их можно использовать в качестве основы для создания пленкообразующих материалов с широким спектром потенциального применения – от протекторных покрытий до селективно-проницаемых мембран [2–5].

Комплекс физико-химических и физико-механических свойств пленок, как известно, тесно коррелирует с молекулярной структурой растворов блок-сополимеров, из которых они формируются. Эта корреляция открывает возможность получения требуемых параметров полимерной пленки путем формирования соответствующих молекулярных структур на стадии приготовления раствора. Структура раствора в свою очередь тесно связана как с молекулярными параметрами самого сополимера и формирующих его сомономеров, так и с термодинамическим качеством растворителя. В случае сополимеров, содержащих в цепи химически разнородные последовательности мономеров, сложно подобрать растворитель с одинаковым термодинамическим качеством по отношению к каждому из сомономеров. Необходимая структура

растворов таких сополимеров может быть сформирована модификацией растворителя низкомолекулярными веществами, способными к селективной сольватации блоков одного из сомономеров. В связи с этим важными оказываются работы, посвященные исследованию структур сополимеров в различных растворителях. В настоящее время имеется ряд работ, в которых изучались структуры растворов блок-сополимеров в некоторых растворителях [6–8]. Однако структура растворов полиблочных полисилоксановых сополимеров практически не рассмотрена. В частности, недоступна информация о формировании супрамолекулярных структур в растворах в зависимости от термодинамического качества растворителя и композиционной неоднородности такого рода сополимеров. Характерным примером полиблочного полисилоксанового сополимера является сополимер лестничного фенилсиликсвиоксана (ЛФС) и ПДМС.

Цель настоящей работы – исследование структуры растворов указанного полиблочного сополимера. Данное исследование является продолжением цикла работ, в которых изучали молекулярную организацию различных сополимеров в растворах [9–11].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали полиблочный сополимер циклолинейного фенилсилесквиоксана и ПДМС, отвечающий структуре  $(A_xB_y)_n$ . Полимер синтезировали по варианту, основанному на реакции гидролитической сополиконденсации фенилтрихлорсилана с  $\alpha,\omega$ -бис-хлорсилилогидометилсилоксаном с последующей конденсацией согидролизата под влиянием "неуравновешивающего" катализатора синтеза (соотношение длины последовательностей звеньев жесткого  $x$  и гибкого  $y$  блоков  $x:y = 30:60$ ).

### *Метод ОГХ*

Метод ОГХ – один из наиболее удобных методов при изучении термодинамики взаимодействия в системе гомополимер–низкомолекулярное вещество [12]. В работе использовали хроматографическую установку, позволяющую проводить физико-химические исследования [3].

### *Метод седиментации*

Количественно долю нерастворимой фракции оценивали по массе полимера, осаждаемого в поле центробежных сил препаративной ультрацентрифуги (фирма "Beckman", модель L8-80) при скорости вращения 25000 об/мин, время осаждения 1.5 ч.

### *Метод индикатрисного светорассеяния*

Метод индикатрисного светорассеяния использовали для оценки качества растворителя по отношению к гомополимеру жесткого блока. Измерения проводились на угловом нефелометре "ФИКА-50" (угол 90°), длина волны  $\lambda = 546$  нм.

### *Метод динамического светорассеяния*

Метод динамического светорассеяния позволяет измерять коэффициенты диффузии, а также гидродинамические размеры полимерных молекул и их ассоциатов в растворах [13]. Гидродинамические размеры определяли с помощью анализатора размеров субмикронных частиц "Coulter N4" (фирма "Coultronics", Франция), работающего по принципу коррелометра. В приборах этого типа измеряют автокорреляционную функцию тока фотумножителя, возбуждаемого светом, рассеянным находящимся в растворе макромолекулами. С целью получения распределения массовых долей молекулярных клубков по гидродинамическим размерам использовали метод обработки измеряемых автокорреляционных функций, описанный в работах [14, 15].

Используемый растворитель тщательно обессыпывали пропусканием через асбестовый фильтр (средний размер пор 0.5 мкм). Чистоту растворителя контролировали по отсутствию опалесценции в поляризованном свете. Навеску полимера помещали в колбу, добавляли небольшое количество растворителя и оставляли на 2 ч. После этого добавляли растворитель до получения расчетной концентрации и помещали на магнитную мешалку. При необходимости приготовленные таким образом растворы центрифуговали для удаления нерастворимой фракции. Полученные растворы имели концентрацию порядка 0.1 мас. %; далее по мере необходимости их разбавляли.

### *Метод ГПХ*

Гель-хроматограммы исследуемых образцов получали на хроматографе "Waters-150" с ультрастригелевыми колонками с размерами пор  $10^6$ ,  $10^5$ ,  $10^4$ ,  $10^3$  Å, растворитель ТГФ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Стратегия выбора растворителя для перевода макроцепей блок-сополимеров в раствор, как правило, основывается на выборе растворителя, одинаково хорошо сольватирующего блоки обоих сомономеров; выборе растворителя, преимущественно сольватирующего блок сомономера, формирующего дисперсионную среду; использование приема последовательной селективной сольватации; использование композиционных растворителей.

Выбор конкретного способа перевода сополимера в раствор должен обеспечивать получение прогнозируемых параметров полимерных пленок, получаемых после удаления растворителя. Наиболее успешно такого рода работа может быть проведена при изучении особенностей растворения и поведения полимера в растворе комплексом методов, позволяющим подойти к решению задачи с взаимодополняющими позиций.

### *Метод динамического светорассеяния*

Метод позволяет измерить гидродинамические размеры полимерных клубков в растворах, что делает возможным также оценить термодинамическое качество растворителя.

В табл. 1 приведены данные о размерах полимерных клубков ЛФС-ПДМС во всех исследуемых растворителях. Указанные растворители хорошо растворяют сополимер. Из табл. 1 видно, что размеры молекулярных клубков в рассматриваемых растворителях лежат в области 2–100 нм,

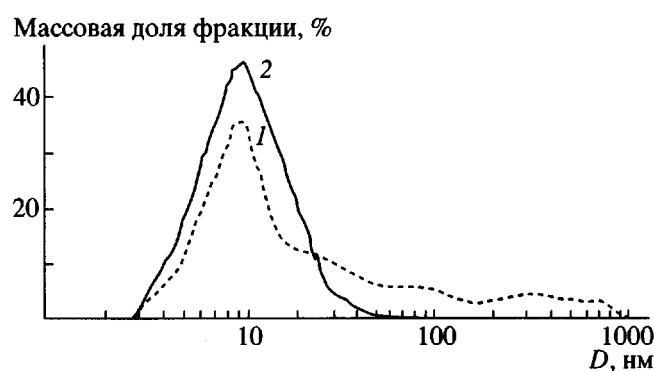
**Таблица 1.** Распределение массовых долей клубков макромолекул ЛФС–ПДМС по размерам в различных растворителях

Средний диаметр частиц фракции, нм	Массовая доля частиц данной фракции					
	толуол	хлороформ	ТГФ	CCl <sub>4</sub>	этилацетат	гептан
3	1.1	1.8	1.0	0.24	1.1	0.7
5	12.1	11.7	1.3	8.7	15.7	9.8
10	43.3	31.5	36.7	58.8	47.9	36.8
17	35.0	28.8	33.4	19.8	28.7	14.3
30	7.33	12.2	13.1	8.9	5.5	10.8
53	1.0	3.5	3.7	2.7	0.8	6.4
95	0.2	0.7	0.7	0.8	0.8	6.7
169						3.3
300						4.8
533						3.9
949						3.4
Среднемассовый диаметр частиц $d_w$ , нм	13.9	16.0	16.5	14.6	12.7	91.9

но средние размеры оказываются зависящими от типа растворителя. Так, исходя из данных динамического светорассеяния, наиболее термодинамически хорошими растворителями из рассматриваемого ряда являются ТГФ и хлороформ. В этих растворителях средние размеры молекул ЛФС–ПДМС составляют ~16 нм. Толуол и этилацетат хуже растворяют ЛФС–ПДМС: в них моле-

кулы оказываются более компактными, их средний размер равен ~13 нм.

Наиболее плохим из используемых растворителей является гептан. Распределение массовых долей клубков молекул ЛФС–ПДМС по размерам в этом растворителе приведено на рис. 1. На этом же рисунке для сравнения дано распределение молекул по размерам, полученное в этилацетате (кривая 2). Из сравнения кривых рис. 1 можно сделать вывод о том, что среднестатистический размер молекул ЛФС–ПДМС в гептане оказывается примерно таким же, как и в этилацетате (~13 нм). Но, в отличие от этилацетата, в гептане возникают структурные образования, размеры которых простираются вплоть до 1000 нм. Самые малые структурные единицы, существующие в этом растворе, относятся к изолированным молекулам ЛФС–ПДМС, структурные единицы больших размеров, вероятно, являются термодинамическими ассоциатами, состоящими из большого числа полимерных молекул. При этом число молекул ЛФС–ПДМС, входящих в данные ассоциаты, меняется в широком диапазоне. Наличие ассоциатов свидетельствует о том, что гептан – плохой растворитель для ЛФС–ПДМС. В среде гептана возникают мицеллоподобные структуры ассоциированного полимера, причем размер образовав-



**Рис. 1.** Распределение массовых долей молекул ЛФС–ПДМС по гидродинамическим размерам в плохом (гептан) и хорошем (этилацетат) растворителях: 1 – гептан, 2 – этилацетат.

**Таблица 2.** Значения коэффициентов активности  $\Omega_1^\infty$  для растворов ЛФС–ПДМС в некоторых растворителях в зависимости от температуры

<i>T</i> , °C	Коэффициенты активности $\Omega_1^\infty$								
	<i>n</i> -пентан	<i>n</i> -октан	<i>n</i> -нонан	<i>n</i> -декан	циклогексан	бензол	толуол	CCl <sub>4</sub>	гексафторбензол
40	5.09	7.79	18.17	19.78	4.81	3.43	4.31	2.14	3.74
50	5.70	8.57	17.55	19.13	4.99	3.59	4.37	2.22	3.89
60	6.37	9.46	17.15	18.74	5.19	3.76	4.46	2.30	4.07
70	7.11	10.44	16.92	18.59	5.41	3.95	4.59	2.39	4.27
80	7.92	11.55	16.84	18.62	5.66	4.16	4.76	2.49	4.50

шихся ассоциатов настолько велик, что раствор оказывается опалесцирующим. Интенсивность света, рассеянного такими растворами, многократно возрастает по сравнению с рассеянием от растворов близких концентраций в других растворителях.

Известно, что гептан является хорошим растворителем гибкого диметилсиликсанового блока, однако он практически не растворяет жесткий блок. Таким образом, эффективность сольватации макроцепей гибкого блока гептаном оказывается недостаточной для получения молекулярных растворов. Слабосольватированные жесткие блоки ЛФС стремятся уйти от контакта с растворителем, что и приводит к формированию глобуллярных структур в растворе. Как видно из рис. 1, размер возникающих глобул различен – он изменяется от десятков нанометров до микрона.

Для более детального представления механизма растворения ЛФС–ПДМС мы изучили термодинамику взаимодействия основных элементов супрамолекулярной структуры блок-сополимера (доменами жесткого блока и дисперсионной средой) с исследуемым рядом растворителей. Такие данные необходимы также для правильного представления о структуре глобул полимера в среде низкомолекулярных жидкостей.

#### Метод ОГХ

Для количественной характеристики взаимодействия в системе низкомолекулярное вещество–дисперсионная среда мы, используя метод ОГХ, рассчитали значения массовых коэффициентов активности  $\Omega_1^\infty$  [12]. Полученные данные представлены в табл. 2. Отметим, что низкомоле-

кулярное вещество можно отнести к растворителю для данного полимера при значениях  $\Omega_1^\infty < 10$ . Таким образом, к нерастворителям вещества дисперсионной среды из испытанного ряда низкомолекулярных соединений следует отнести лишь ноанан и декан.

#### Метод индикатрисного светорассеяния

В качестве модели жесткого блока использовали специально синтезированный гомополимер ЛФС с ММ, приблизительно соответствующий ММ жесткого блока. Высокая температура стеклования ЛФС ( $T_c \geq 200^\circ\text{C}$ ) не позволяла применить метод ОГХ (вследствие невозможности достижения в данном случае эффекта объемной сорбции). В связи с этим для изучения термодинамики взаимодействия жесткого блока с растворителями мы применили метод индикатрисного светорассеяния.

Были измерены вторые вириальные коэффициенты  $A_2$  в разложении обратной величины рассеивающей способности раствора по концентрации для систем ЛФС–растворитель. Значения второго вириального коэффициента  $A_2$  для растворов ПФССО в различных растворителях приведены ниже.

Растворитель Толуол Хлороформ Этилацетат CCl<sub>4</sub>

$A_2 \times 10^{-4}$ , моль м <sup>3</sup> /кг <sup>2</sup>	2.3	2.1	1.75	0.35
--	-----	-----	------	------

Как видно, термодинамически лучшим из рассмотренного ряда растворителей для гомополимера жесткого блока является толуол, далее следуют хлороформ, этилацетат и четыреххлористый углерод. По значениям  $A_2$  первые три растворителя

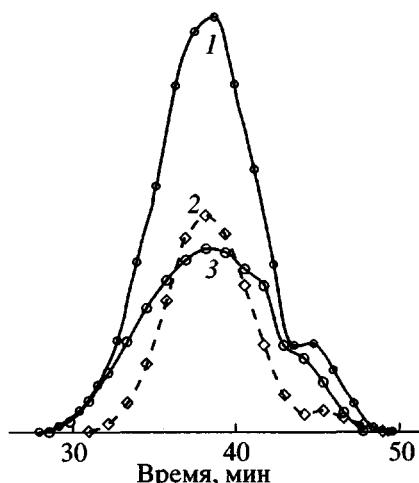


Рис. 2. Гель-хроматограммы исходного образца ЛФС-ПДМС (1) и хроматограммы разделенного в гептане образца (2, 3): 2 – золь, 3 – гель.

могут быть отнесены к хорошим для ЛФС.  $\text{CCl}_4$  по своим свойствам близок к  $\theta$ -растворителю для ЛФС.

#### Метод ГПХ

Метод был использован для анализа структур ассоциатов ЛФС-ПДМС в растворах в плохих растворителях. В качестве примера такого рода растворителя был выбран гептан.

Из раствора в гептане методом центрифугирования была выделена нерастворенная фракция ассоциатов. В результате такой обработки было получено две фракции ЛФС-ПДМС, причем фракция ассоциатов составила 48% от массы полимера.

Выделенные фракции, а также исходный ЛФС-ПДМС были растворены в ТГФ и изучены методом ГПХ. Хроматограммы фракций и исходного блок-сополимера приведены на рис. 2. Сравнивая полученные хроматограммы, можно отметить, что ММР полимера, оставшегося в растворе после осаждения глобуллярных структур, соответствует средней части распределения исходного блок-сополимера. В то же время фракция ассоциатов, выделяемая в процессе центрифугирования, оказалась обогащенной как низкомолекулярной, так и высокомолекулярной модами блок-сополимера. На хроматограммах в области малых ММ явно видно плечо, соответствующее низкомолекулярному пику. Графически разделив основной и низкомолекулярный пики и вычислив соотношение их площадей, получили, что, по сравнению с другими фракциями, у полимера, находящегося в глобуллярной форме, гораздо больше доля низкомолекулярной фракции. При интерпретации

этого интересного факта мы опирались на следующие рассуждения. Олигомерные молекулы ЛФС-ПДМС, по-видимому, обогащены блоками ЛФС. Это обуславливает их самую низкую растворимость в гептане и приводит к таким конформациям, при которых минимизирован контакт жестких блоков с растворителем. Так как низкомолекулярные молекулы имеют самую высокую подвижность, в процессе диффузационного движения наиболее высока вероятность их столкновения с самыми высокомолекулярными цепями сополимера, которые перемещаются в растворе с наименьшей скоростью. Вследствие этого глобулы, образуемые ЛФС-ПДМС, будут обогащены низко- и высокомолекулярными фракциями. Молекулы могут покидать эти глобулы, но с большей вероятностью из них будут уходить молекулы средних ММ, так как их подвижность выше подвижности больших молекул, а малым и подвижным молекулам термодинамически невыгодно покидать пределы глобулы из-за лиофобных свойств. Эти рассуждения помогают понять, почему хроматограмма растворимой в гептане фракции соответствует блок-сополимеру, сформированному ансамблем макроцепей средних ММ. Так, в процессе центрифугирования осаждаются более плотные мицеллы, а в растворе остаются те молекулы, которые не были включены в их состав. Сопоставим теперь данные использованных методов изучения систем растворитель–ЛФС-ПДМС.

Таким образом, результаты настоящей работы показывают, что термодинамическое качество растворителя по отношению к макроцепям блок-сополимера, содержащим термодинамически несовместимые блоки кремнийорганической природы, коррелирует с термодинамическим качеством растворителя по отношению именно к жесткому блоку. Выбор растворителя, селективного по отношению к гибкому блоку, приводит к образованию термодинамических ассоциатов, формируемых частью макроцепей блок-сополимера. Методом ГПХ показано, что ассоциаты формируются преимущественно макроцепями высоко- и низкомолекулярных мод.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ношай А, Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980.
- Райгородский Н.М., Гольдберг Э.Ш. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 11. С. 1893.
- Возняковский А.П. Дис. ... д-ра хим. наук. Санкт-Петербург: НИИСК им. С.В. Лебедева, 1999.

4. Dolgoplosk S., Savchenko V., Martyakova N., Aleskovskaya E. // Papers of 5 Int. Conf. on Silicone in Coatings. Brussels, 1996. P. 17.
5. Возняковский А.П., Генкин А.Н., Петрова Н.А. // Тез. докл. конф. "Мембранные методы разделения смесей". Черкассы, 1991. С. 134.
6. Dubrovina L.V., Pavlova S.-S.A., Bragina T.P., Makarova L.I. // Abstrs. 2 Int. Symp. "Molecular Order and Mobility in Polymer Systems". St. Petersburg, 1996. P. P-020.
7. Voznyakovskii A. // Abstrs. 2 Int. Symp. "Molecular Order and Mobility in Polymer Systems". St. Petersburg, 1996. P. P-018.
8. Эренбург Е.Г., Долгоплоск С.Б., Терентьева Л.М., Савченко В.М., Генкин А.Н., Петрова Н.А. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 32. № 8. С. 586.
9. Возняковский А.П., Дмитриева И.П., Клюбин В.В., Туманова С.А. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1751.
10. Агibalova L.B., Возняковский А.П., Клюбин В.В., Лебедев С.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 1009.
11. Клюбин В.В. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 4. С. 1153.
12. Несторов А.Е. Обращенная газовая хроматография. Киев: Наукова думка, 1988. С. 184.
13. Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов / Под. ред. Камминса Г., Пайка Э. М.: Мир, 1978. С. 584.
14. Брагинская Т.Г., Клюбин В.В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 6. С. 1222.
15. Клюбин В.В. // Тез. докл. 3 Республ. конф. "Нефтехимия-94". Нижнекамск, 1994. С. 216.

## Structure of Solutions of Polyblock Polysiloxane Copolymers

A. P. Voznyakovskii, V. V. Klyubin, L. V. Agibalova, and E. M. Krivoruchko

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

**Abstract**—The structure of solutions of a ladder phenylsilsesquioxane–dimethylsiloxane polyblock copolymer was studied by the dynamic methods and indicatrix light scattering in combination with gel-permeation chromatography and inverse gas chromatography. It was shown that the structure of the block copolymer solutions is mainly determined by the thermodynamic quality of a solvent with respect to a rigid block. The choice of a solvent that is selective to the flexible block leads to the formation of the thermodynamic associates of macrochains. It was found that the associates are predominantly formed by the high- and low-molecular-mass fractions of macrochains. The low-molecular-mass fraction of the block copolymer is enriched with the rigid block.