ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2000, том 42, № 5, с. 781–790

УДК 541.64:536.4

ОСОБЕННОСТИ МИКРОФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ СЕТЧАТЫХ СИЛОКСАНУРЕТАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ[1]

© 2000 г. О. Г. Никольский*, О. Т. Гриценко*, Н. С. Перов*, Е. С. Оболонкова*, В. П. Жуков*, В. А. Мартиросов*, Н. В. Сергиенко**, Л. И. Макарова**, А. А. Жданов**

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук 117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

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

Поступила в редакцию 13.01.99 г.
Принята в печать 02.03.99 г.

Методами электронной микроскопии, рентгенографического анализа, релаксационной спектроскопии исследованы морфология и фазовая структура ряда сетчатых силоксануретановых блок-сополимеров, получаемых на основе термодинамически несовместимых линейных ПДМС- и ПЭО-фрагментов с узловыми фрагментами кремнийорганического или органического строения. Установлено, что гетерофазная структура исследованных сеток формируется при длине олигосилоксанового блока порядка 6 и более силоксизвеньев и практически не зависит от химической природы узла и строения органического блока. Определена критическая длина блоков, необходимая для образования кристаллической ПЭО-фазы. Показана возможность проявления различных морфологических форм закристаллизованной ПЭО-компоненты. Получены сетчатые полимеры с регулируемыми в широких пределах физико-механическими свойствами.

Получение многокомпонентных полимерных материалов является одной из важнейших задач полимерной науки и технологии. Однако ее решение сталкивается с серьезными трудностями, главная из которых – термодинамическая несовместимость большинства полимеров. Существует ряд подходов, позволяющих преодолеть трудности, связанные с термодинамической несовместимостью полимеров. Как правило, все эти подходы основаны на изменении параметров взаимодействия на границах раздела отдельных фаз и(или) создании топологических ограничений процессу расслаивания системы.

Принимая во внимание термодинамическую несовместимость полиорганосилоксанов и органических полимеров, для регулирования условий смешения разнородных компонентов синтезировали ряд сетчатых полиорганосилоксануретанов блок-сополимерного строения. Это позволило улучшить условия смешения компонентов как вследствие образования устойчивых химических связей между разнородными блоками (олигодиметилсилоксана и олигоэтиленоксида), так и из-за топологических ограничений, вносимых сеткой химических связей. Кроме того, введение в структуру такой сетки высокополярных уретановых фрагментов, способных к проявлению сильных межмолекулярных взаимодействий, обеспечивало дополнительное взаимодействие между компонентами системы.

Основной целью работы является изучение влияния химической природы узловых и линейных фрагментов сетки, длины блоков и их соотношения, концентрации химических и физических узлов на характер молекулярного движения, фазовый состав, морфологию и физико-механические свойства ряда сетчатых блок-сополимерных полисилоксануретанов (**ПСУ**).

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32706).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты и методы исследования

Исследованные в работе сетчатые полимеры по химическому строению можно разделить на четыре типа: I – гомополиуретаны на основе ПЭО и аддукта триметилолпропана (**АТМ**) с 2,4-толуилендиизоцианатом (**ТДИ**); II – полиуретаны на основе макродиизоцианатов ПЭО, сшитых трехатомным кремнийорганическим спиртом (**ТСФ**); III – ПСУ на основе олигосилоксандиолов и ПЭО, сшитых АТМ; IV – ПСУ на основе макродиизоцианатов олигодиолов ПДМС и ПЭО, сшитых ТСФ.

В качестве кремнийорганических диолов использовали олигомеры строения

$$HO(CH_2)_2OCH_2Si(CH_3)_2[OSi(CH_3)_2]_nCH_2O(CH_2)_2OH,$$

где n = 5, 10, 13 и 21

ММ этиленоксидных звеньев в олигоэтиленоксидах, использованных в работе, представлены в таблице. Сшивающими агентами служили кремнийорганический триол ТСФ формулы $PhSi[OSi(CH_3)_2CH_2O(CH_2)_2OH]_3$ и АТМ.

Синтез сетчатых полимеров

Сетчатые полимеры типа I получали взаимодействием стехиометрических количеств 30%-ного раствора олигоэтиленоксида с 20%-ным раствором АТМ в хлороформе в присутствии диэтилдикаприлата олова. После выдерживания в течение 2 ч при 295 K раствор выливали на целлофановую подложку, прогревали 2 ч при 340 K и вакуумировали в течение 8 ч при 295 K.

Полимеры типа II синтезировали аналогичным образом, используя макродиизоцианат ПЭО и ТСФ в качестве отверждающего агента.

Сетчатые полимеры типа III получали взаимодействием 30%-ных растворов ПЭО и ОКД в хлороформе с раствором АТМ в присутствии диэтилдикаприлата олова. Формирование пленок проводили аналогично.

При синтезе полимеров типа IV использовали ТСФ в качестве отверждающего агента для смеси эквимольных количеств макродиизоцианатов на основе ПЭО и ОКД. Количество катализатора (0.05 мас. %) и процесс формирования пленок во всех случаях были одинаковыми.

Некоторые характеристики полученных пленочных материалов приведены в таблице.

Динамические механические исследования выполняли в режиме резонансных колебаний при 100–200 Гц на воздухе и в токе аргона в интервале 80–450 K на образцах размером 24 × 2 мм .

Диэлектрические измерения проводили с использованием многочастотного (50 Гц–100 кГц) моста переменного тока Р5083 в области 80–450 K на воздухе или в вакууме при 1.33 Па на образцах в виде дисков диаметром 25 мм.

Механические испытания пленочных образцов в режиме растяжения (скорость деформирования 0.002 c^{-1}) выполняли при комнатной температуре на разрывной машине 2166Р-5. Исследуемые образцы представляли собой полоски длиной 20 и шириной 2 мм.

Рентгенографические исследования пленок осуществляли на дифрактометре ДРОН-3 на отражение, используя CuK_α-излучение.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Введение в ПСУ олигоэтиленоксидных блоков различной ММ позволяет получать в большинстве своем прозрачные пленки с регулируемой гидрофильностью, что следует из данных по набуханию в воде. Так, величина набухания в зависимости от содержания и протяженности олигоэтиленоксидного блока может изменяться в пределах от 1 до 300% (таблица).

На рис. 1 приведены рентгенограммы пленок серий I, III и IV. Видно, что за исключением кристаллических образцов, содержащих олигоэтиленоксид с $M \geq 1500$, все исследованные сетки аморфны, так как их рентгенограммы характеризуются одним или двумя диффузными пиками. Начало образования кристаллической ПЭО-фазы приходится на область $M > 1275$ и $M < 1500$, но и при M = 3000–4000 кристаллизация в сетчатых полимерах типов I и II затруднена по сравнению с линейным ПЭО. Предварительные данные, полученные методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, показали возможность появления различных морфологических форм закристаллизованного ПЭО-блока с $M \sim 1500$ и более. Для всех типов сеток с молекулярной массой ПЭО-блока менее 1500 поверхности скола выглядят практически бесструктурными.

Для определения фазовой структуры ПСУ-сеток проанализируем данные динамического механического анализа и диэлектрической релаксации.

Вначале рассмотрим более "простые" системы I и II, содержащие только линейные ПЭО-фрагменты с органическими или кремнийорганическими узлами соответственно. При таком рассмотрении в качестве модельных сеток были использованы продукты реакции триметилолпропана с ТДИ (сетка I с $m = 0$) и ТСФ с ТДИ (сетка II с $m = 0$).

Некоторые характеристики пленок сетчатых ПУ

Тип сетки	Число силоксановых звеньев в ОКД n	Число этиленоксидных звеньев в ПЭО m	Плотность образца d, г/см^3	Гель-фракция, %	M_c^*	Набухание в воде, %	Разрывная прочность σ, МПа	Относительное удлинение при разрыве ε, %	Модуль Юнга E, МПа
I	–	–	1.268	–	1770	–	85.7	7	1660
	–	6	0.899	96.0	1130	6.2	30.4	131	440
	–	13	1.286	93.4	3080	31.1	5.2	211	3.1
	–	29	1.380	97.0	4410	114.0	1.7	115	2.3
	–	34	1.312	–	–	–	2.6	71	22.0
	–	68	1.210	–	–	–	18.5	744	222
	–	90	0.983	–	–	716.0	17.0	8	530
II	–	–	1.197	100	2240	–	59.0	6	1530
	–	6	1.378	89.4	3100	8.6	23.9	297	178
	–	13	1.330	92.8	4470	35.3	2.2	222	2.6
	–	29	1.256	86.2	6000	208.6	0.9	176	1.3
	–	90	0.917	–	–	–			
III	5	6	1.215	95.0	–	3.4	33.8	91	869
	5	68	1.120	–	–	–	7.2	314	42
	5	90	1.130	93.0	–	292.0	11.5	512	41.1
	10	6	1.164	92.0	–	–	28.3	146	405
	10	68	1.169	–	–	–	4.7	221	27
	10	90	1.170	94.0	–	–	8.4	342	30.4
	21	6	1.234	90.7	3450	1.7	14.5	102	100
	21	13	1.217	90.9	3560	5.1	12.2	130	145
	21	29	1.358	91.4	3920	25.5	2.1	140	2.6
	21	68	1.134	–	–	–	3.0	393	14.4
	21	90	–	85.0	–	166.0	–	–	–
IV	5	6	1.196	89.0	–	6.1	5.2	348	6.3
	5	90	1.169	80.0	–	306	6.7	526	60.6
	10	6	1.151	86.0	–	–	8.9	393	32
	10	90	1.198	82.0	–	–	8.2	486	84
	21	6	1.121	82.0	6640	4.4	3.4	240	3.6
	21	13	1.252	80.5	5980	8.8	1.4	170	1.5
	21	29	1.207	79.7	8870	38.5	0.9	150	1.0
	21	90	–	–	–	247.8	–	–	–

* Средние значения ММ отрезков цепей между узлами сетки, полученные из уравнения $M_c = 3dRT/E$, где d – плотность полимера, R – универсальная газовая постоянная, E – модуль упругости на плато высокоэластичности.

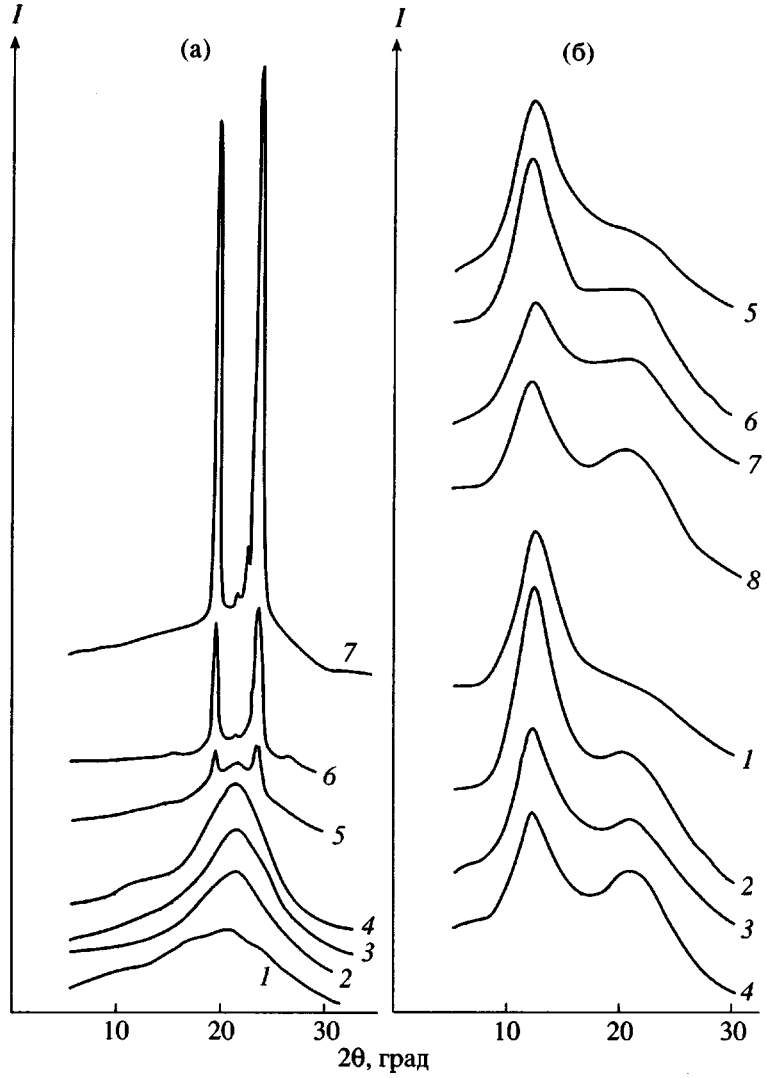

Рис. 1. Дифрактограммы ПСУ-сеток типа I (а), а также III (*1–4*) и IV (*5–8*) (б). а: $m = 0$ (*1*), 6 (*2*), 13 (*3*), 29 (*4*), 34 (*5*), 68 (*6*) и 90 (*7*); б: $m = 0$ (*1*, *5*), 6 (*2*, *6*), 13 (*3*, *7*) и 29 (*4*, *8*).

На рис. 2 представлены данные релаксационных и термомеханических измерений для сеток с органическими узлами (тип I). Видно, что для сеток с $m = 0$, 6 и 29 наблюдается только один основной релаксационный переход, который проявляется в виде интенсивного максимума на температурной зависимости тангенса угла механических потерь $\mathrm{tg}\,\delta$. В области основного перехода происходит резкое понижение величины динамического модуля упругости E' от значений, свойственных стеклообразному состоянию, до значений, соответствующих высокоэластическому состоянию. Высокие значения кажущейся энергии активации (200–300 кДж/моль) и характерный вид термомеханических кривых служат дополнительным подтверждением предложенного отнесения данного перехода к стеклованию. С увеличением m от 0 до 29 наблюдается значительное понижение T_c от 420 до 245 K. При $m > 29$ монотонный характер такой зависимости T_c прерывается вследствие кристаллизации ПЭО. На рис. 2 для образца с $m = 90$ отчетливо видны переходы, связанные с релаксационным α-переходом и плавлением кристаллической фазы. На температурной зависимости $\mathrm{tg}\,\delta$ этим переходам соответствуют относительно небольшой и широкий пик с максимумом при 295 K и очень узкий и интенсивный пик при 330 K. На термомеханической кривой образца с $m = 90$ наблюдается четкая ступенька, разделяющая процессы, связанные с размягчением аморфной части и плавлением кристаллической составляющей.

Известно [1–5], что для линейного ПЭО область проявления стеклования в зависимости от

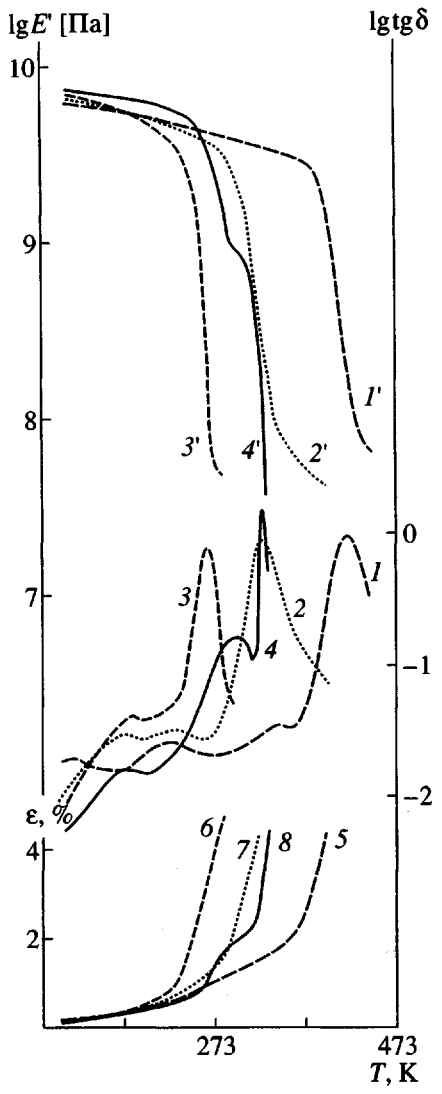

Рис. 2. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь tgδ (*1–4*), модуля упругости *E'* (*1'–4'*) и относительного удлинения ε при нагрузке 5 МПа (*5–8*) для сеток типа I со значениями m = 0 (*1*, *1'*, *5*), 6 (*2*, *2'*, *6*), 29 (*3*, *3'*, *7*) и 90 (*4*, *4'*, *8*).

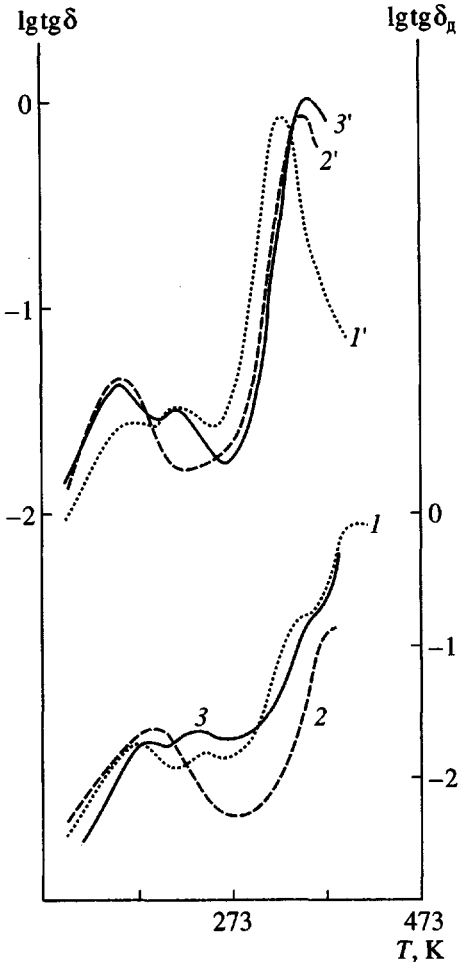

Рис. 3. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta_д$ (*1–3*) и тангенса угла механических потерь tgδ (*1'–3'*) для сетки типа I (m = 6) с различной термической предысторией: *1* – исходная пленка; *2* – пленка, термообработанная при 400 K и быстро охлажденная (измерения в вакууме или аргоне); *3* – та же пленка после выдержки на воздухе при 293 K.

степени кристалличности и ММ лежит в интервале 200–250 K. В связи с этим наличие интенсивного узкого пика стеклования (тем более в аморфном состоянии) в области указанных температур для сеток, содержащих блоки ПЭО, должно свидетельствовать об образовании ПЭО-фрагментами самостоятельной фазы.

Однако наблюдающаяся для уретановых сеток I низкотемпературная область релаксации (в области 150–240 K) характеризуется низкой интенсивностью, значительной шириной и состоит (исключая сетку с m = 0) по крайней мере из двух близко расположенных релаксационных переходов с максимумами на температурной зависимости tgδ вблизи 170 и 200–220 K (рис. 2). Энергии активации этих переходов составляют ~35 и 45 кДж/моль соответственно, что позволяет отнести их к локальным релаксационным процессам. Переход при 200–220 K характерен для полиуретанов, и его механизм обычно связывают с совместным движением участков цепи (включая высокополярные уретановые группы) и сорбированных молекул воды [1, 2, 6–8].

Активная роль воды в формировании механизма обсуждаемого перехода отчетливо видна при релаксационных измерениях образцов, различающихся предысторией получения (рис. 3). Так, для образца, термообработанного при T_c и бы-

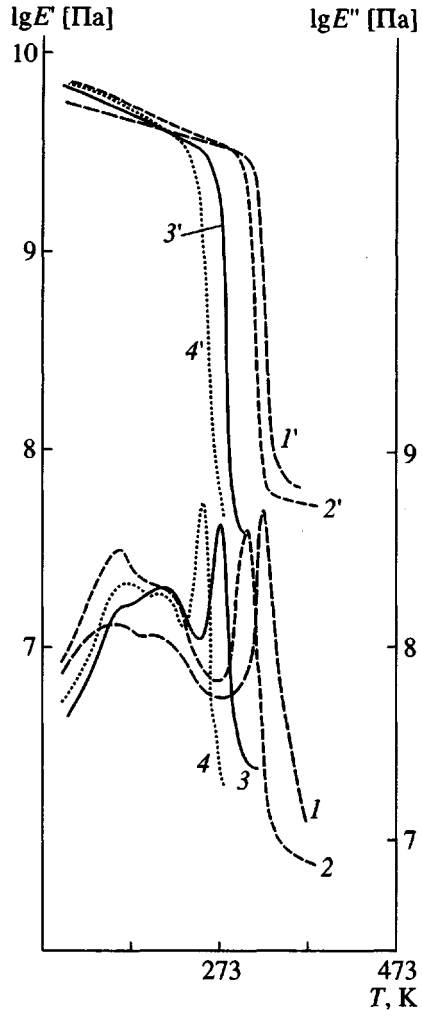

Рис. 4. Температурные зависимости модуля потерь E'' (*1*–*4*) и модуля упругости E' (*1'*–*4'*) для сеток типа II со значениями $m = 0$ (*1*, *1'*), 6 (*2*, *2'*), 13 (*3*, *3'*) и 29 (*4*, *4'*).

стро охлажденного (со скоростью ~ 10 град/мин), или при проведении измерений в вакууме этот релаксационный переход исчезает, но он вновь восстанавливается после контакта с влажной атмосферой воздуха.

Наличие только одного основного перехода доказывает однофазную структуру ПУ-сеток, не содержащих кремнийорганических линейных цепочек, как для малой ($m = 6$), так и для относительно большой ($m = 29$) длины ПЭО-блоков. Это связано главным образом с повышенным сродством этиленоксидных и уретановых фрагментов, что принципиально отличает данную систему от рассмотренных выше ПСУ-сеток, построенных из аналогичных узловых фрагментов и линейных кремнийорганических участков [6].

Как следует из сравнения рис. 2 и 4, замена органических узлов на кремнийорганические не оказывает большого влияния на низкотемпературную молекулярную подвижность, но существенно изменяет температурное положение и форму высокотемпературного α-перехода. Видно, что α-пики сеток с органическими узловыми фрагментами характеризуются заметно большей шириной, более высокими температурами максимумов и более низкой интенсивностью по сравнению с сетками, построенными из аналогичных линейных фрагментов и кремнийорганических узлов. Данный результат может свидетельствовать о принципиально различной роли узловых фрагментов в механизме основной релаксации сеток I и II. При относительно высоких степенях сшивания с увеличением концентрации узловых фрагментов следовало бы ожидать усиления влияния ограничений, накладываемых ими на молекулярную подвижность в области основного релаксационного перехода. В релаксационных спектрах это должно было бы проявиться в понижении интенсивности и расширении α-пика с одновременным его смещением к более высоким температурам. Как видно из рис. 2 и 4, в спектрах предельно сшитых сеток I и II с $m = 0$ действительно наблюдается значительное (сетка I с $m = 0$) или относительно небольшое (сетка II с $m = 0$) смещение α-перехода к более высоким температурам. Однако интенсивность и полуширина их α-пика практически идентичны аналогичным параметрам для более редких сеток.

Этот результат свидетельствует о преобладающем влиянии на механизм основного перехода не химических узлов, а физических сшивок, образованных жесткими полярными уретановыми фрагментами. Наличие в структуре ПУ-сеток таких групп способствует проявлению сильных межмолекулярных взаимодействий и образованию Н-связей. Это создает предпосылки для ассоциации относительно коротких и жестких уретановых фрагментов в микродомены или ассоциаты, т.е. в узлы "физической сетки". В данном случае процесс размораживания молекулярной подвижности в области стеклования определяется концентрацией, размерами и устойчивостью таких ассоциатов. Значительное превышение (на ~100 K) T_c сетки I с $m = 0$ относительно образца II с $m = 0$ позволяет предположить возможность включения в структуру уретановых ассоциатов органического узлового фрагмента (для образца I с $m = 0$). Для сеток II с кремнийорганическими узлами такая возможность исключена вследствие полной несовместимости уретановых и силоксановых фрагментов. Существенное расширение температурной области α-перехода, наблюдае-

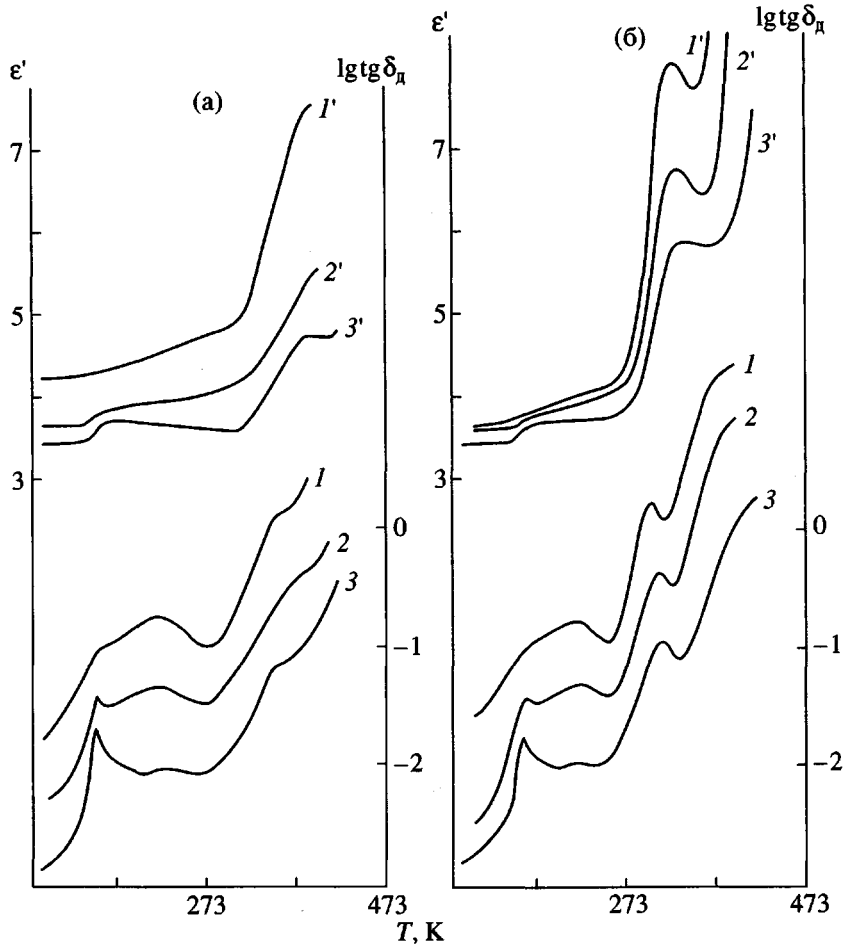

Рис. 5. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε' (*1–3*) и тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta_д$ (*4–6*) для сеток типа III (а) и IV (б) с $m = 6$ и варьируемой длиной силоксанового блока (кривые *1*, *2* смещены относительно кривой 3, начиная с кривой *2*, на 1/2 порядка). $n = 5$ (*1*, *4*), 10 (*2*, *5*) и 21 (*3*, *6*).

мое для всех сеток I, относительно сеток II (рис. 2 и 4) позволяет распространить полученный для предельно сшитого образца $m = 0$ вывод о возможности включения органических узловых фрагментов в состав уретановых ассоциатов на весь исследованный ряд сеток I.

Перейдем к рассмотрению "смешанных" блок-сополимерных ПСУ-сеток типов III (с органическими узлами) и IV (с кремнийорганическими узлами). При рассмотрении таких сеток реперные точки $n^* = 0$ и $m^* = 0$ означают, что в их химической структуре отсутствует олигосилоксандиол или олигоэтиленоксид соответственно.

На рис. 5 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε' и логарифма тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta_д$ для сеток III и IV с постоянной длиной ПЭО-блока $m = 6$ и варьируемой протяженностью ПДМС-блока. Видно, что вне зависимости от химического строения узлового фрагмента при $n > 5$ вблизи 150–160 K на фоне широкой вторичной области релаксации возникает новый релаксационный переход в виде узкого пика на температурной зависимости $lg\,tg\delta_д$ и отчетливой ступеньки на зависимости ε'. Для образцов с $n = 10$ и 21 температурно-активационные параметры нового перехода близки к аналогичным параметрам главного релаксационного перехода ПДМС, что позволяет отнести его к процессу расстекловывания кремнийорганической микрофазы.

Рассмотрим релаксационные свойства сеток, содержащих различные по протяженности блоки ПЭО и постоянные по длине блоки ПДМС ($n = 21$). Из рис. 6 следует, что введение в химическую структуру сеток различных по протяженности органических блоков лишь незначительно изменяет температурное положение, интенсивность и ширину низкотемпературного α-пика ПДМС-мик-

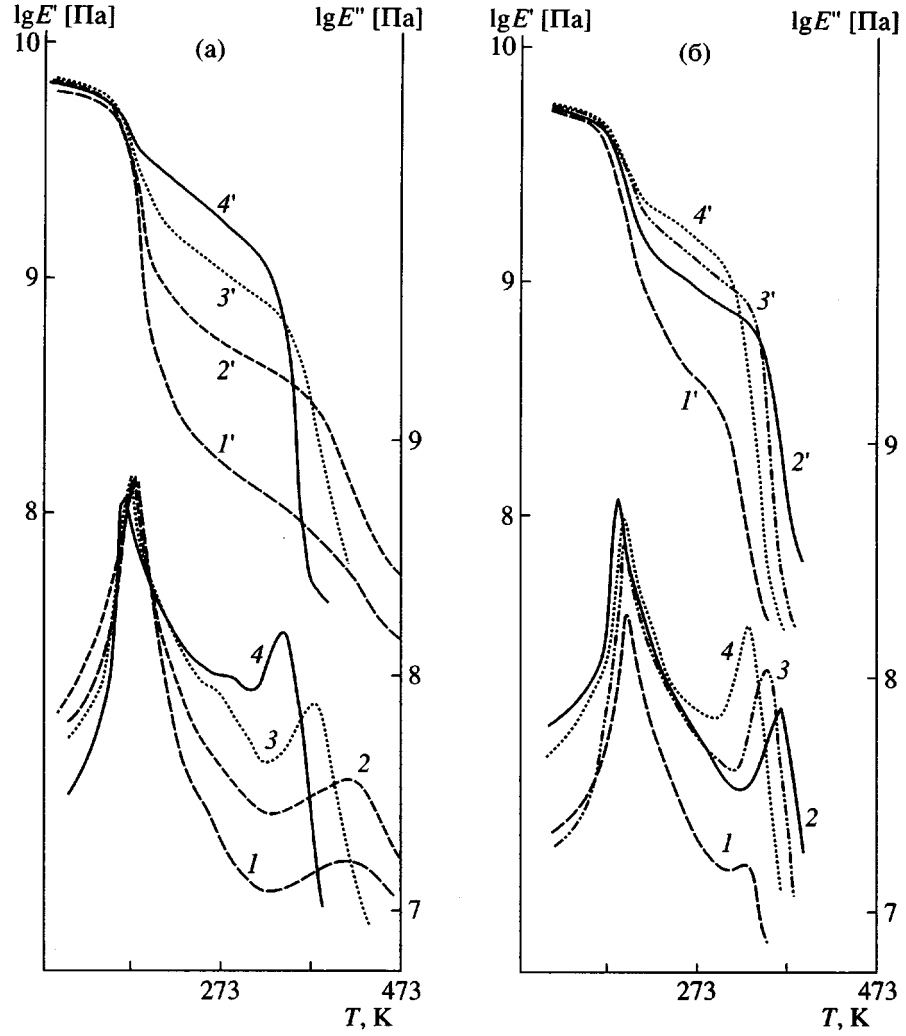

Рис. 6. Температурные зависимости модуля потерь E'' (*1*–*4*) и модуля упругости E' (*1'*–*4'*) для сеток типа III (а) и IV (б) с $n = 21$ и варьируемой длиной этиленоксидного блока $m = 0$ (*1*, *1'*), 6 (*2*, *2'*), 13 (*3*, *3'*) и 29 (*4*, *4'*).

рофазы. Наблюдаемое на рис. 6а для сеток III с органическими узлами относительно небольшое понижение температуры максимума низкотемпературного основного перехода с увеличением протяженности органического блока может быть связано с созданием более благоприятных условий для микрофазового разделения термодинамически несовместимых кремнийорганических и органических компонентов вследствие повышения гибкости ПЭО-цепочки. Из рис. 6 видно, что сетки IV с кремнийорганическими узлами характеризуются несколько более высокими (относительно сеток III) значениями T_c ПДМС-микрофазы. По-видимому, для них, как и для рассмотренных выше сеток I и II, это различие обусловлено возможностью ограничения узловыми кремнийорганическими фрагментами молекулярной подвижности в ПДМС-микрофазе для сеток IV. Замена кремнийорганического узла на органический (сетки III) снимает такие ограничения вследствие включения органического узла в уретановые ассоциаты.

Анализ температурного положения и формы низкотемпературного пика для смешанных сеток с различной природой узлов показывает, что механизм низкотемпературной релаксации хотя и определяется крупномасштабной подвижностью линейных фрагментов кремнийорганической фазы, но может включать в качестве кинетического элемента также узловые кремнийорганические фрагменты. При этом необходимо отметить, что узлы сетки не выполняют определяющую роль в формировании механизма низкотемпературного основного перехода (область стеклования гибкого блока). Возможность фазового разделения в исследованных полимерах определяется не термодинамической гибкостью "мягкого" блока, а главным образом совместимостью "жестких" и "мягких" блоков (параметры растворимости ПУ, ПДМС и

ПЭО составляют 9.5; 7.5 и 8.5 соответственно, т.е. разность параметров растворимости для ПУ и ПДМС (2.0) существенно больше, чем для пары ПУ и ПЭО (1.0)). Действительно, несмотря на то, что сегмент Куна для ПДМС и ПЭО состоит из 4–5 и 6–8 звеньев, процесс микрофазового разделения, начинающийся в ПСУ-сетках при длине ПДМС-цепочки порядка размера сегмента Куна, в случае сеток на основе линейных ПЭО-фрагментов не реализуется даже при $m \sim 29$, что существенно превышает размер сегмента Куна для ПЭО. Однако ситуация принципиально изменяется при замене ПЭО-фрагментов на силоксановую последовательность (в пределах аморфной структуры однофазная система переходит в двухфазную).

Наличие в структуре ПУ-сеток узлов как химической, так и физической природы создает дополнительные возможности для регулирования релаксационных и физико-механических свойств (таблица). Такие возможности существенно возрастают при введении в структуру ПУ-сеток кремнийорганических фрагментов, способных (при $n > 5$) к образованию силоксановой микрофазы. При этом создаются условия для более тонкого регулирования релаксационных и физико-механических свойств сетчатого полимера в интервале между T_c низко- и высокотемпературной фаз и для придания ему качественно новых химических свойств, присущих полимерам как органического, так и кремнийорганического строения. В качестве примера такого влияния на рис. 7 приведены термомеханические кривые для сеток II и IV. Видно, что блок-сополимерная структура сеток IV определяет их более высокие значения относительного удлинения выше 150 K.

Анализ температурного положения и формы α-перехода смешанных сеток III и IV показывает, что как и для сеток I и II, характер развития молекулярной подвижности в области высокотемпературного основного перехода определяется концентрацией и строением уретановых ассоциатов. Включение в механизм высокотемпературной α-релаксации органических узловых фрагментов (сетки I и III) определяет значительно большую полуширину и более высокие температуры максимумов их α-пиков относительно сеток II и IV с кремнийорганическими узлами. Как видно (рис. 2, 4–6), для сеток всех типов с уменьшением протяженности межузлового линейного фрагмента M_c высокотемпературный переход смещается в область более высоких температур, что хорошо коррелирует с увеличением концентрации узлов и полярных уретановых фрагментов. При этом для сеток с органическими узлами наблюдается бóльшая зависимость величины смещения T_c от M_c. Последнее может быть связано с меньшим влиянием на механизм высокотемпературного

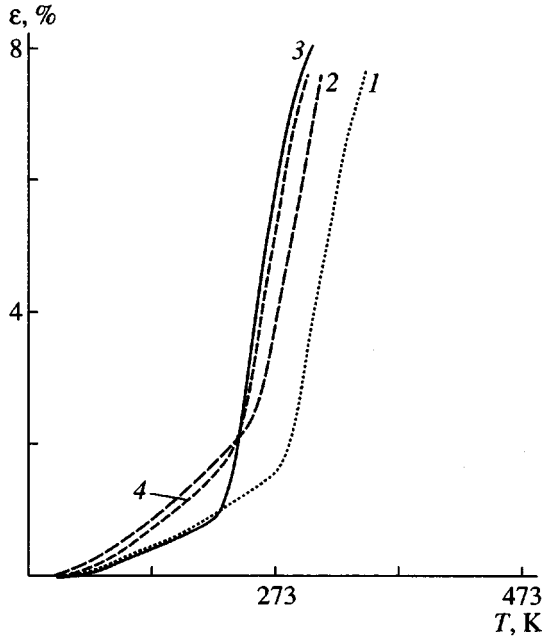

Рис. 7. Температурные зависимости относительного удлинения ε для сеток II без ПДМС-блока (*1*, *3*) и IV (*2*, *4*) с $n = 21$. Нагрузка 5 МПа, $m = 6$ (*1*, *2*) и 29 (*3*, *4*).

перехода концентрации кремнийорганических узлов в силу их "антагонистической" природы по отношению к органическим фрагментам цепи.

Наблюдаемая зависимость температурного положения и формы высокотемпературного α-перехода от химической природы узлов, величины M_c, концентрации уретановых фрагментов и особенностей их ассоциации, а также наличие интенсивного максимума потерь, значительная величина изменения модуля упругости, высокие энергии активации подтверждают характер высокотемпературного перехода как процесса стеклования либо "жесткой уретановой" микрофазы для сеток с относительно протяженными ПДМС-фрагментами ($n > 5$) , либо всего материала в целом в случае сеток с короткими ПДМС-участками ($n < 5$) и чисто органических сеток.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность А.Н. Озерину за плодотворное участие в обсуждении результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Woodward A.E., Sauer J.A.* // Physics and Chemistry of the Organic Solid State / Ed. by Fox D., Labes M.M., Weissberger A. New York; London; Sydney: Interscience, 1965. V. 2.
2. *McCrum N.G., Read B.E., Williams G.* Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids. New York: Wiley, 1967.

3. *Ношей А., Мак-Грат Дж.* Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980.

4. *Wintersgill M.C., Fontanella J.J., Pak Y.S., Greenbaum S.G., Al-Mudaris A., Chadwick A.V.* // Polymer. 1989. V. 30. № 6. P. 1123.

5. *Mirau P.A., Koegler G., Johnsen G.E.* // Polym. Prepr. 1992. V. 33. № 1. P. 84.

6. *Никольский О.Г., Мартиросов В.А., Грищенко О.Т., Перов Н.С., Жуков В.П., Латышева А.Р., Сергиенко Н.В., Макарова Л.И., Жданов А.А.* // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 3. С. 498.

7. Вода в полимерах / Под. ред. Роуленда С. М.: Мир, 1984.

8. *Sauer J.A., Lim T.* // J. Macromol. Sci., Phys. 1977. V. 13. № 3. P. 419.

Microphase Separation in Siloxaneurethane Block Copolymer Networks

O. G. Nikol'skii*, O. T. Gritsenko*, N. S. Perov*, E. S. Obolonkova*, V. P. Zhukov*, V. A. Martirosov*, N. V. Sergienko, L. I. Makarova**, and A. A. Zhdanov****

**Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia*

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

Abstract—The morphologies and phase structures of a series of siloxaneurethane block copolymer networks, involving thermodynamically incompatible PDMS and PEO fragments with organosilicon or organic junctions. were studied by methods of electron microscopy, X-ray diffraction, and relaxation spectroscopy. A heterophase structure in the networks studied is formed provided that the oligosiloxane block contains not less than six siloxane units and is virtually independent of the chemical nature of junctions and of the structure of organic blocks. A critical block length necessary for the formation of a crystalline PEO phase was determined. It is shown that the crystalline PEO component may exhibit various morphological forms. Network polymers with the physical and mechanical properties controlled within wide limits have been obtained.