

УДК 541.64:539.2

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ МЕМБРАНООБРАЗУЮЩИХ СОПОЛИМЕРОВ ТОЛУЛИЛЕНДИМОЧЕВИНЫ И ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНА<sup>1</sup>

© 2007 г. А. Е. Грищенко\*, Д. Ройзард\*\*, А. П. Петраков\*\*\*\*,  
Н. А. Михайлова\*, Л. Н. Андреева\*\*\*, В. К. Турков\*\*\*\*

\*Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока  
Санкт-Петербургского государственного университета  
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

\*\*Institut national polytechnique de Lorraine Groupe ENSIC LSGC-BP 451-1,  
rue Grandville, F-54001 NANCY Cedex-FRANCE

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

\*\*\*\*Сыктывкарский государственный университет  
167000 Сыктывкар, Октябрьский пр., 55

Поступила в редакцию 10.05.2006 г.  
Принята в печать 22.11.2006 г.

Методами механических и диэлектрических потерь, фотоупругости и рентгеноструктурного анализа изучена молекулярная структура сополимеров толулилендимочевины и полидиметилсилоксана. Обнаружено микрофазовое расслоение в исследованных сополимерах. Проведена оценка радиуса инерции доменов, образованных жесткими блоками толулилендимочевины ( $R \approx 30 \text{ \AA}$ ). Показано, что жесткие блоки, скрепленные водородными связями, ориентированы в доменах преимущественно перпендикулярно оси максимальной вытянутости доменов. Предложенная молекулярная модель мембраны на основе исследованного полимера представляет собой молекулярную сетку из гибких цепей полидиметилсилоксана, соединенных физическими узлами, роль которых играют домены, образованные термодинамически жесткими блоками толулилендимочевины.

Мембранные методы очистки и разделения жидких и газообразных веществ находят широкое применение в медицине, биологии, пищевой промышленности, энергетике и других областях [1].

Одно из направлений мембранных технологий – создание синтетических полимерных мембран. Выбор полимера как материала для формирования мембраны осуществляется с учетом первичной (химической) структуры полимерных молекул, характера их межмолекулярных взаимодействий и морфологических особенностей полимера в массе.

Количественной характеристикой массопереноса низкомолекулярных веществ через мембрану

является коэффициент проницаемости. С такой точки зрения наиболее эффективные полимеры для изготовления мембран – политриметилсиликпропин и силиконовые каучуки [1, 2].

Следует отметить, что на сегодняшний день отсутствует рецепт получения полимерных мембран, обладающих одновременно большой проницаемостью, высокой селективностью и удовлетворительными механическими свойствами. Поэтому исследования мембранообразующих полимеров, используемых для получения мембран, с применением новых методов представляются весьма актуальными.

Хорошо зарекомендовали себя для разделения органических компонентов растворов мембранны из сшитого полидиметилсилоксана [3]. Для придачи полимерным пленкам необходимых механических свойств используются различные приемы, в частности основанные на образовании в сополиме-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-32414) и Министерства образования и науки РНП (код 2.1.1. 413).

E-mail: a.grishchenko@mail.ru (Грищенко Алексей Елисеевич).

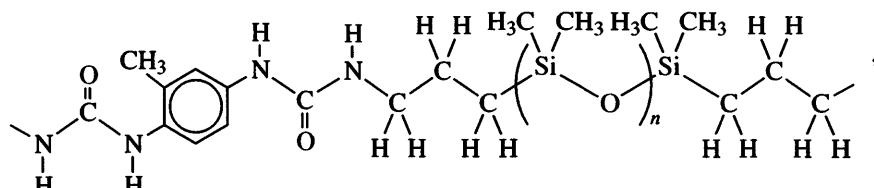
рах доменов одного компонента сополимера в матрице другого компонента.

Настоящая работа посвящена исследованию молекулярных характеристик, морфологии и релаксационного поведения сополимеров, содержащих ПДМС-блоки, соединенные друг с другом толуилиндимочевинными фрагментами (ПСТМ). Специфика этого сополимера заключается в на-

личии в нем физических узлов, образованных звеньями толуилиндимочевины (ТДМ), за счет водородных связей.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали сополимеры, состоящие из фрагментов ТДМ, соединенных между собой гибкими блоками полидиметилсилоксана:



где  $n$  – число мономерных звеньев диметилсилоксана.

Для изучения свойств ПСТМ использовали методы ДЛП в потоке, вискозиметрии, фотоупругости, электрических и механических потерь, малоуглового рассеяния и дифракции рентгеновских лучей. Образцы в виде пленок получали методом испарения растворителя из растворов ПСТМ.

#### *Двойное лучепреломление в потоке и характеристическая вязкость*

Сополимеры исследовали в смешанном растворителе гексаметапол-хлороформ в соотношении 2 : 3. Образцы отличались друг от друга длиной полидиметилсилоксановых участков цепей.

Для определения величины ДЛП в потоке  $\Delta n$  использовали титановый динамооптиметр высо-

тою ротора 4.0 см и величиной зазора между ротором и статором 0.032 см. Регистрацию ДЛП осуществляли визуально с применением полулучевой методики [4]. Зависимости величин  $\Delta n$  от напряжения сдвига  $\Delta \tau = g(\eta - \eta_0)$  ( $g$  – градиент скорости потока раствора в зазоре динамооптиметра,  $\eta$  и  $\eta_0$  – коэффициенты внутреннего трения раствора и растворителя) оказались линейными (рис. 1), что позволило охарактеризовать свойства растворов сополимеров величинами оптических коэффициентов сдвига  $\Delta n/\Delta \tau$ , численно равными тангенсам углов наклонов этих зависимостей [4].

Характеристическую вязкость  $[\eta]$  образцов измеряли в вискозиметре Оствальда [4]. Значения  $\Delta n/\Delta \tau$  и  $[\eta]$  представлены в табл. 1.

#### *Механические и диэлектрические потери*

Тангенс механических потерь  $\tan \phi$  определяли методом обратного торсионного маятника [7]. Измеряли период свободных колебаний  $T_0$  инерционной массы, период колебаний  $T$  системы с образцом и логарифмический декремент затухания  $\Delta$ . Величины  $T_0$ ,  $T$  и  $\Delta$  позволили охарактеризовать температурную зависимость  $\tan \phi$  в широком диапазоне температур. Температурный режим нагревания образцов задавался с помощью программного устройства, позволяющего осуществлять различные скорости нагревания образцов.

Диэлектрические характеристики образцов измеряли стандартным методом на фиксирован-

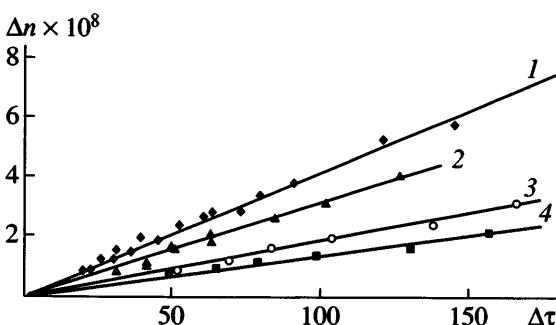


Рис. 1. Зависимость ДЛП  $\Delta n$  от сдвигового напряжения  $\Delta \tau$  растворов ПСТМ. Здесь и на рис. 2 цифры у прямых соответствуют номерам образцов в табл. 1.

**Таблица 1.** Характеристики изученных образцов ПСТМ по данным ДЛП и вискозиметрии

Образец, №	<i>n</i>	<i>W</i> , %	(1 - <i>W</i> ), %	[ $\eta$ ], см <sup>3</sup> /г	$\Delta n/\Delta t \times 10^{10}$ , см с <sup>2</sup> /г	$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25}$ , см <sup>3</sup>	$\Delta \beta \times 10^{25}$ , см <sup>3</sup>	$A \times 10^8$ , см
1	10	81.2	18.8	87.3	4.40	55.0	1.84	29.9
2	19	88.1	11.9	69.4	3.12	39.0	1.35	28.8
3	38	93.4	6.6	46.9	1.83	22.9	0.95	24.1
4	65	96.0	4.0	50.6	1.34	16.8	0.74	22.7
5	$\infty$	100	0	-	-	8.0*	0.40*	20.0*

\* По данным работ [5, 6] для образца ПДМС (измерено в тетрахлорэтане).

ной частоте 1592 Гц при различных температурах [8, 9]. Рисунки 2 и 3 иллюстрируют температурные зависимости тангенса механических  $\operatorname{tg} \phi$  и диэлектрических  $\operatorname{tg} \delta$  потерь.

### Малоугловое рассеяние и дифракция рентгеновских лучей

Дифракционные измерения проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0 на излучении  $\text{Cu}K_{\alpha}$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ). На рис. 4 представлена дифракционная кривая исследованных полимеров. Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей изучали на высокоразрешающем рентгеновском дифрактометре с щелевым кремниевым монохроматором. Угловое распределение интенсивности рассеянного образцом излучения  $I$  фиксировалось с использованием кремниевого анализатора. Зависимость  $I$  от угла рассеяния  $\vartheta$  представлена на рис. 5.

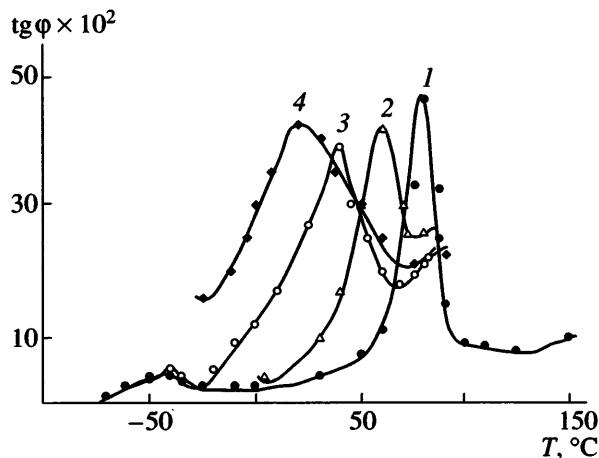


Рис. 2. Температурная зависимость  $\operatorname{tg} \phi$ .

### Фотоупругость

Были изучены временные зависимости ДЛП  $\Delta n$  при включении и выключении механического напряжения, приложенного к полимерной пленке, при разной температуре [5, 8, 11].

Для измерения величины ДЛП  $\Delta n$  применяли стандартную оптическую схему с визуальной системой регистрации  $\Delta n$ . При этом использовали полуутеневой компенсатор Брейса, состоящий из тонкой слюдяной пластинки, укрепленной на лимбе, и тонкой полуутеневой пластинки, покрывающей половину поля зрения [5, 8]. Эксперименты проводили в следующей последовательности. После терmostатирования полимерной пленки к ней прикладывалось постоянное механическое напряжение  $\sigma = F/S$  ( $F$  – приложенная сила,  $S$  – площадь поперечного сечения полимерной пленки). В результате пленка становилась оптически анизотропной. Оптическую анизотропию пленки оценивали измерением оптической разности фаз

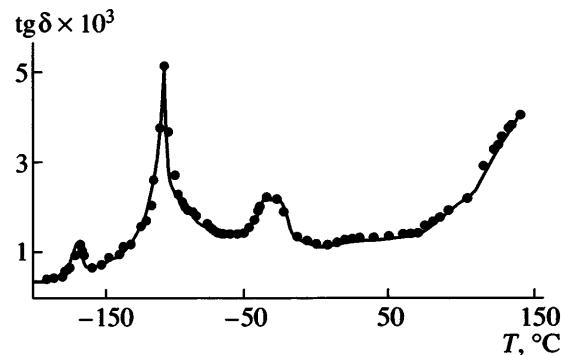


Рис. 3. Температурная зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  образца 3.

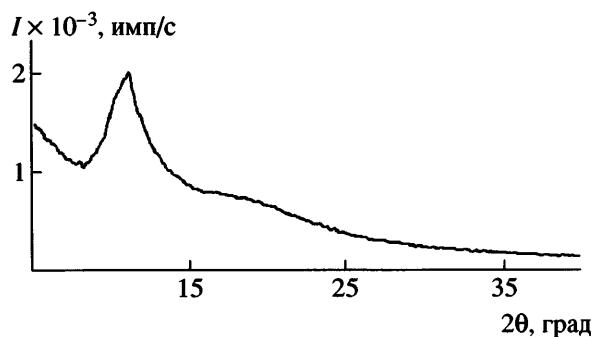


Рис. 4. Зависимость интенсивности рассеяния рентгеновского излучения от угла рассеяния.

$\delta$ , которая определялась установкой компенсатора (вращением лимба) в положение равной освещенности двух половин поля зрения (полутеневой азимут). При этом  $\delta = \delta_0 \sin 2\Delta\phi$  ( $\delta_0$  – разность фаз, создаваемая компенсатором,  $\Delta\phi = \Phi - \Phi_0$  – разность отсчетов компенсатора при нагруженном и ненагруженном состояниях пленки). Временные зависимости ДЛП исследованных образцов представлены на рис. 6.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предположение, что исследованные молекулярные структуры в растворах являются гауссовыми клубками, позволяет определить разность главных поляризуемостей ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ) статистических сегментов цепных молекул исследованных сополимеров по формуле Куна [10, 11]

$$\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)} = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} (\alpha_1 - \alpha_2), \quad (1)$$

где  $n$  – показатель преломления полимера,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура.

В табл. 1 приведены значения  $(\alpha_1 - \alpha_2)$ . Величины  $\Delta n/\Delta t$  и  $(\alpha_1 - \alpha_2)$  положительны и существенно зависят от массовой доли ПДМС. В этой же таблице представлено значение  $(\alpha_1 - \alpha_2)$  гомополимера ПДМС, измеренное в тетрахлорметане [5, 6].

Полученные результаты позволяют оценить эффективную термодинамическую жесткость исследованных сополимеров, т.е. размер эффективного статистического сегмента ПСТМ.

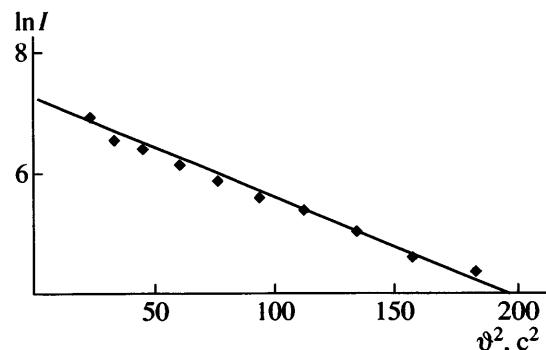


Рис. 5. Зависимость логарифма интенсивности рассеянного рентгеновского излучения  $I$  от  $\theta^2$ .

Используя принцип аддитивности поляризуемостей химических групп и связей, можно вычислить разность главных поляризуемостей  $\Delta b$  повторяющегося звена ПСТМ. Предполагая для простоты, что валентные углы в молекулярной цепи одинаковы и равны  $116^\circ$  (т.е. углы между химическими связями, входящими в молекулярную цепь основной цепи, и направлением молекулярной цепи равны  $\Theta = 32^\circ$ ), можно получить:

$$\begin{aligned} \Delta b &= \sum \Delta a_i F_i(\theta) = \\ &= (4\Delta a^{C-C} + 8\Delta a^{C-N} + \Delta a^{Ph} + 2\Delta a^{Si-C}) \times \\ &\quad \times (3\cos^2 32^\circ - 1)/2 + \\ &+ (16\Delta a^{C-H} + 2\Delta a^{C=O})(3\cos^2 90^\circ - 1)/2 + \\ &+ (a_{||} - a_{\perp})n = (79.5 + 1.14n) \times 10^{-25} \text{ см}^3, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $\Delta a_i$  – поляризуемость химических связей,  $F_i(\theta)$  – функция ориентации  $i$ -й химической связи относительно основной цепи, равная  $F_i(\theta) = (3\cos^2 \theta - 1)/2$ .

Для получения численного значения  $\Delta b$  в работе были использованы следующие величины оптических анизотропий [8, 12]:  $\Delta a^{C-N} = 7.0 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ ,  $\Delta a^{Ph} = 29.6 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ ,  $\Delta a^{C-C} = 18.6 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ ,  $\Delta a^{C=O} = 12.4 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ ,  $\Delta a^{C-H} = 2.0 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ ; а для анизотропии поляризуемости мономерного звена ПДМС значение  $(a_{||} - a_{\perp}) = 1.14 \times 10^{-25} \text{ см}^3$  [5, 6]. Нетрудно оценить длину повторяющегося звена молекулы ПСТМ

$$\begin{aligned} L &= \sum L_i \cos \theta = \\ &= (4L^{C-C} + 8L^{C-N} + L^{Ph} + 2L^{Si-C}) \cos \theta + 2.86n = \\ &= (20.8 + 2.86n) \text{ \AA} \end{aligned} \quad (3)$$

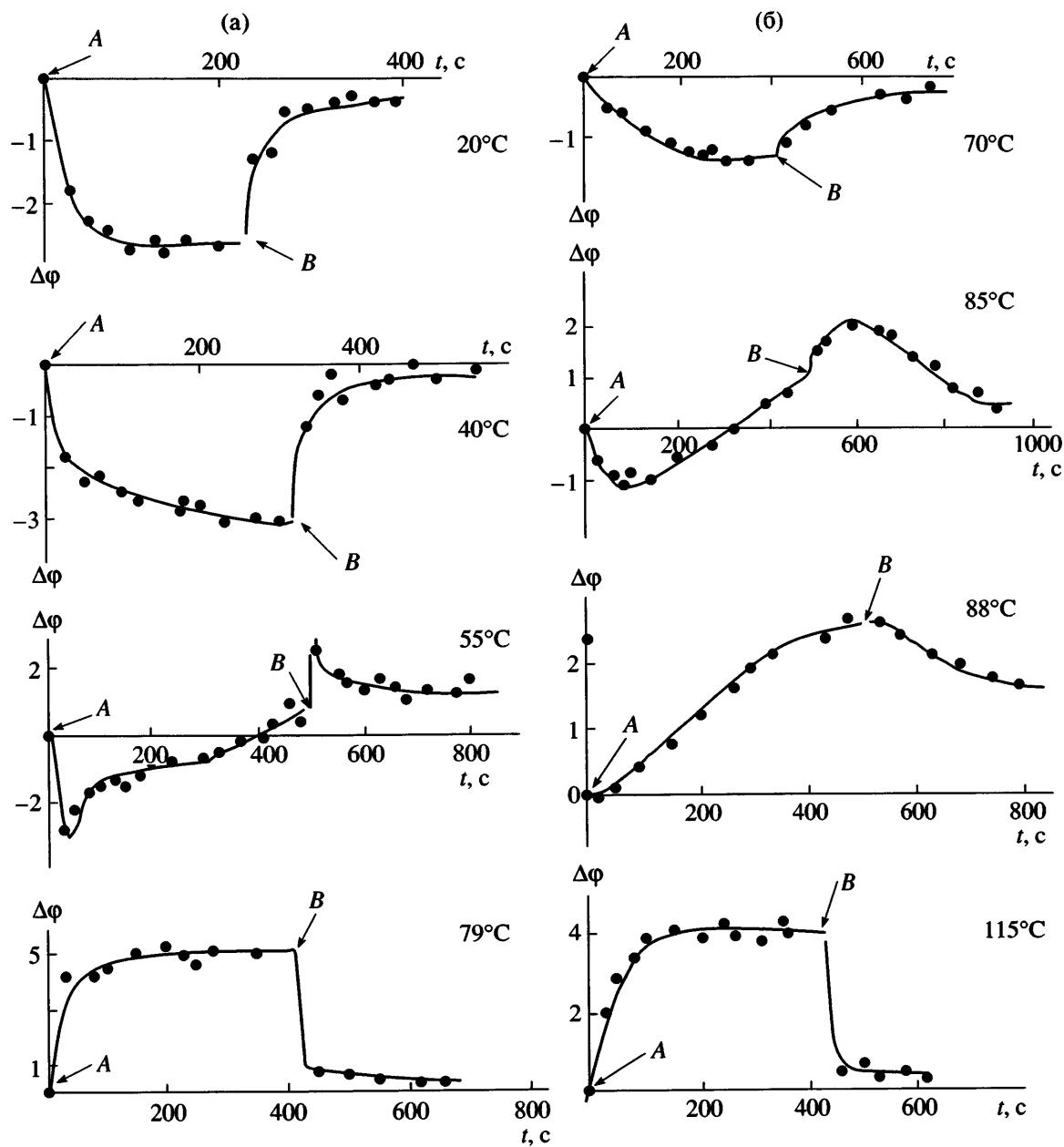


Рис. 6. Временные зависимости разности отсчетов компенсатора  $\Delta\phi$  после включения (A) и после выключения (B) механического напряжения, приложенного к пленке, для образцов 3 (а) и 1 (б).

Для получения численного значения  $L$  были использованы такие значения длины связей:  $L^{C-N} = 1.48 \text{ \AA}$ ,  $L^{Ph} = 2.80 \text{ \AA}$ ,  $L^{C-C} = 1.54 \text{ \AA}$ ,  $L^{Si-C} = 1.85 \text{ \AA}$ , а для проекции мономерного звена ПДМС на направление цепи значение  $\lambda = 2.86 \text{ \AA}$  [4].

Зная разность главных поляризуемостей  $\Delta b$  и длину повторяющегося звена ПСТМ  $L$ , можно определить анизотропию поляризуемости единицы длины исследованных молекулярных цепей  $\Delta\beta = \Delta b/L$ . Тогда длина  $A$  статистических сегмен-

тов исследованных сополимеров может быть вычислена по формуле

$$A = (\alpha_1 - \alpha_2)/\Delta\beta \quad (4)$$

В табл. 1 представлены значения  $\Delta\beta$  и  $A$  исследованных сополимеров. Как видно, с повышением в цепной молекуле массового содержания ТДМ-фрагментов увеличиваются средняя анизотропия поляризуемости молекулярных цепей и эффективная длина статистических сегментов Куна. Это свидетельствует о том, что ТДМ-блоки

характеризуются повышенной разностью главных поляризаций и большой термодинамической жесткостью.

Последнее обстоятельство создает благоприятные условия для образования ориентационной упорядоченности ТДМ-блоков относительно друг друга.

Температурная зависимость  $\operatorname{tg}\varphi$  для всех исследованных образцов представлена на рис. 2, а температурная зависимость тангенса диэлектрических потерь  $\operatorname{tg}\delta$  для образца 3 – на рис. 3. Зависимости  $\operatorname{tg}\delta$  от температуры для других образцов выглядят аналогично. Видно, что образцы характеризуются несколькими релаксационными переходами. Для всех исследованных образцов можно выделить четыре области переходов:  $-170$ ,  $-110$ ,  $-35^\circ\text{C}$ , а также высокотемпературный переход, значение температуры которого зависит от массового содержания ТДМ-блоков.

Релаксационный переход при  $-110^\circ\text{C}$  соответствует температуре механического стеклования ПДМС, т.е. он отражает сегментальную подвижность цепных молекул ПДМС [9]. Переход в области  $T = -170^\circ\text{C}$  обусловлен тепловой подвижностью небольших участков цепи или боковых радикалов. Релаксационный переход в области  $-35^\circ\text{C}$  может быть отнесен к плавлению ПДМС-блоков [9]. Обращает на себя внимание четвертый переход в области положительных температур (рис. 2). Видно, что температура перехода существенно зависит от массового содержания ТДМ-блоков в сополимерах. Этот релаксационный переход, очевидно, соответствует подвижности молекулярных фрагментов ТДМ.

Обнаруженные эффекты свидетельствуют о сложной морфологии исследованных сополимеров, являющейся следствием агрегации каждого компонента в отдельную фазу и возникновения двухфазной морфологии. Можно предположить, что жесткие блоки ТДМ объединяются в небольшие домены, которые выполняют функции физических узлов ПДМС-сетки. Отмеченные закономерности характерны для многих блок-сополимеров [9].

Экспериментальные зависимости  $I$  от  $\vartheta$  соответствуют формуле Гинье [13]

$$I(s) = I(0)\exp(-s^2R^2/3), \quad (5)$$

где  $s = 4\pi\sin\vartheta/\lambda$ ,  $\vartheta$  – угол поворота детектора,  $R$  – радиус инерции рассеивающих надмолекулярных образований (доменов). Сопоставление экспериментальных результатов (рис. 5) и формулы (5) позволяет оценить радиус инерции доменов  $R \approx 30 \text{ \AA}$ .

Как видно на рис. 2, температура максимумов механических потерь в области  $T > 0^\circ\text{C}$  существенно зависит от относительного массового содержания компонентов в сополимере.

На рис. 6 для примера представлены временные зависимости  $\Delta\varphi$  ( $\Delta\varphi$  пропорционально  $\Delta n$ ) при разной температуре для образцов 3 и 1. Как следует из рис. 6а, приложение к образцу 3 при  $20^\circ\text{C}$  растягивающей силы ( $F = 5 \text{ г}$ ) вызывает отрицательное ДЛП ( $\Delta\varphi < 0$ ). При выключении нагрузки эффект исчезает. При более высокой температуре ( $40^\circ\text{C}$ ) временная зависимость  $\Delta\varphi$  носит идентичный характер. При  $55^\circ\text{C}$  обнаруживаются два эффекта. При включении нагрузки ( $F = 5 \text{ г}$ ) практически мгновенно возникает отрицательное ДЛП ( $\Delta\varphi < 0$ ). Со временем на него накладывается релаксирующий положительный эффект. При этом (как видно из рис. 6а) через 400 с после приложения растягивающего напряжения наблюдается даже инверсия знака ДЛП. После выключения нагрузки эффекты исчезают в том же порядке. Сначала исчезает отрицательный эффект, что приводит к резкому увеличению положительного значения ДЛП. Затем со временем убывает положительный эффект, и пленка возвращается в изотропное состояние. При дальнейшем нагревании пленки отрицательный эффект не обнаруживается, а при приложении к пленке силы ( $F = 2 \text{ г}$ ) возникает положительный эффект, который исчезает при выключении механического напряжения.

Для образца 1, ТДМ-блоки которого разделены короткими ПДМС-цепочками ( $n = 10$ ), наблюдаются идентичные закономерности. Из рис. 6б следует, что при  $70^\circ\text{C}$  приложение к пленке растягивающей силы ( $F = 5 \text{ г}$ ) вызывает отрицательное ДЛП ( $\Delta\varphi < 0$ ). При  $85^\circ\text{C}$  помимо отрицательного эффекта проявляется и положительный релаксирующий эффект. После выключения нагрузки эффекты исчезают в том же порядке. Сначала исчезает отрицательный эффект, что приводит к увеличению ДЛП. Затем убывает по-

ложительный эффект, характеризующийся большим временем релаксации.

С ростом температуры роль отрицательного эффекта ДЛП убывает. Как видно на рис. 6б, в области 88°C при включении и выключении нагрузки в основном проявляется релаксирующий положительный эффект. При 115°C приложении к пленке растягивающей силы ( $F = 1$  г) наблюдается эффект только положительного знака. Аналогичные закономерности были обнаружены и для образцов 2 и 4.

Обращает на себя внимание тот факт, что с уменьшением длины гибкоцепных ПДМС-развязок область инверсии знака ДЛП смещается в сторону более высоких температур. В табл. 2 представлены значения температур инверсии знака двойного лучепреломления  $T_{\text{инв}}$  для четырех образцов. Для сравнения в этой таблице приведены и температуры релаксационных переходов  $T_{\text{рел}}$ , обнаруженных в высокотемпературной области для этих же образцов. Видно, что значения  $T_{\text{инв}}$  и  $T_{\text{рел}}$  практически совпадают, одновременно уменьшаясь с увеличением длины ПДМС-цепочек, соединяющих блоки ТДМ.

Рассмотренные экспериментальные результаты могут быть объяснены на основе молекулярной модели, представленной на рис. 7. Предлагаемая модель учитывает, что жесткие блоки ТДМ сегрегированы в домены, которые погружены в матрицу, состоящую из гибких блоков ПДМС, а домены играют роль физических узлов полимерной сетки.

Такое предположение подтверждается результатами, представленными на рис. 4. Дифракционный максимум на рисунке указывает на наличие ориентационного порядка в расположении фрагментов исследованных сополимеров. Периодичность в их расположении, оцененная по формуле Вульфа–Брэгга ( $2dsin\vartheta = \lambda$ ), составляет  $d = (7.88 \pm 0.02)$  Å, что соответствует расстоянию между параллельно расположенными жесткими фрагментами ТДМ исследованных сополимеров.

Приложении к пленке растягивающей силы происходит ориентация вдоль оси растяжения молекулярных цепочек ПДМС и доменов. При этом вклад в оптическую анизотропию пленок, проявляющуюся в эффекте ДЛП при комнатной температуре, вносят только домены, так как мо-

Таблица 2. Изменение температуры инверсии знака ДЛП и температуры максимума тангенса механических потерь  $\tan\phi$  при  $T > 0^\circ\text{C}$  в зависимости от длины ПДМС-блока

Образец, №	$n$	$T_{\text{инв}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{рел}}, ^\circ\text{C}$
1	10	85	75
2	19	74	58
3	38	55	40
4	65	20	20

лекулярные цепочки ПДМС обладают небольшой оптической анизотропией.

Тот факт, что при  $T < T_{\text{инв}}$  наблюдается отрицательное ДЛП, означает, что жесткие ТДМ-блоки в доменах располагаются преимущественно перпендикулярно осям максимальной вытянутости доменов, ориентирующихся вдоль оси растяжения. При  $T = T_{\text{инв}}$  происходит разрушение доменов, а сополимер полностью переходит в высокоэластическое состояние. Поскольку оптическая анизотропия жестких и гибких блоков положительна, наблюдаемое ДЛП становится положительным.

Сопоставление эффективных значений оптической анизотропии сополимеров с величинами ДЛП  $\Delta n$  при  $T > T_{\text{инв}}$  показывает, что  $\Delta n$  пропорционально разности главных поляризуемостей молекулярных цепей сополимера ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ) и имеет положительный знак. Последнее обстоятельство

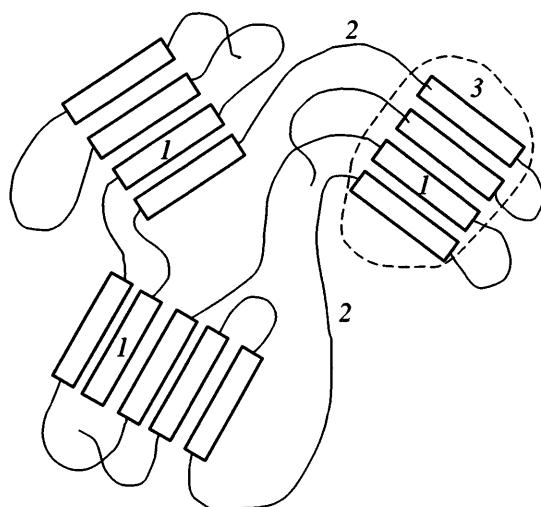


Рис. 7. Молекулярная модель сополимера ПСТМ: 1 – жесткие блоки, 2 – гибкие блоки, 3 – домены.

подтверждает, что молекулярным механизмом возникновения ДЛП при  $T > T_{\text{инв}}$  является ориентация фрагментов цепных молекул сополимера ПСТМ вдоль оси растяжения.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mulder M.* Basic Principles of Membrane Technology. Dordrecht; Boston; London: Kluwer Acad. Publ., 1995.
2. *Nagai K., Masuda T., Nakagawa T., Freeman B.D., Pinnau I.* // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. P. 721.
3. *Schnabel S., Roizard D., Nguyen T., Lochen P., Aptel Ph.* // Colloids and Surfaces. A. 1998. V. 138. P. 335.
4. *Tsvetkov V.N., Andreeva L.N., Tsvetkov N.V.* // Polymer Handbook / Ed. by Brandrup J., Immergut E.H. New York: Wiley, 1998. Ch. VII. P. 577.
5. *Цветков В.Н., Грищенко А.Е.* // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 5. С. 817.
6. *Грищенко А.Е., Астапенко Э.П.* // Вестн. ЛГУ. Физика. Химия. 1967. № 6. С. 71.
7. *Nilsen L.E.* Mechanical Properties of Polymers and Composites. New York: Marcel Dekker, 1974.
8. *Грищенко А.Е.* Механооптика полимеров. СПб.: Изд-во Санкт-Петербургского гос. ун-та, 1996.
9. *Noshay A., McGrath J.E.* Block Copolymers. New York; San Francisco; London: Academic Press, 1977.
10. *Tsvetkov V.N.* Rigid-Chain Polymers. New York: Plenum, 1989.
11. *Kuhn W., Grun F.* // Kolloid-Z. 1942. B. 101. S. 248.
12. *Denbigh K.G.* // Trans. Faraday Soc. 1940. № 233. P. 936.
13. *Иверонова В.И., Ревкевич Г.П.* Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: МГУ, 1978.

### Molecular Structure and Morphology of Membrane-Forming Copolymers of Tolylene Diurea and Poly(dimethylsiloxane)

**A. E. Grishchenko<sup>a</sup>, D. Roizard<sup>b</sup>, A. P. Petrakov<sup>d</sup>, N. A. Mikhailova<sup>a</sup>,  
L. N. Andreeva<sup>c</sup>, and V. K. Turkov<sup>d</sup>**

<sup>b</sup> *Fock Research Institute of Physics, St. Petersburg State University,  
ul. Ul'yanovskaya 1, Petrodvorets, 198504 Russia*

<sup>b</sup> *Institut national polytechnique de Lorraine Groupe ENSIC LSGC-BP 451-1,  
rue Grandville, F-54001 NANCY Cedex, France*

<sup>c</sup> *Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

<sup>d</sup> *Syktyvkar State University,  
Oktyabr'skii pr. 55, Syktyvkar, 167000 Russia  
e-mail: a.grishchenko@mail.ru*

**Abstract**—The molecular structure of tolylene diurea and poly(dimethylsiloxane) copolymers has been studied by the methods of mechanical and dielectric losses, photoelasticity, and X-ray analysis. The above copolymers are found to experience microphase separation. The radius of gyration of domains formed by the hard blocks based on tolylene diurea was estimated as  $R \approx 30 \text{ \AA}$ . Hard blocks connected by the hydrogen bonds in domains are shown to be perpendicular to directions of the maximum extension of domains. The proposed molecular model of a membrane based on the above copolymer includes a molecular network composed of flexible poly(dimethylsiloxane) chains connected by physical junctions; the above physical junctions are domains formed by the thermodynamically hard blocks of tolylene diurea.