

П. И. ИВАНОВ, Е. И. ЛЕВИН, С. Б. ДОЛГОПОЛОС, П. М. ВАЛЕЦКИЙ,  
С. В. ВИНОГРАДОВА, член-корреспондент АН СССР В. В. ГОРШАК,  
Ю. В. ЗЕЛЕНЕВ

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ  
В АРИЛАТСИЛОКСАНОВЫХ БЛОКСОПОЛИМЕРАХ

В работе исследовались процессы молекулярной подвижности в блоксополимерах (БСП) на основе несовместимых кремнийорганических (низкая температура стеклования) и гетероариленовых (высокая температура стеклования) блоков. Исследуемые БСП представляют собой полиблочные системы. Число мономерных звеньев  $N_{Si}$  в диметилсилоксановом (ДМС) блоке изменялось от 32 до 200, число же мономерных звеньев  $N_{Ar}$  в арилатном блоке было постоянным и составляло 10. Изучение процессов молекулярной подвижности в БСП проводилось методами диэлектрических потерь <sup>(1)</sup> и радиотермолюминесценции (р.т.л.) <sup>(2, 3)</sup>.

На температурной зависимости  $\text{tg } \delta$  диэлектрических потерь при частоте 1 гц для исследованных БСП с различным содержанием силоксанового компонента в интервале температур от  $-196$  до  $280^\circ\text{C}$  проявляется пять областей дипольной релаксации (рис. 1). Из характера зависимостей  $\text{tg } \delta - T$  видно, что у арилатсилоксановых БСП, как и у механических сме-

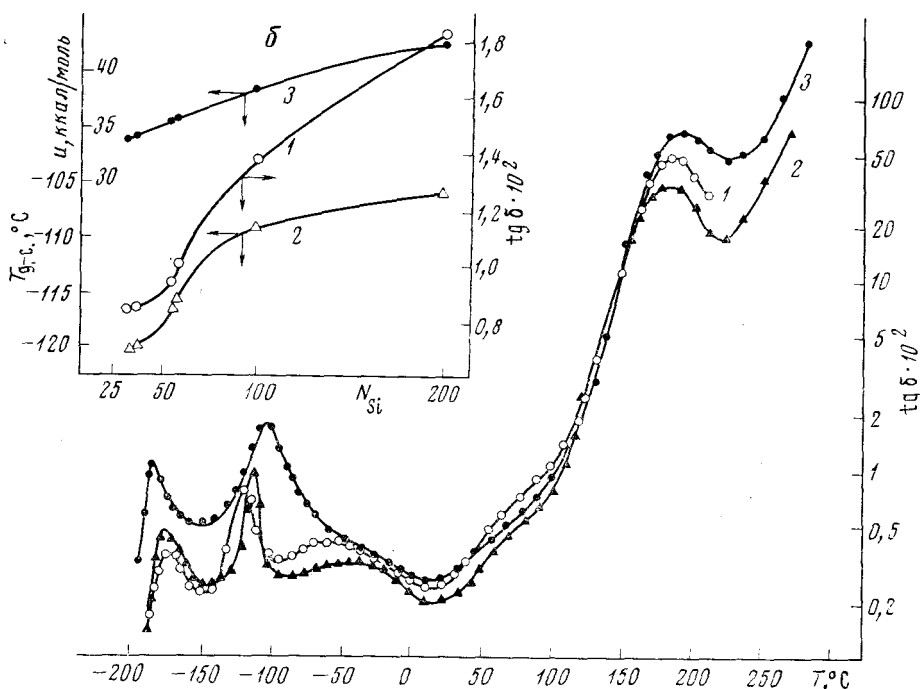


Рис. 1. а - температурные зависимости  $\text{tg } \delta$  диэлектрических потерь БСП при частоте 1 гц (1 -  $N_{Si}=32$ , 2 -  $N_{Si}=100$ , 3 -  $N_{Si}=200$ ); б - концентрационные зависимости  $\text{tg } \delta$  диэлектрических потерь (1), температуры д.-с. потерь (2) и энергии активации (3) для БСП

сей полимеров (<sup>4</sup>), на зависимости  $\text{tg } \delta - T$  проявляются две области  $\alpha$ -релаксации, соответствующие дипольно-сегментальным (д.с.) потерям компонентов, составляющих БСП. Восходящая ветвь кривой  $\text{tg } \delta$  выше  $280^\circ$  указывает на существование высокотемпературного  $\alpha$ -перехода. Однако дипольно-сегментальные потери арилатной составляющей БСП явно не проявляются вследствие наложения на них потерь проводимости.  $\alpha$ -Переход, обусловленный сегментальной подвижностью в ДМС-блоке, проявляется в области температур  $-124 \div -106^\circ$ . В этой области температур наблюдается увеличение интенсивности  $\text{tg } \delta$  и четкое смещение  $\alpha$ -пика в сторону высоких температур с увеличением  $N_{\text{Si}}$ . Аналогичное смещение максимумов интенсивности наблюдается на кривой высвечивания термолюминесценции (т.л.). Из рис. 2 видно, что температурные зависимости интенсивности т.л., исходных полидиметилсилоксана (ПДМС) (кривая 1) и БСП с крайними содержаниями силоксана  $N_{\text{Si}}=32$  (кривая 3) и  $N_{\text{Si}}=200$  (кривая 4) при  $N_{\text{Ar}}=10$  в области сегментальной подвижности ДМС сильно асимметричны. Нарушение симметрии кривой высвечивания со стороны высоких температур обусловлено кристаллизацией ДМС, а резкий спад интенсивности т.л. до нуля в области  $-70 \div -55^\circ$  объясняется плавлением кристаллической части (<sup>2</sup>).

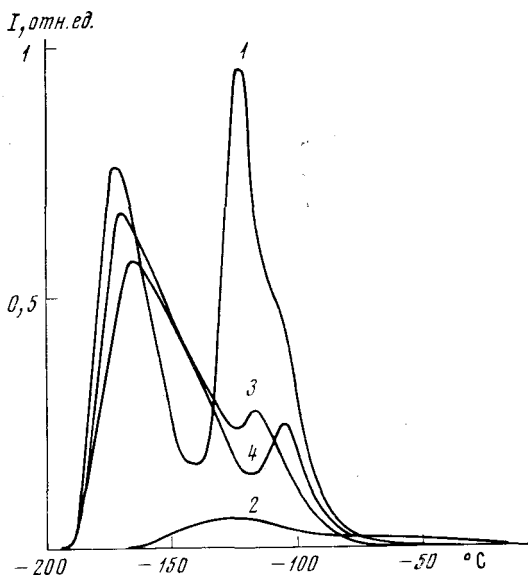


Рис. 2. Температурные зависимости высвечивания т.л. 1 — ПДМС, 2 — полиарилат, 3—4 — БСП с  $N_{\text{Si}}$ , равным 32 и 200 соответственно

В области  $N_{\text{Si}}=50-60$  при  $N_{\text{Ar}}=\text{const}$  на зависимостях энергии активации, температуры, при которой проявляются дипольно-сегментальные потери, и значения  $\text{tg } \delta_{\text{max}}$   $\alpha$ -перехода БСП от содержания  $N_{\text{Si}}$  в ДМС-блоке наблюдается существенное увеличение  $\text{tg } \delta_{\text{max}}$  и  $T_{\text{д-с}}$  (температуры максимума дипольно-сегментальных потерь) (рис. 16). Поэтому можно предположить, что при таком соотношении компонентов в БСП происходят некоторые изменения надмолекулярной структуры. Энергия активации  $U$   $\alpha$ -процесса с увеличением  $N_{\text{Si}}$  изменяется от значения 33 ккал/моль до 42,5 ккал/моль (кривая 3). Для сравнения заметим, что для  $\alpha$ -процесса исходного ПДМС по нашим данным  $U=50$  ккал/моль, а для  $\beta$ -процесса полиарилата  $U=12$  ккал/моль. То, что  $U$  низкотемпературного  $\alpha$ -перехода БСП имеет промежуточное значение по отношению к соответствующим величинам  $U$   $\alpha$ - и  $\beta$ -процессов гомополимеров, указывает на сложную природу данного процесса.

В соответствии с приведенными данными возможно следующее объяснение наблюдаемого факта. ПДМС при определенном содержании  $N_{\text{Si}}$  образует непрерывную среду (матрицу), в которой диспергированы арилатные домены, играющие роль «антипластификатора» (<sup>5</sup>). Арилатные домены начинают играть роль «антипластификатора» с некоторого критического соотношения ДМС и арилатных блоков. До критического соотношения, когда содержание  $N_{\text{Si}}$  мало, распределение арилатных доменов в системе неравномерное, т. е. арилатные домены локализируются в определенных участках. При таком распределении ДМС и арилатных блоков каждый компонент проявляет индивидуальные свойства независимо друг от

друга. При содержании  $N_{Si}=32$  температурное положение  $\alpha$ -пика, обусловленного ДМС-блоком (рис. 1б, кривая 1), находится вблизи  $\alpha$ -перехода исходного ПДМС ( $-120^\circ$ ). Увеличение  $N_{Si}$  в БСП приводит к более равномерному пространственному распределению арилатных доменов, что и повышает температуру дипольно-сегментальных потерь. Это подтверждается повышением энергии активации с увеличением  $N_{Si}$ .

В интервале температур от  $-70$  до  $-10^\circ$  проявляется  $\beta$ -переход, обусловленный подвижностью сложноэфирных групп арилатных блоков.

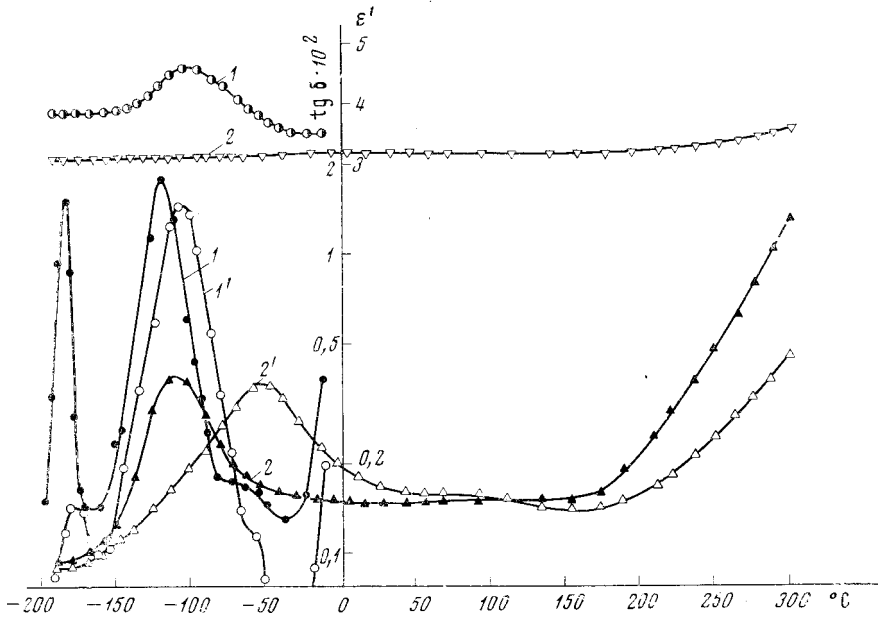


Рис. 3. Температурно-частотные зависимости  $\text{tg } \delta$  диэлектрических потерь и проницаемости  $\epsilon'$  для ПДМС (1) и полиакрилата (2) при частоте 1 и 5000 гц (кривые со штрихом у цифры)

С ростом  $N_{Si}$  максимумы  $\text{tg } \delta$   $\beta$ -процесса становятся более размытыми и  $T_{д-г}$  (температура дипольно-групповых потерь) повышается. При переходе от БСП с высоким содержанием силоксана к исходному полиакрилату  $T_{д-г}$   $\beta$ -пика понижается до  $-110^\circ$  при частоте 1 гц (рис. 3, кривая 2). Диэлектрические потери  $\beta$ -процесса обусловлены движением участков цепей, содержащих полярные сложноэфирные группы. Возможно, что в области температур, где проявляется  $\beta$ -процесс арилатной составляющей БСП, ДМС находится в состоянии, когда реализованы все виды теплового движения мелко- и крупномасштабных кинетических единиц, что и оказывает тормозящее действие на локальную подвижность арилата.

Переход в области  $50-70^\circ$  обусловлен наличием связанной воды (<sup>4</sup>). Помимо описанных релаксационных переходов в БСП обнаружены еще два кинетических перехода: низкотемпературный ( $-180 \div -185^\circ$ ) и высокотемпературный ( $185 \div 190^\circ$ ). Для выяснения природы низкотемпературного перехода были изучены температурно-частотные зависимости  $\text{tg } \delta$  диэлектрических потерь (рис. 3) и интенсивности т.л. (рис. 2) исходных ПДМС и полиакрилата. Из рис. 2 и 3 видно, что у исходного полиакрилата интенсивность т.л. и значение  $\text{tg } \delta$  в интервале температур от  $-140$  до  $-196^\circ$  монотонно убывают. С другой стороны, у исходного ПДМС наблюдается четкое проявление т.л. и  $\text{tg } \delta$  диэлектрических потерь при температурах  $-173$  и  $-186^\circ$  соответственно. По данным двух методов можно заключить, что ответственным за низкотемпературный переход в БСП является силоксановый компонент.

В работе (6) методом п.м.р. обнаружено, что наблюдаемое сужение линии протонного поглощения для силоксанов связано с вращательным движением  $\text{CH}_3$ -групп вокруг  $\text{Si}-\text{C}$ -связи и спиралевидным движением  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -групп при температурах  $-196$  и  $-183^\circ$  соответственно.

Из анализа экспериментальных данных можно сделать вывод, что указанный переход обусловлен следующим фактором. При  $T = -196^\circ$  размораживается вращательное движение  $\text{CH}_3$ -групп (6). При дальнейшем повышении температуры под действием интенсивного теплового движения  $\text{CH}_3$ -групп и вследствие создавшихся условий для размораживания подвижности кинетических групп с большим временем релаксации, чем  $\text{CH}_3$ -группы, возможны типы движения в виде изгибных колебаний молекулярной цепи либо другие формы движения, которые проявляются при  $-186^\circ$ . Действительно, с увеличением  $N_{\text{Si}}$  увеличивается молекулярная масса блока, а следовательно, возрастает число сегментов в блоке. Поэтому макромолекула становится более гибкой и создается возможность для реализации данных видов движений при низких температурах. Исходя из вышесказанного, можно связать низкотемпературный переход с  $\beta$ -релаксацией силоксана.

На рис. 1а в районе  $185^\circ$  на восходящей ветви кривой  $\text{tg } \delta$  диэлектрических потерь проявляется релаксационный переход (изменение частоты электрического поля на порядок сдвигает пик теперь на  $35-40^\circ$ ), температурное положение которого значительно ниже ожидаемого для дипольно-сегментальной потерь арилатной составляющей БСП. Температурное положение этого пика потерь не меняется с изменением соотношения блоков. Величина энергии активации этого процесса порядка  $23-26$  ккал/моль и также не зависит от соотношения блоков.

Известно, что сегментальное движение является кооперативным процессом вследствие взаимодействия между соседними цепями, на что указывают аномально высокие значения энергии активации ( $60-90$  ккал/моль). Энергия активации «чистого» сегментального движения должна быть значительно меньше. Таким образом, экспериментальные данные позволяют предположить, что в исследуемых двухфазных системах на границе раздела двух фаз образуется переходный слой ( $7-10$ ), представляющий собой сегментальную смесь, т. е. на поверхности раздела фаз происходит взаиморастворение (взаимопроникновение) концевых арилатных и силоксановых сегментов, образующих тем самым новую фазу. Видимо, состав переходного слоя не зависит от соотношения полимеров, а зависит только от природы блоков. Разумные значения энергии активации подтверждают справедливость такой интерпретации.

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
27 XI 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> П. И. Иванов, В. С. Маточкин и др., ДАН, т. 213, № 2, 338 (1973). <sup>2</sup> В. Г. Никольский, Канд. дисс., М., 1966. <sup>3</sup> М. В. Алфимов, В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, т. 5, 268 (1964). <sup>4</sup> Ю. В. Зеленев, А. Б. Айвазов, П. И. Иванов, Сб.: Вопросы физико-химии полимеров, в. 1, Нальчик, 1972. <sup>5</sup> Энциклопедия полимеров, т. 2, 1974. <sup>6</sup> Н. Kusumoto, I. J. Lawrenson, H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys., в. 32, 3, 724 (1960). <sup>7</sup> В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина, Б. А. Догадкин, Колл. журн., т. 29, в. 1, 170 (1967). <sup>8</sup> В. Н. Кулезнев, Б. А. Догадкин, В. Д. Клыкова, Колл. журн., т. 30, в. 2, 255 (1968). <sup>9</sup> В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина и др., Колл. журн., т. 33, в. 1, 98 (1971). <sup>10</sup> В. Н. Кулезнев, С. С. Воюцкий, Колл. журн., т. 35, в. 1, 40 (1973).