

УДК 541.68+661.718.5

ХИМИЯ

Ю. П. КВАЧЕВ, В. С. ПАПКОВ, В. Ю. ЛЕВИН, Н. Н. МАКАРОВА
Г. Л. СЛЮНИМСКИЙ, А. А. ЖДАНОВ, академик К. А. АНДРИАНОВ

ПРИРОДА ДЕФОРМАЦИИ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

При исследовании пленок из лестничных полиариалкилсилсесквиоксанов (ПААССО) нами было установлено, что в области температур 60—100°С при больших деформациях развивается значительная обратимая деформация (¹). Оказалось, что при нагревании растянутых пленок наблюдается их полная или частичная усадка. На рис. 1 в качестве примера приведены кривые усадки пленок из полифенилсилсесквиоксана (ПФССО) и полифенилизобутилсилсесквиоксана (ПФБССО) при скорости нагревания 1° в минуту. Это свидетельствует о том, что жесткоцепные ПААССО способны проявлять вынужденную высокоэластичность. Представление о соотношении между величинами исходной и обратимой деформации, а также о влиянии на это соотношение температуры дает рис. 2.

Эти наблюдения свидетельствуют о существовании в ПААССО температурного перехода, сопровождающегося развитием подвижности элементов структуры, включающих значительные участки макромолекул. Поскольку это явление на первый взгляд кажется весьма неожиданным для жесткой макромолекулы лестничной структуры, представлялось целесообразным обсудить возможный механизм гибкости такой цепи и более подробно описать особенности указанного температурного перехода. Прежде всего следует заметить, что рассмотрение молекулярных моделей полисилсесквиоксановой цепи указывает на возможность лишь крайне незначительных крутильных колебаний вокруг силоксановых связей, практически не приводящих к изменению стержнеобразной конфигурации цепи. В то же время результаты исследования электрооптических и гидродинамических свойств макромолекул ПААССО показывают, что их поведение в растворах отличается от поведения абсолютно жестких стержнеобразных частиц и может быть описано при помощи модели червеобразной цепи для полужестких полимеров с персистентной длиной порядка 50—100 Å (^{2, 3}). Одним из вероятных механизмов гибкости цепи ПААССО являются относительно большие деформации валентных Si—O—Si углов, возможные вследствие низких значений динамических коэффициентов их деформационных колебаний (⁴). Заметим, что расчет деформации макромолекулы как упругой нити (^{5, 6}) имеет, очевидно, прямое отношение к рассматриваемому случаю. Обнаруженные нами значительные обратимые деформации указывают на то, что «лестницы» достаточно гибки, что соответствует данным работы (²), и при

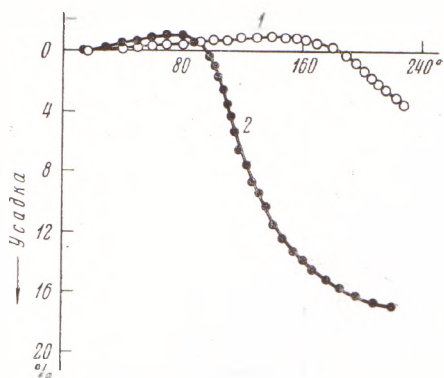


Рис. 1. Кинетика усадки ПФССО (1) и ПФБССО с соотношением арильных и алкильных групп 1:1 (2)

формировании пленок упаковываются в изогнутых и, следовательно, «неравновесных» конфигурациях.

Для изучения особенностей температурного перехода, сопровождающегося проявлением гибкости полимерной цепи, нами было проведено сопоставление полученных ранее данных динамических механических испытаний (7) с результатами по изучению коэффициентов линейного расширения пленок ПАССО. Температурные зависимости коэффициентов линейного расширения получены посредством измерения катетометром длины находящихся под небольшим напряжением, предварительно отожжен-

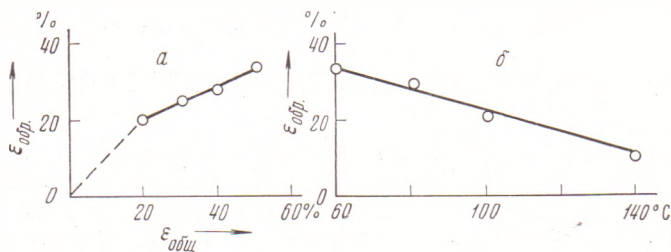


Рис. 2. Зависимость величины обратимой деформации ПФБССО от степени растяжения при 60° С (а) и температуры растяжения (б) $\epsilon_{общ}=50\%$

ных пленок ПАССО. Скорость нагревания составляла 1° в минуту. На рис. 3 представлены результаты измерений для ПФБССО. При анализе этих результатов обращает на себя внимание прежде всего тот факт, что температурный переход, по данным измерений температурной зависимости коэффициента линейного расширения, не ярко выражен, а так же, как и

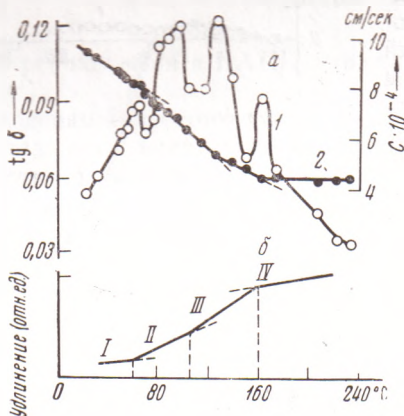


Рис. 3. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь (1) и скорости звука (2) (а), резонансная частота ~15 гц (7); и температурная зависимость коэффициента линейного расширения ПФБССО (б): I — $\alpha=14$ град⁻¹, II — 16,0, III — 17,5, IV — 14,0 град⁻¹

в акустических измерениях, представляет собой набор ряда последовательных переходов в относительно широком интервале температур. Сопоставление кривых температурной зависимости линейного расширения и термоусадки пленок показывает, что усадка начинается после первого перехода, наблюдаемого на графике теплового расширения, расположенного для ПФБССО в области 60°, а для ПФССО в области 110°. Интересен также тот факт, что в области температур выше 160° наблюдается не увеличение, а уменьшение коэффициентов линейного расширения, что заставляет предположить существование определенной плоскостной ориентации в пленках ПАССО. Уменьшение роли межмолекулярного взаимодействия при повышении температуры в таком случае должно приводить к развитию поперечных колебаний анизотропной цепи, что, в свою очередь, должно сопровождаться уменьшением расстояния между концами молекул. Последнее может приводить в некоторых случаях к отсутствию

изменения коэффициента линейного расширения при температурном переходе.

Описанный множественный характер температурного перехода, соответствующего появлению значительной гибкости цепи, является, на наш взгляд, следствием дискретного развития различного вида внутримолекулярных движений в лестничных полимерах, в частности, включения в поперечные колебательные движения дискретно увеличивающихся участков цепи. Это явление, по нашему мнению, должно быть общим для всех жестко- и полужесткоцепных полимеров независимо от механизма гибкости цепи. Вероятно, с этим связана и ярко выраженная множественность переходов эфиров целлюлозы, в частности, триацетата целлюлозы (⁸, ⁹), персистентная длина макромолекул которых в растворах приблизительно равна персистентной длине ПААССО (¹⁰). Полученные результаты ставят также вопрос о смысле явления стеклования в жесткоцепных полимерах, для которых это превращение, возможно, представляет собой набор последовательных изменений подвижности макромолекулы при нагревании или охлаждении.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
27 XI 1973

Совет по синтетическим материалам при
Президиуме Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский и др., Высокомолек. соед., т. Б12, № 12, 875 (1970). ² В. Н. Цветков, К. А. Андрианов и др., Высокомолек. соед., т. А15, № 2, 400 (1973). ³ В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. И. Рюмцев, Высокомолек. соед., т. А15, № 6, 1248 (1973). ⁴ А. Н. Лазарев, Колебательные спектры и строение силикатов, Л., 1968. ⁵ Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Теоретическая физика, т. 5, М., 1964. ⁶ Von W. Haller, Koll.Zs., В. 56, № 3, 257 (1931). ⁷ Ю. П. Квачев, И. И. Перепечко и др., Механика полимеров, № 5, 804 (1973). ⁸ J. Russell, R. G. Van Kerpel, J. Polymer Sci., v. 25, № 108, 77 (1957). ⁹ П. В. Козлов, И. Ф. Кайминь и др., Высокомолек. соед., т. А9, № 9, 2047 (1967). ¹⁰ В. Н. Цветков, Усп. хим., т. 38, в. 9, 1674 (1969).