

УДК 620.186:541.64:544.022.5

ЗАВИСИМОСТЬ СТРУКТУРЫ СИЛОКСАНУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ ОТ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА

© 2016 г. И. О. Волков^{1,*}, Л. В. Филимонова¹, О. В. Сеницина¹, Л. И. Макарова¹,
А. А. Бурмистров¹, А. Г. Филатова², М. И. Бузин¹, В. Г. Васильев¹, Б. Г. Завин¹,
И. В. Яминский¹, Г. Г. Никифорова¹, Е. М. Белавцева¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики имени Н. Н. Семёнова Российской академии наук, Москва

*E-mail: io_volkov@inbox.ru

Исследовались морфология, термические и механические свойства силоксануретановых блок-сополимеров на основе олигосилоксан- и олигоалкилендиолов. Методами АСМ, СЭМ исследована зависимость морфологии от условий синтеза.

DOI: 10.7868/S036767651612019X

Полиуретановые (ПУ) эластомеры находят применение во многих отраслях промышленности, благодаря уникальному сочетанию высоких эксплуатационных характеристик, таких как твердость, эластичность, механическая прочность и износостойкость. Введение силоксановых звеньев в полимерную цепь полиуретана должно влиять как на объемные, так и на поверхностные свойства: термо- и светостойкость сополимеров, гидрофобность, газопроницаемость, биосовместимость, механические и фрикционные характеристики. Микрофазовое разделение, характерное для сополимеров на основе термодинамически несовместимых полимеров, какими являются полисилоксаны и полиуретаны, оказывает существенное влияние на их структуру и свойства, а наличие уретановых группировок, способных образовывать водородные связи, должно оказывать дополнительное влияние на структурообразование.

Синтез таких полиблочных сополимеров основан на взаимодействии гидроксилсодержащих органических и органосилоксановых олигомеров

с диизоцианатами [1, 2]. Ранее в работе [3] было показано, что морфология сополимеров зависит от длины блоков. В настоящей работе проведено исследование структуры и свойств силоксануретановых сополимеров, полученных взаимодействием олигомерного кремнийорганического диола (ОКД), олигобутиленоксида (ОБО) и сополимера пропилен- и этиленоксида с глицерином (“Лапрол 5003”) (ЛП) с 2,4-толуилендиизоцианатом (ТДИ). Изучалась зависимость структуры сополимеров от присутствия катализатора, удлинителя цепи (дисилоксандиола или 1,4-бутандиола) и природы растворителя. Основные характеристики исследованных сополимеров представлены в таблице, где приведены соотношения блоков, условия синтеза (растворитель, катализатор), температура стеклования T_g , максимальное относительное удлинение ϵ , прочность на разрыв σ . Сополимеры V, VI не содержат в своем составе линейных блоков ОКД и ОБО. В качестве растворителей использовали бутилацетат (БА) (сополимеры I–III, V, VI) или хлороформ (ХЛ) (сополимер IV). Син-

Основные характеристики исследованных сополимеров

Шифр	УЦ	Катализатор	Растворитель	ЛП : ОБО : ОКД : ТДИ : УЦ	T_g , °C	ϵ , %	σ , МПа
I	ДС	Да	БА	1.0 : 1.0 : 1.1 : 9.5 : 4.1	–33	110	0.88
II	ДС	Нет	БА	1.0 : 1.0 : 1.1 : 9.5 : 4.1	–25	1190	4.10
III	БД	Нет	БА	1.0 : 1.0 : 1.1 : 9.5 : 4.1	–50	1060	21
IV	БД	Да	ХЛ	1.0 : 1.0 : 1.1 : 9.5 : 4.1	–51	540	17.5
V	ДС	Нет	БА	3.1 : 0 : 0 : 9.5 : 4.1	–44	670	2.2
VI	БД	Нет	БА	3.1 : 0 : 0 : 9.5 : 4.1	–56	600	3.7

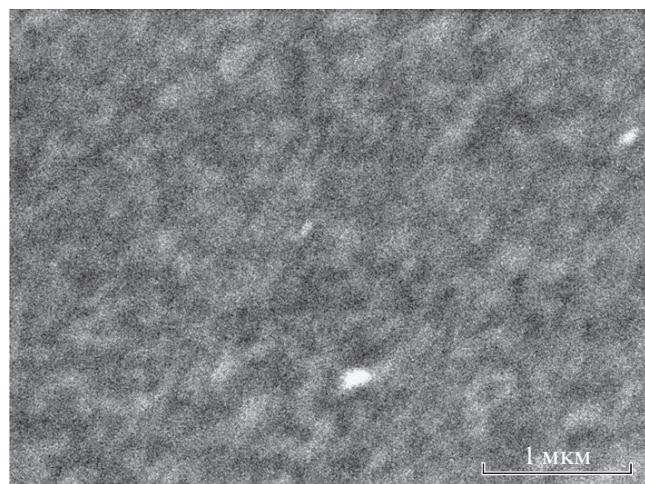


Рис. 1. СЭМ-изображение образца I.

тез проводили с катализатором (I, IV) (диэтилдикаприлат олова) и без него (II, III, V, VI). Удлинителями полимерной цепи (УЦ) служили дисилоксандиол (ДС) (I, III, V) или 1,4-бутандиол (БД) (III, IV, VI). Реакцию проводили при температуре 115°C (БА) или 60°C (ХЛ), что обусловлено температурами кипения растворителей (61.2°C для ХЛ и 126°C для БА). Исследуемые образцы представляли собой пленки, отлитые из растворов; толщина образцов составляла ~150 мкм.

Термические свойства полиуретанов исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC-822e (Mettler-Toledo, Швейцария) в аргоне при скорости нагрева 10°C · мин⁻¹. Механические испытания пленок сополимеров проводили на приборе "LLOYD instruments LRSK plus". Скорость деформации составляла 1000 мм · мин⁻¹.

При исследовании структуры объектов применялись методы атомно-силовой микроскопии (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Исследования образцов методом СЭМ проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Mira LMU (Чехия). Образцы закрепляли на токопроводящем скотче и изучали в высоком вакууме с помощью стандартного детектора вторичных электронов Эверхарта–Торнли. Исследование проводили в режиме низкого ускоряющего напряжения и малых токов электронного зонда.

Исследование образцов методом АСМ проводили в полуконтактном режиме на воздухе при комнатной температуре. Сканирование проводили на сканирующем зондовом микроскопе "ФемтоСкан". Использовали кантилеверы производства Mikromasch со средней резонансной частотой 325 кГц и радиусом скругления зонда

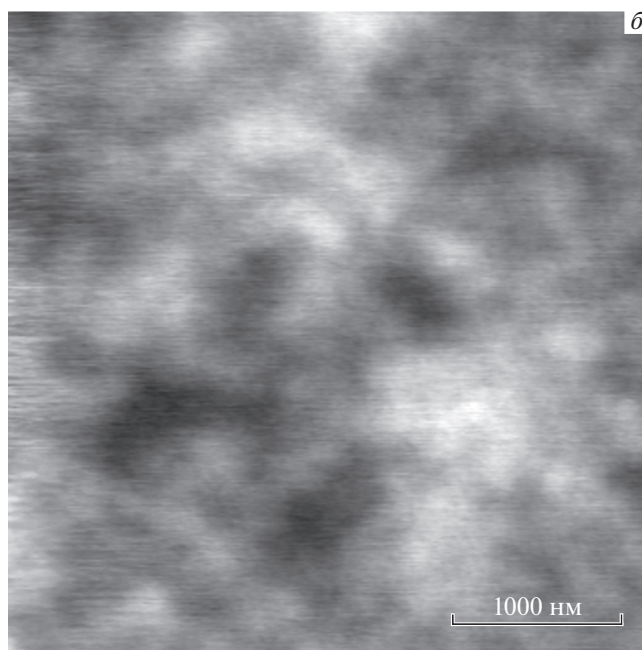
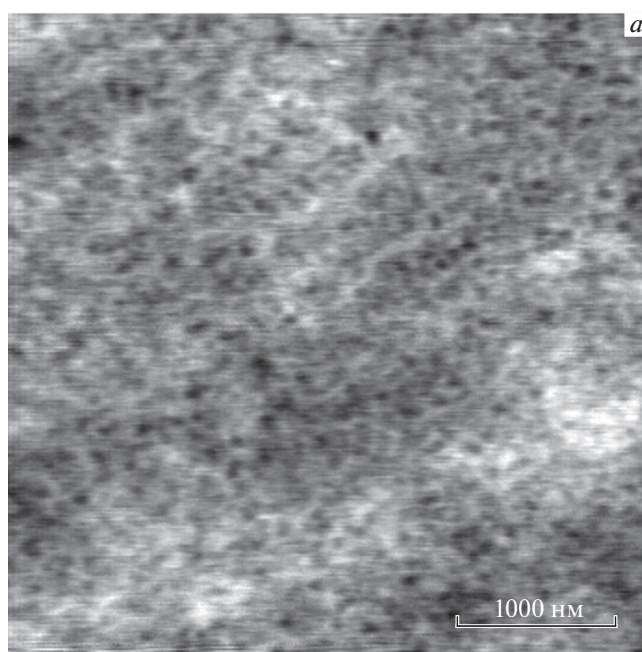


Рис. 2. АСМ-изображение образцов II (б) и III (а).

10 нм. Полученные изображения обрабатывались в программе "ФемтоСкан Онлайн".

Результаты, полученные методом АСМ, показали, что для всех образцов структурной единицей является глобула или "наносфера" [4–7]. Согласно данным ДСК исследованные образцы сополимеров аморфны: на кривых, полученных в температурном интервале от –140 до +140°C, отсутствуют какие-либо тепловые эффекты, кроме скачка теплоемкости при расстекловывании аморфной фазы.

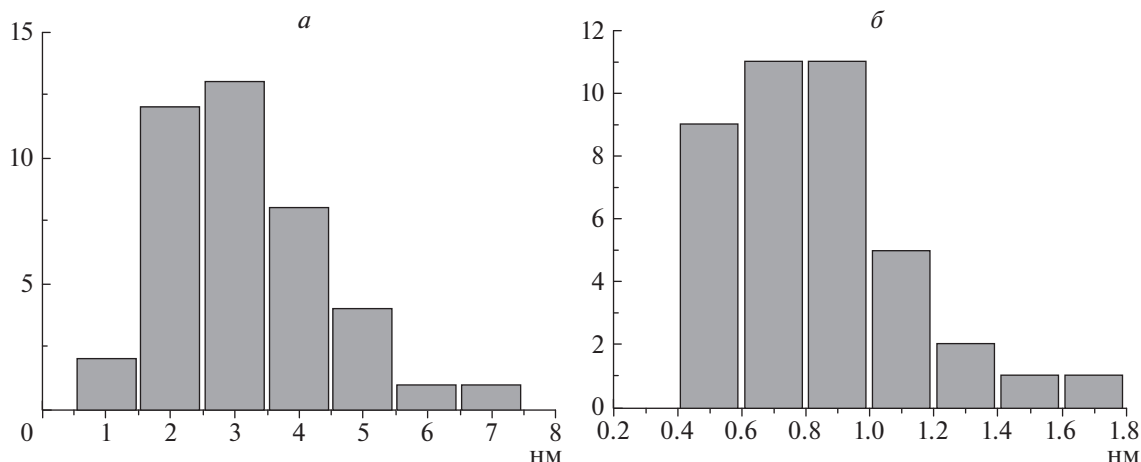


Рис. 3. Распределение глобул по высоте в образцах II (а) и III (б) согласно данным АСМ.

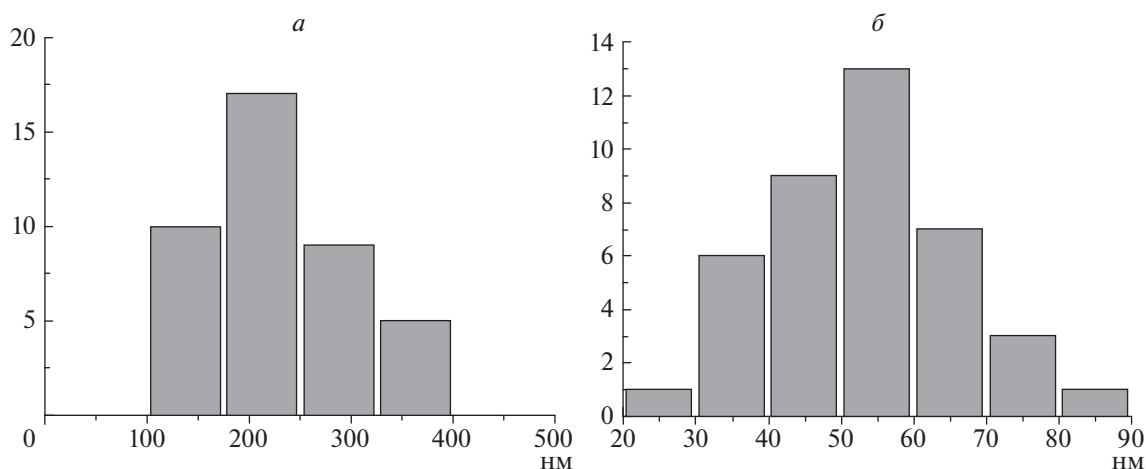


Рис. 4. Распределение глобул по диаметру в образцах II (а) и III (б) согласно данным АСМ.

Как видно из таблицы, температуры стеклования аморфной фазы сополимеров, полученных с удлинителем цепи — дисилоксандиолом, лежат в области от -25 до -44°C . Введение в качестве удлинителя цепи 1,4-бутандиола, приводит к понижению T_g аморфной фазы сополимеров до величины $-50\dots-56^\circ\text{C}$, что хорошо согласуется с температурой стеклования блока ОБО [8]. Наблюдаемые различия в термическом поведении сополимеров, вероятно, связаны с особенностями микрофазового разделения и требуют дальнейших исследований.

Изучение морфологии различных образцов показало, что она зависит от условий синтеза. Для образца I методом СЭМ наблюдаются агрегаты глобулярных частиц (рис. 1). Согласно данным АСМ, их высота достигает 2100 нм. Пленки других образцов характеризуются значительно более гладким микрорельефом. Для сравнения морфологии поверхности рассчитывался пара-

метр средней квадратичной шероховатости [9]. В частности, для образцов III, V и VI средняя квадратичная шероховатость составляет ~ 1 нм. Для образца II этот параметр достигает ~ 2 нм. На изображениях пленок V, VI глобулярный рельеф слабо различим. В образце III высота глобул и их диаметр составляют 0.8 ± 0.3 нм и 52 ± 13 нм соответственно (рис. 2б). Пленка II характеризуется более крупным глобулярным рельефом с высотой частиц 3.0 ± 2.0 нм и их диаметром 240 ± 85 нм (рис. 2а). Распределения глобул по размерам для образцов II, III приведены на рис. 3 и 4. Для образца III наблюдаются регулярные “поры” с глубиной 1.3 ± 0.4 нм и диаметром 55 ± 11 нм. Подобная структура, образованная выступами и углублениями, ранее наблюдалась для ряда полициклических силиконовых мембран [10].

При исследовании образцов методом АСМ в контактном (а не в полуконтактном) режиме для

некоторых образцов также наблюдалась структура, аналогичная фибриллам. Однако, эти “фибриллы” состоят из отдельных глобул. Образование “пор” и “фибрилл”, вероятно, является артефактом и может быть объяснено микрофазовым разделением в пленке сополимера, если образующиеся домены имеют различную гибкость цепей. В результате зонд микроскопа сильнее деформирует мягкие блоки, и на изображении появляются “фибриллы” и “поры”.

Ранее в работе [11] было показано, что структура полимера зависит от растворителя, в котором формируется пленка. В настоящей работе показано, что морфология объекта зависит от наличия или отсутствия катализатора. Методом АСМ было обнаружено, что поверхность пленки сополимера **I**, полученного с использованием катализатора, характеризуется высокой шероховатостью: высота элементов рельефа достигает 2100 нм. Сополимеры, синтезированные без катализатора, образовывали гладкие пленки со среднеквадратичной шероховатостью около 2 и 1 нм для образцов **II** и **III** соответственно.

Показано, что использование в качестве удлинителя цепи 1,4-бутандиола улучшает механические свойства сополимеров по сравнению с сополимерами аналогичного состава и удлинителем цепи—дисиоксидиолом, что также может быть связано с особенностями микрофазового разделения, которое характерно для сополимеров на основе термодинамически несовместимых блоков.

Полученные результаты показывают, что условия синтеза влияют на морфологию полимерных систем и на их механические свойства. Имеющиеся данные указывают на необходимость дальнейших исследований морфологии новых силоксануретановых сополимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, коды проектов № 15-03-01025-а и 15-03-04366-а. Исследование морфологии поверхности проведено в рамках выполнения работ по проекту РНФ 15-13-00061.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Макарова Л.И., Филимонова Л.В., Дубровина Л.В. и др. // Журн. высокомолек. соед. Б. 2010. Т. 52. № 6. С. 1050.
2. Madhavan K., Reddy B.S.R. // J. Pol. Sci. A: Pol. Chem. 2006. V. 44. № 9. P. 2980.
3. Волков И.О., Филимонова Л.В., Анисимов А.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2013. Т. 77. № 8. С. 1072; Volkov I.O., Filimonova L.V., Anisimov A.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci.: Physics. 2013. V. 77. № 8. P. 986.
4. Ломоносов А.М., Филатова А.Г., Баталова Т.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2005. Т. 69. № 4. С. 529.
5. Wan W.-M., Pan C.Y. // Macromolecules. 2007. V. 40. № 15. P. 5497.
6. Tran B., Kane D. // Adv. Mater. 2009. V. 21. № 14. P. 1487.
7. Hernandez R., Weksler Y., Padsalgikas A., Runt J. // Macromolecules. 2007. V. 40. № 15. P. 5441.
8. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. (пер. с англ. под ред. Малкина А.Я.). М.: Химия, 1976; Van Krevelen, D.W. Properties of Polymers, Their Estimation and Correlation with Chemical Structure. Amsterdam, Oxford, New York, 1976.
9. Арутюнов П.А., Толстихина А.Л., Демидов В.Н. // Завод. лаб. Диагностика материалов. 1998. Т. 65. № 9. С. 27.
10. Redondo S.U.A., Radovanovic E., Torriani I.L., Yoshida I.V.P. // Polymer. 2001. V. 42. P. 1319.
11. Волков И.О., Филимонова Л.В., Синицына О.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 11. С. 1533; Volkov I.O., Filimonova L.V., Sinitsyna O.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci.: Physics. 2015. V. 79. № 11. P. 1350.