

УДК 651.64: 539.2

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ КРЕМНЕУГЛЕРОДНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

В.М.Поликарпов*, Е.М.Антипов**

* Тамбовский государственный университет им. Р. Г. Державина,
392622 Тамбов, Интернациональная ул. 33,
E-mail: feodorov@tsu.tmb.ru

** Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН
117912, ГСП Москва В-71, Ленинский пр. 29

Рассмотрено влияние температуры на структуру и фазовое состояние ряда кремнеуглеродных сополимеров, содержащих атом кремния в основной цепи. Выявлены и охарактеризованы фазовые переходы. Прослежена связь между химическим строением макромолекул и структурными свойствами сополимеров.

Кремнеуглеродные высокомолекулярные соединения – достаточно новый класс полимеров интерес к которым обусловлен их уникальными промышленными свойствами [1,2], связанными как со структурными особенностями, так и оригинальным температурным поведением. Открытые колончатые мезоморфные фазовые состояния в данных объектах существенно повысили внимание к подобным системам.

Нами исследовались сополимеры (СП) одинаковой молекулярной массы, синтез которых был осуществлен сравнительно недавно в ИНХС РАН. Все исследуемые соединения состояли из чередующихся цепочек этилентетраметилдисилана $[-Si((CH_3)_2)_2-(CH_2)_2-]_m$ – в дальнейшем фрагмент 1) и диметилсилана $[-Si((CH_3)_2)_2-]_n$ – фрагмент 2), с различным соотношением m/n (сополимер СП-1 – $m/n = 9$, СП-2 – $m/n = 3$, СП-3 – $m/n = 1,5$). В последнем сополимере (СП-4 – соотношение $m/n = 1,5$) вместо цепочек диметилсилана использовали цепочки фенилметилсилана $[-Si(R_1R_2)-]_n$, где $R_1 = CH_3$, $R_2 = C_6H_5$).

Рентгеноструктурные исследования (РСА) образцов проводили на установках ДРОН-2,0 и REGAKU в режиме на прохождение с использованием медного излучения. Использовали импульсный дискриминатор, чувствительный к CuK_α излучению ($\lambda = 0,154$ нм). Для высокотемпературных рентгеновских съемок использовали специальную термокамеру с точностью поддержания температуры до 1 градуса в интервале 20-300°C [3].

Дифференциально-сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на приборах "Mettler TA-4000" и "Pelkin Elmer DSC-7" в азотной атмосфере со скоростью нагревания и охлаждения 10 град/мин. Положения максимумов для эндо-и экзо-эффектов принимали за температуры фазовых переходов. Температуру стеклования определяли по точке перегиба на ДСК-кривой.

Полученные экспериментальные результаты сопоставлялись с аналогичными данными для полиэтилентетраметилдисилана (ПЭТМДС, структурная формула – $[-Si(R_2)-Si(R_2)-CH_2-CH_2-]_n$, где $R = CH_3$) и полидиметилсилана (ПДМС, структурная

формула $[-Si(R_2)-]_n$, где $R = CH_3$), которые являются предельными системами для данных сополимеров.

Известно [4,5], что ПДМС – высококристаллическое вещество с моноклинной кристаллической упаковкой полимерных цепей, обладающих конформацией плоского транс-зигзага с периодичностью 0,388 нм (рис. 1,а). При нагревании до 160°C происходит фазовый переход первого рода, с образованием гексагональной упаковки с параметрами $a = 0,799$, $c = 0,388$ нм, с конформационным разупорядочением небольшой части макромолекулярных цепей, т.е. образуется дефектный трехмерный кристалл. При температуре 220° С ПДМС претерпевает еще один фазовый переход, при котором более сильные конформационные изменения и разориентация макроцепей сочетаются с началом деструктивных процессов.

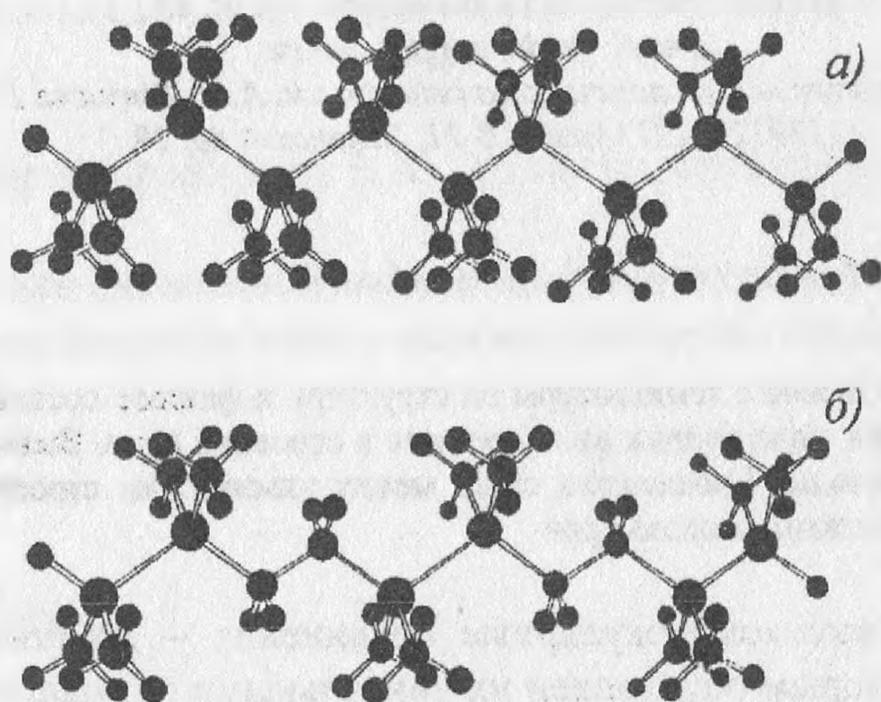


Рис 1. Схематичное изображение конформации макромолекулярных цепей
а – ПДМС ; б – ПЭТМДС.

Согласно нашим исследованиям, ПЭТМДС – частичнокристаллический полимер (степень кристаллизации ~ 40%). При температуре около 109°C происходит плавление кристаллитов. Установлено [6], что наиболее оптимальной конформацией макромолекул является транс-зигзаг с периодичностью вдоль цепи 0,63 нм (рис. 1,б). Нами отмечено, что для данного полимера при 30°C наблюдаются небольшие скачкообразные изменения в зависимости угловых положений кристаллических рефлексов от температуры (на величину порядка 0,05°), сопровождающиеся увеличением полуширины части рефлексов (примерно на 0,1°).

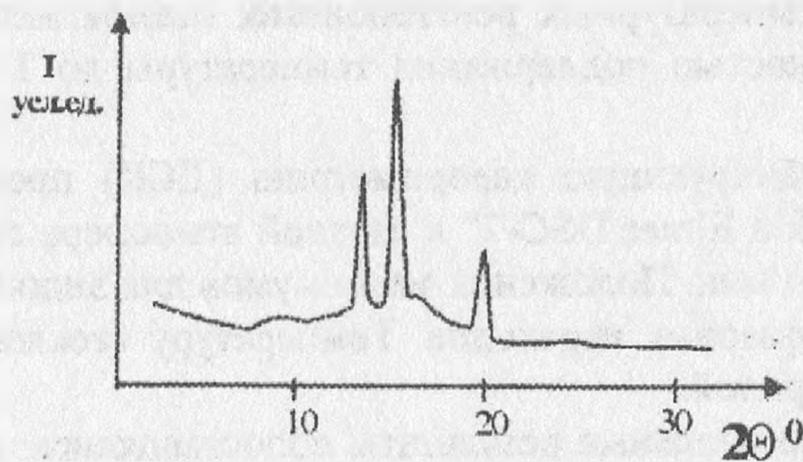


Рис. 2. Дифрактограмма СП-1; полученная при комнатной температуре.

На основании имеющихся данных был проведен анализ сополимеров, содержащих фрагменты ПЭТМДС и ПДМС. Все исследуемые сополимеры можно разделить на два ряда: образцы, различающиеся только строением основной цепи (соединения СП-1, СП-2, СП-3), и образцы, имеющие различие в строении боковых радикалов (соединения СП-3, СП-4).

Дифрактограмма первого сополимера с преобладанием первых фрагментов (отношение $m/n = 9$) приведена на рис. 2. Сопоставление данной дифрактограммы и аналогичной рентгенограммы для полимера ПЭТМДС показало, что усложнение макромолекулярной цепи за счет диметилсилановых фрагментов не повлияло на тип сингонии, т.е. при комнатной температуре структура СП-1 аналогична структуре ПЭТМДС.

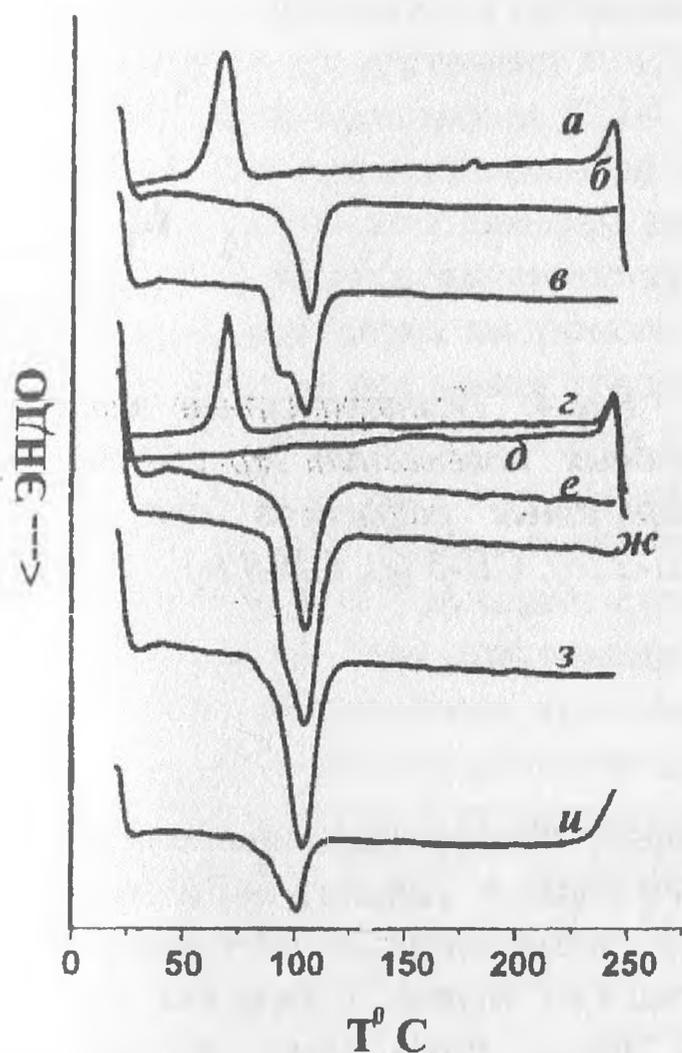


Рис.3. Термограммы ДСК для СП-1 (а-в), ПЭТМДС (г), ПДМС (д), СП-2 (е-ж), СП-3 (з), СП-4 (и).

ДСК-кривая данного образца (рис.3,в) практически схожа с аналогичной кривой для ПЭТМДС. Рентгеновские температурные исследования указали на плавление кристаллитов при температуре 105°C (рис.4,а). Пик изотропизации на ДСК-зависимости представляет суперпозицию двух пиков с теплотами $19,5$ кДж/кг и $35,6$ кДж/кг, максимумы которых соответствуют 95°C и 105°C , что свидетельствует о сложном характере плавления кристаллической фазы. Рентгеновские исследования не показали каких-либо серьезных структурных изменений в данном температурном интервале, однако наличие аналогичного эффекта для ПЭТМДС указывает на то, что за данный эндо-максимум отвечает фрагмент I. Стоит отметить, что у сополимера данный эффект наблюдается сильнее, что может быть обусловлено усилением влияния атомов кремния в основной цепи. Фазовый переход при 105°C имеет обратимый характер. При охлаждении сополимер кристаллизуется при температуре 68°C , о чем свидетельствует экзо-максимум на термограмме ДСК (рис.3,а). Похожий эффект наблюдался и при охлаждении ПЭТМДС (рис.3,г). На кривой охлаждения сополимера (Рис.3а) обращает на себя внимание небольшой экзо-пик ($0,9$ кДж/кг) в районе 180°C . По-видимому, главную роль здесь играют диметилсилановые фрагменты, так как на аналогичной ДСК-кривой охлаждения для ПДМС (рис.3,д) имеется экзо-максимум в той же температурной области. Повторный нагрев (рис. 3,б) почти полностью повторяет ДСК-зависимости для первого нагрева, однако меньшая теплота перехода и отсутствие двойного максимума при

105°C не позволяют говорить о полной идентичности структур до и после нагрева при данной скорости охлаждения.

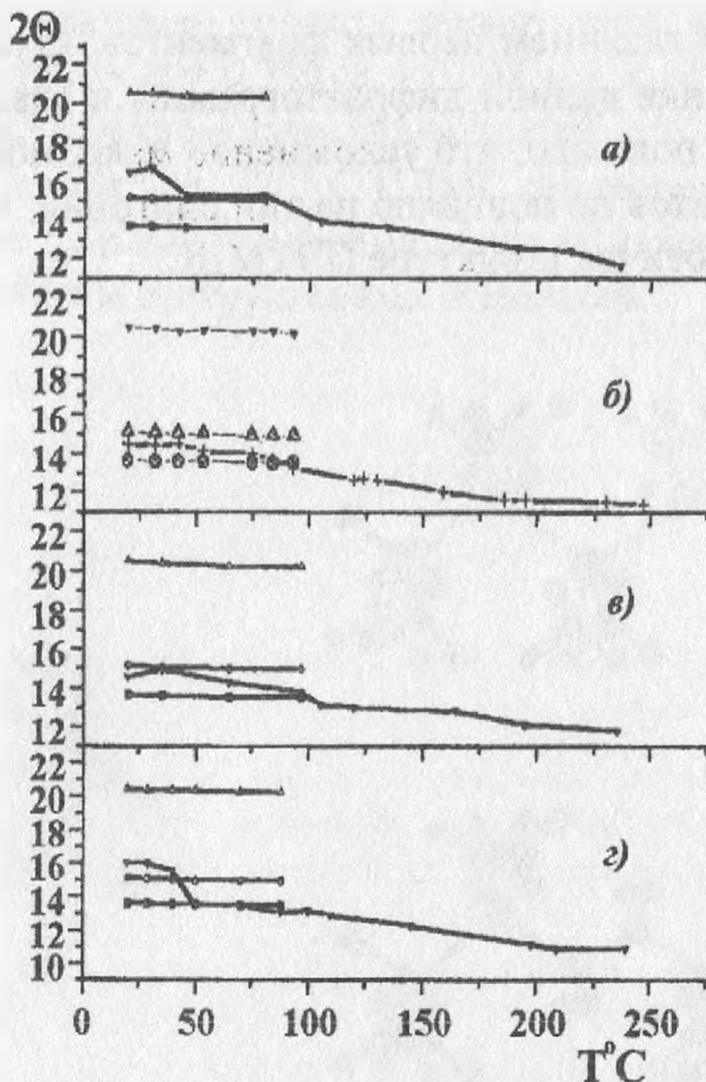


Рис.4. Температурные зависимости угловых положений кристаллических и диффузных рефлексов для СП-1 (а), СП-2 (б), СП-3 (в), СП-4 (г).

Дифракционная картина рассеяния для второго образца (отношение $m/n = 3$) практически соответствует дифрактограмме первого образца. Аналогично и температурное поведение для данного сополимера. Плавление кристаллической составляющей происходит в том же температурном интервале (рис.4,б), однако изменение соотношения сополимерных составляющих отразилось на форме пика плавления кристаллитов (рис.3,ж), делая его двойственностью менее ярко выраженной – сказывается усиление влияния диметилсилановых фрагментов в основной цепи. При повторном нагреве (рис.3,е), как и у СП-1, дуплет практически исчезает.

Дальнейшее изменение соотношения m/n для СП-3 подтвердили тенденцию уменьшения двойственности пика плавления кристаллитов с ростом числа силановых звеньев (рис.3,з). Как и в предыдущих случаях, при 104°C происходит плавление кристаллитов и материал аморфизуется (рис.4,в), однако сильно выраженный дуплет на экзотермическом максимуме, каким он был в двух предыдущих случаях, отсутствует. Таким образом, данные экспериментальные результаты подтверждают преимущественное влияние фрагментов этилентетрометилдисилана на характер фазового перехода при 100°C. Анализ ДСК и РСА данных показывает, что даже при таком соотношении ($m/n=1,5$) число атомов кремния в основной цепи превышает атомы углерода всего в 1,33 раза, что явно недостаточно для изменения температурного поведения и типа решетки. Дифрактометрические рентгеновские исследования образца 3, помимо температуры плавления кристаллитов при 104°C (рис.3,в), указали еще на одну температурную область при 200°C. Как видно из рисунка в данной температурной области происходит излом на зависимости $2\theta(T)$ максимума диффузного гало, сопровождающийся изменением полуширины. Стоит напомнить, что в данном температурном интервале у ПДМС происходит фазовый переход первого рода, однако наличие одного аморфного гало на

дифракционной картине до и после точки 200°C для СП-3 не позволяют с полной уверенности говорить о существовании нематического фазового состояния в интервале 100-200°C, так как рентгеновскими методами нематическое состояние и состояние изотропного расплава неразличимы.

У последнего сополимера СП-4 часть метильных групп в боковом обрамлении фрагмента 2 была заменена на фенилы, а основная цепь осталась той же. Существенных изменений в температурном поведении для данного образца по сравнению с образцом 3 не наблюдается (рис. 4, з). Аналогично образцу 3, у соединения 4, помимо плавления кристаллитов при 103°C, имеется излом в зависимости $2\Theta(T)$ положения диффузного максимума в области 200°C. Однако увеличение массы боковых радикалов сказалось на ДСК зависимости (рис. 3и): если теплоты переходов при 100°C для образцов 1-3 примерно одинаковы и составляют 51-55 кДж/кг, то аналогичная величина для последнего сополимера составляет 39 кДж/кг. Данные РСА свидетельствуют об уменьшении степени кристалличности СП-4 по сравнению с предыдущими образцами на 7-9%, что объясняет меньший тепловой эффект.

Во всех имеющихся сополимерах, аналогично ПЭТМДС, в области 30-50°C имеются небольшие изменения в зависимостях угловых положений кристаллических рефлексов и положения максимума аморфного гало от температуры, интенсивностей и полуширин, что на наш взгляд может говорить о некоторых несущественных изменениях параметров кристаллической упаковки, без изменения типа сингонии.

Таким образом, подводя итог вышесказанному, можно сделать вывод, что данные кремнеуглеродные сополимеры являются аморфно-кристаллическими соединениями и при соотношении $m/n \geq 1,5$ обладают схожими кристаллическими упаковками макромолекул с наиболее вероятной конформацией транс-зигзага и одинаковым температурным поведением. Анализ плавления кристаллической фазы и сопоставление полученных результатов с аналогичными данными для ПЭТМДС говорят об основной ответственности первых фрагментов за структурные особенности и процесс плавления кристаллической составляющей (у всех исследуемых сополимеров точка плавления примерно одинакова и составляет 103°-105°C). Характер плавления кристаллической фазы зависит от соотношения атомов кремния и углерода в основной цепи. Небольшое увеличение бокового обрамления у атома кремния снижает кристаллизационные способности сополимеров, что в свою очередь отражается на теплоте плавления кристаллитов.

В области 30-50°C происходят несущественные изменения параметров кристаллической упаковки без изменения типа сингонии, за которые, в основном, несут ответственность этилентетраметилдисилановые фрагменты.

Список литературы

1. Zeigler J. M. // Polym. Mater. Sci. 1985. Vol. 53. P. 486.
2. West R. // Actual. Chem. 1986. № 3. P. 63.
3. Антипов Е. М., Кузьмин Н. Н., Овчинников Ю. К., Маркова Г. С. // Приборы и техника эксперимента. 1975. № 2. С. 214.
4. Lovinger A. J., Davis D. D., Schilling F. J. // Macromolecules. 1991. Vol. 24. № 1. P. 131.
5. Поликарпов В. М. Дис. ... к-та ф.-м. наук. Москва: Московский государственный педагогический университет, 1992.
6. Овчинников Ю.Э. Дис. ... к-та ф.-м. наук. Москва: Московский государственный педагогический университет, 1986.