

УДК 620.186:541.64:544.022.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СТРУКТУРЫ ПОЛИЭФИРСИЛОКСАУРЕТАНОВ ОТ ИХ СОСТАВА

© 2015 г. И. О. Волков¹, Л. В. Филимонова¹, О. В. Сеницына¹,
А. А. Бурмистров¹, А. Г. Филатова², Л. И. Макарова¹, Б. Г. Завин¹,
И. В. Яминский¹, Г. Г. Никифорова¹, Е. М. Белавцева¹

E-mail: io_volkov@inbox.ru

Методами АСМ, СЭМ и ПЭМ изучена структура аморфных полиэфируретанов, модифицированных олигомерными кремнийорганическими блоками. Показано, что структурным элементом изученных полимеров является глобула. Установлено влияние кремнийорганического модификатора на структуру полиэфируретанов.

DOI: 10.7868/S0367676515110265

Силоксан-уретановые сополимеры представляют интерес как материалы, сочетающие в себе ценные свойства органосилоксанов (низкая поверхностная энергия, гидрофобность, термостойкость) с полезными свойствами полиуретанов. Отсутствие в их цепи связей $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}-$ обеспечивает гидролитическую стабильность, а наличие уретановых групп способствует структурообразованию. Введение в состав полиуретана силоксанового модификатора может оказывать большое влияние как на фазовое строение, так и на термические и механические свойства [1].

Для определения оптимальной области применения полимерных материалов особое значение приобретает изучение связи между химическим строением макромолекул, надмолекулярной структурой и физическими свойствами [2–10]. Среди работ, посвященных этому вопросу, необходимо выделить теоретическую работу [10], в которой предложена модель строения кристаллических и аморфных полимеров. Авторы [10] отмечают, что предложенная ими модель должна быть уточнена структурными исследованиями и анализом физических свойств. Исследование строения аморфных полимеров — предмет особой важности.

В данной работе изучена надмолекулярная структура аморфных пленок полиуретанов (ПУ) на основе олигобутиленоксида и 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ), модифицированных введением в их полимерную цепь в ходе синтеза олигомерных кремнийорганических диолов (ОКД) общей формулы $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$.

Полимерные пленки получали из раствора в хлороформе; толщина образцов составляла 100 мкм. Методом рентгеновской дифракции было установлено, что исследованные нами полимеры являются аморфными.

В эксперименте использовали методы сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ, ПЭМ), а также метод атомно-силовой микроскопии (АСМ).

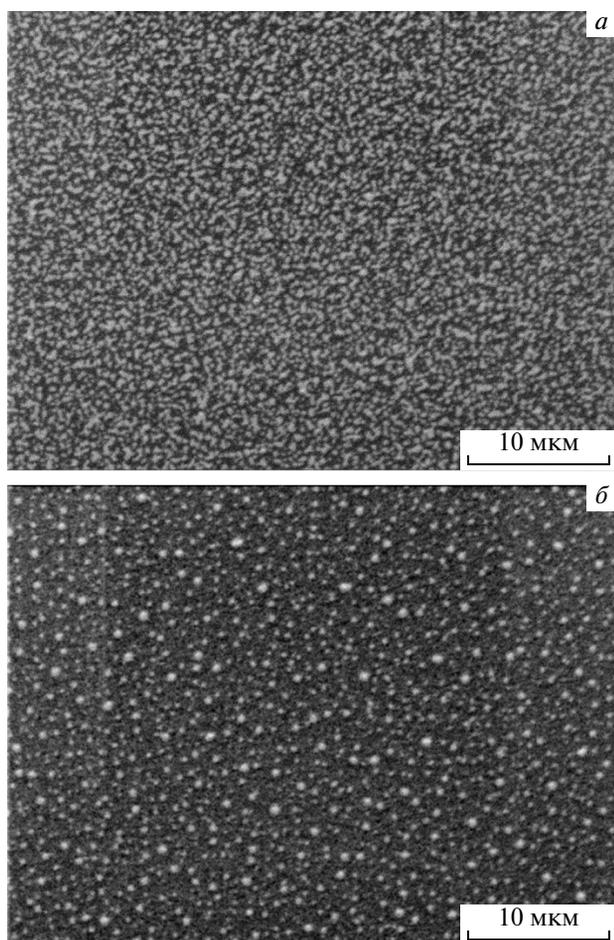
Исследование морфологии полимеров методом СЭМ проводили на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения Tescan Mira LMU (Чехия). Топографию поверхности полимера, закрепленного на токопроводящем скотче, изучали в режиме высокого вакуума с помощью стандартного детектора вторичных электронов Эверхарта–Торнли. Для предотвращения зарядки образца и сохранения тонкой поверхностной структуры ненапыленный образец исследовали в режиме низких ускоряющих напряжений и малых токов электронного зонда (1 кВ и 20 пА соответственно).

Исследование образцов методом АСМ проводили в полуконтактном режиме на воздухе при комнатной температуре. Сканирование проводилось на сканирующем зондовом микроскопе “ФемтоСкан” производства “Центр перспективных технологий”, Россия. Использовались кантилеверы производства Mikromasch со средней резонансной частотой 325 кГц и радиусом скругления острия зонда около 10 нм. Полученные изображения обрабатывались в программе “ФемтоСкан Онлайн”.

Исследование сополимеров методом ПЭМ проводили на электронном микроскопе ЭМ-125 (Сумы, Украина). Использовали стандартные методы препарирования образцов.

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН.

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики имени Н.Н. Семёнова РАН.



←
Рис. 1. СЭМ-изображение образцов полимеров, полученных при использовании модификатора ОКД: *a* – 8% модификатора; *б* – 15% модификатора.

Результаты, полученные методами СЭМ, ПЭМ и АСМ, показали, что структурным элементом исходных и модифицированных полимеров является глобула (или наносфера). Данные, полученные методом ПЭМ, демонстрируют, что глобулярная структура наблюдается по всему объему образцов. Глобулярные частицы способны образовывать агломераты различных размеров.

Для данных полимерных систем изучено влияние массовой доли и молекулярной массы блоков на структуру модифицированных полиуретанов.

На рис. 1*a*, 1*б* приведено СЭМ-изображение модифицированных пленок ПУ, содержащих 8 и 15% модификатора ОКД соответственно. Результаты, полученные методом СЭМ, показывают, что при содержании ОКД 8% размер агломератов составляет 1–5 мкм, при содержании ОКД 15% 2–8 мкм. В образцах исходного ПУ, не содержащих модификатор ОКД, агломераты не наблюдаются. Вероятно, образование агломератов может быть обусловлено сильным различием параметров растворимости блоков, входящих в состав модифицированного полимера.

На рис. 2 приведено АСМ-изображение поверхности полиуретана модифицированного 8% ОКД. Методами СЭМ, АСМ и ПЭМ показано,

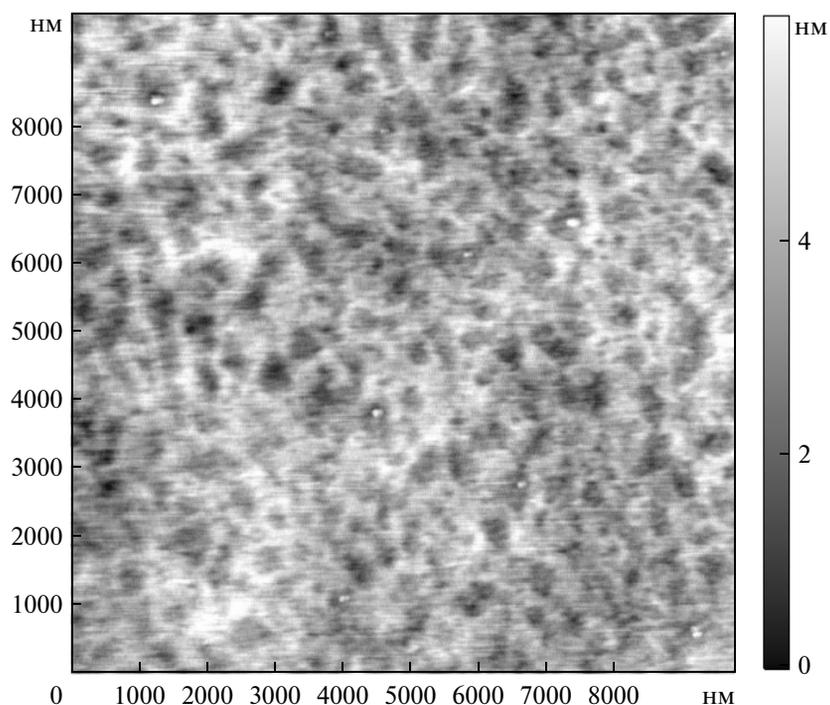


Рис. 2. АСМ-изображение образца полиуретана, модифицированного 8% ОКД.

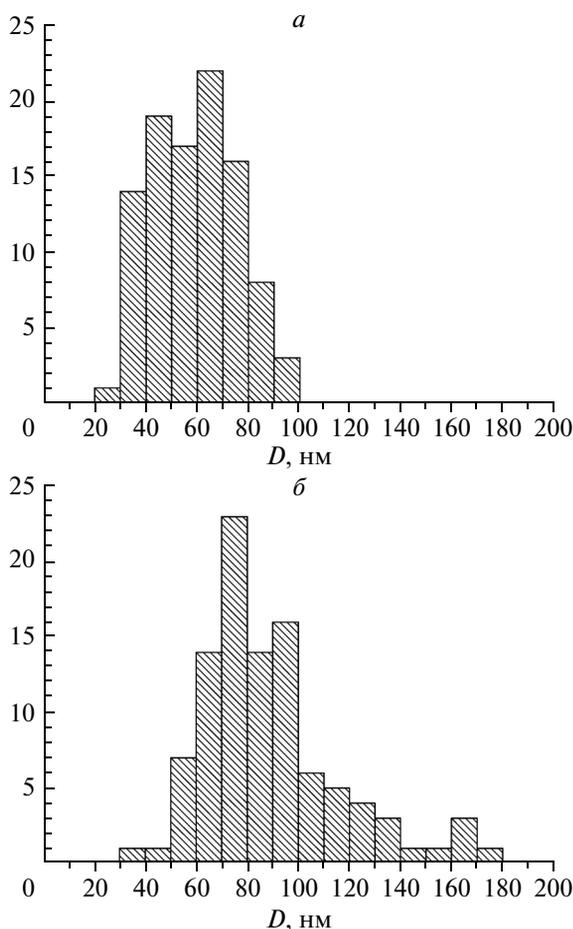


Рис. 3. Распределение частиц полиуретана по размерам: а – исходный немодифицированный образец; б – модифицированный образец (8% ОКД).

что структурным элементом являются глобулярные частицы.

На рис. 3 представлено распределение глобулярных частиц по размерам, исходного немодифицированного образца (0% ОКД) (а) и модифицированного (15% ОКД) (б).

Результаты, полученные методом АСМ, показывают, что в модифицированном образце наблюдаются более крупные глобулярные образования размером от 30 до 180 нм. Наибольшее количество глобулярных частиц имеют диаметр 70–80 нм.

В немодифицированном полимере диаметр глобулярных частиц составляет 20–100 нм (основная часть имеет размер 60–70 нм).

Таким образом, методами АСМ, СЭМ и ПЭМ показано, что размер структурных элементов, образующих агрегаты, зависит от наличия, массо-

вой доли и молекулярной массы ОКД. Чем больше содержание модификатора, тем больше количество крупных агрегатов. Изменяя условия синтеза и соотношение входящих в реакцию исходных олигодиолов, можно влиять на морфологию полимерных систем и, следовательно, на их физические свойства. Аморфные полимерные пленки имеют глобулярную структуру, что соответствует гипотезе авторов теоретической работы [10].

Данные литературы показывают, что не только аморфные полимеры, но и другие аморфные материалы имеют глобулярную структуру. В частности, это показано в работе [11], посвященной изучению структуры и состава поверхности аморфизированного кремния, имплантированного ионами цинка.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты № 15-03-01025 и № 15-03-04366.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Puszta E., Kenyó Cs., Nagy J., Wagner Ö. // *Express Polymer Lett.* 2013. V. 7. № 5. P. 456.
2. Тюдзе С.Р., Кабаи Т. *Физическая химия полимеров*. М.: “Химия”, 1977. С. 179.
3. Сапурина И.Ю., Стейскал Н. // *Успехи химии*. 2010. № 12. С. 1219.
4. Ломоносов А.М., Филатова А.Г., Баталова Т.Л., Волкова Т.В., Выгодский Я.С., Белавцева Е.М. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2005. Т. 69. № 4. С. 529.
5. Волкова Т.В., Пашкова О.Н., Филатова А.Г., Зубавичус Я.В., Гумаргалиева К.З., Выгодский Я.С. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2007. Т. 71. № 10. С. 1561. Volkova T.V., Pashkova O.N., Filatova A.G., Zubavichus Ya.V., Gumargaliev K.Z., Vygodski Ya.S. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2007. V. 71. № 10. P. 1477.
6. Wan W.-M., Pan C.Y. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. № 25. С. 5497.
7. Tran B., Kaner D. // *Advanced Materials*. 2009. V. 21. № 14–15. P. 1487.
8. Волков И.О., Филимонова Л.В., Макарова Л.И., Анисимов А.А., Синецына О.В., Бурмистров А.А., Филатова А.Г., Завин Б.Г., Яминский И.В., Белавцева Е.М. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2014. Т. 78. № 9. С. 1118. Volkov I.O., Filimonova L.V., Makarova L.I., Anisimov A.A., Sinitsyna O.V., Burmistrov A.A., Filatova A.G., Zavin B.G., Yaminsky I.V., Belavtseva E.M. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2014. V. 78. № 9. P. 878.
9. Hernandez R., Weksler Y., Padsalgikas A., Runt J. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. P. 5441.
10. Каргин В.А., Кутайгородский А.И., Слонимский Г.Л. // *Коллоид. журн.* 1957. Т. 19. С. 141.
11. Привезенцев В.В., Табачкова Н.Ю., Кумикаскас В.С., Петров Д.В., Лебединский Ю.Ю. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2013. Т. 77. № 8. С. 1063.