

УДК 544.162

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ ЛИНЕЙНЫХ/ЛЕСТНИЧНЫХ ПОЛИСИЛОКСАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ НА ИХ МЕХАНИЧЕСКИЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА

Останин С.А. (Университет ИТМО)

Научный руководитель – д.х.н., профессор Зуев В.В.
(Университет ИТМО)

В данной работе были синтезированы мультиблок-сополимеры содержащие линейные блоки полидиметилсилоксана или полиметилтрифторпропилсилоксана и лестничные блоки полифенилсилоксана. Используемые в синтезе блоки и полученные сополимеры были изучены раствором и твердотельным ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F и ^{29}Si . Было обнаружено, что лестничные блоки содержат силанольные группы, указывающие на наличие дефектов в структуре. Изучение молекулярной динамики показало, что в образовании жестких сегментов принимают участие как линейные, так и лестничные блоки. Были измерены адгезия к металлам и механические свойства синтезированных образцов.

Введение. Разработка новых защитных покрытий устойчивых к изменчивым условиям окружающей среды ставит задачу создания материалов со способностью к внутренней самоорганизации на микро-нано уровне. Один из многих путей решения этой проблемы - использование блок-сополимеров со сложной архитектурой. Комбинация блоков разной структуры, длины, химического состава, вариация их последовательности и содержания позволяет создавать материалы с огромной шириной применения. Кремнийсодержащие блоки благодаря двойной природе их основных цепей (органическая/неорганическая) широко используются при получении блок-сополимеров. Эта тема напрямую связана с интересной комбинацией свойств, предлагаемых этими фрагментами, которые включают чрезвычайно высокую гибкость основной цепи, хорошую термическую и окислительную стабильность, высокую газопроницаемость, отличные диэлектрические свойства и физиологическую инертность или биосовместимость.

Основная часть. В качестве линейного блока в работе использовались полидиметилсилоксан (ПДМС) и его фторированный аналог полиметилтрифторпропилсилоксан (ПТПФС). Данные блоки демонстрируют очень низкие значения поверхностного натяжения, что дает возможность создавать четко структурированные на поверхности и в объеме материалы элементами в двух и трех измерениях. В качестве блока, имеющего лестничную структуру, был выбран полифенилсилоксан (ПФС). Химическая структура синтезируемых полимеров устанавливалась методом инфракрасной (ИК) спектроскопии на приборе Vertex 50 FTIR (Bruker). Растворные эксперименты спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) проводились на спектрометре Avance 400 (Bruker). Твердотельные эксперименты ЯМР проводились на спектрометре Avance II 500, работающем на частоте 500,13 МГц. Для регистрации спектров ^{13}C и ^{29}Si в условиях вращения под магическим углом (8 кГц) и для статических экспериментов ^1H , ^{13}C и ^{29}Si использовались роторы диаметром 4 мм.

Одностадийным синтезом были получены мультиблок-сополимеры. Соединение ПДМС (I) с ПФС (III) позволило получить блок-сополимер (IV), а соединение ПТПФС (II) с ПФС (III) - блок-сополимер (V).

Химическое строение всех исследуемых образцов было подтверждено с помощью ИК-спектроскопии. Спектры, полученные от блок-сополимеров, являлись сложением спектров составляющих их блоков.

Далее структура также была подтверждена растворными ЯМР спектрами. Однако в них было обнаружено повышенное содержание групп OH что было связано с наличием дефектов в

лестничной структуре ПФС (III). Чтобы подтвердить наличие дефектов были записаны твердотельные ^{29}Si ЯМР спектры.

Эти спектры показали наличие не только сигналов T_3 силоксана (-82 ppm), соответствующие идеальной лестничной структуре, но и незначительные сигналы от -69 до -72 ppm, связанные с T_2 -силоксанами или силанольными фрагментами.

Другим важным результатом, полученным при ЯМР-исследовании, являются данные о молекулярной динамике. В растворных ^1H ЯМР спектрах блок-сополимеров IV-V можно наблюдать достаточно широкие сигналы ароматических протонов. Это связано с ограниченной подвижностью молекул в лестничных фрагментах. Данное предположение подтверждается ^{13}C ЯМР спектрами, где широкие сигналы ароматических единиц сосуществуют с резкими сигналами квартета группы CF_3 , которые могут свободно вращаться. Количественное распределение жестких и гибких фрагментов блок-сополимеров было оценено по твердотельным ^1H ЯМР спектрам. Данные спектры блок-сополимеров IV-V содержат как жесткую (широкую), так и подвижную (острую) часть. Подвижная часть, в свою очередь, содержит сигналы, которые относятся не только к различным фрагментам, но и к областям с различной подвижностью. Подобное распределение наблюдалось и на ^{13}C ЯМР спектрах полимеров III-V. Сигналы всех блоков, используемых в синтезе, содержат как подвижные сигналы, так и фрагменты с ограниченной подвижностью.

Для сополимера IV краевой угол смачивания пленки водой не зависел от подложки и составлял $107,5^\circ$. Для сополимера V наблюдалась следующая зависимость: краевой угол смачивания водой составил $110,5^\circ$ на алюминии, $111,3^\circ$ на стали и $115,7^\circ$ на меди. Однако СЭМ-изображения поверхностей не позволили найти каких-либо отличий.

Мы измерили адгезию к этим литейным пленкам. Явной связи со значениями угла смачивания пленок водой не наблюдается. Адгезия сополимера IV к меди составляет 0,71 МПа, к алюминию – 0,96 МПа, к стали – 1,70 МПа. Аналогичный диапазон был получен для сополимера V: 0,41, 0,46 и 0,60 МПа соответственно. Отсюда, очевидно, низкая поверхностная энергия приводит к плохой адгезии.

Сополимеры IV обладают хорошими механическими характеристиками по сравнению с полисилоксанами. Их предел прочности составляет $1,3 \pm 0,1$ МПа при удлинении 370 ± 20 %. Ясно, что этот результат связан с наличием лестничных звеньев, играющих роль нановолокон. Механические характеристики сополимера V намного хуже. Ввиду невозможности провести испытание образцов на разрывной машине данный образец с помощью анализатора текстуры. Прочность на растяжение сополимера V составляет 78 ± 5 кПа при удлинении 150 ± 10 %.

Выводы. С помощью комбинации растворной и твердотельной ЯМР спектроскопии было показано, что лестничный блок содержит дефектные силанольные блоки что, следовательно, снижает жесткость лестничного блока, однако повышает общую гидрофильность сополимеров. Дальнейшее изучение поверхностных свойств требует измерения контактных углов смачивания полимеров. Из оценки молекулярной динамики было выяснено, что формально жесткие области, имеющие жесткие сегменты, содержат как лестничные, так и линейные единицы, что может приводить к различным вариациям структуры полимера. Поверхностные свойства блок-сополимеров изучали с помощью измерения краевого угла. Наличие трифторпропильных групп приводит к увеличению краевого угла. Четко структурированные кремниевые блок-сополимеры находят применение для литографии в микроэлектронике.