

TOMASZ GANICZ, WŁODZIMIERZ A. STAŃCZYK

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN
ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź

Usieciowane w matrycy akrylanowej mezomorficzne poli(di-*n*-alkilosiloksany)^{*)}

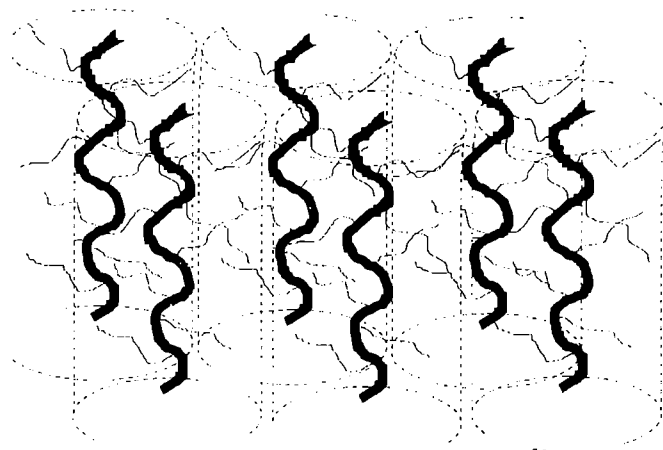
MESOMORPHIC POLY(DI-*n*-ALKYLSILOXANE)S CROSSLINKED IN THE ACRYLATE MATRIX

Summary — Crosslinked acrylate—siloxane copolymer networks containing higher than methyl (Et, *n*-Bu) substituents at the silicon atom, were prepared by photopolymerization of tetrafunctional siloxane prepolymers [(V), Scheme B] in the isobutyl acrylate (*i*-BA) matrix. Synthesis of the prepolymers is described in detail (Schemes A and B, Table 1). As expected, the group of elastomeric copolymers of such a structure generated the mesomorphic „condis” (*conformationally disordered crystal*) phase within a room temperature range, 7—36°C (Table 2). The resulting materials varied in nature from waxes through elastomers to plastic systems depending on the molecular weight of the starting siloxane prepolymers, the nature of the side alkyl substituent (Et or *n*-Bu) at the silicon atom, and the *i*-BA/siloxane ratio. Atomic Force Microscopy (AFM) of the free standing surface showed the microscopic characteristics of the copolymers to be affected by microseparation, *viz.*, by the size of the siloxane and the acrylate domains. The extent of phase separation was found to be related to the network components ratio.

Key words: polydialkylsiloxanes, acrylates, polymer networks, mesomorphic condis crystal phase, phase transitions.

Materiały mezomorficzne obejmują takie struktury nadcząsteczkowe, w których stopień uporządkowania cząsteczek ma charakter pośredni między trójwymiarowym uporządkowaniem kryształów a całkowitym brakiem uporządkowania długozakresowego, typowego dla cieczy izotropowych, gazów lub amorficznych ciał stałych. Pojęcie to obejmuje także ciekłe kryształy, w przypadku których występuje uporządkowanie kierunku i/lub położenia. Wśród polimerów wykazujących właściwości anizotropowe szczególne miejsce zajmują polimery krzemooorganiczne, które mogą tworzyć makrocząsteczki o właściwościach ciekłokrystalicznych wówczas, gdy zawierają typowe prętowe bądź dyskowe mezogeny [1]; jednak również brak tych ostatnich nie stanowi ograniczenia anizotropii, pod warunkiem, że np. w polisiloksanach występują wyższe od metylowych podstawniki przy atomie krzemu [2, 3]. Role sztywnych elementów makrocząsteczki, generujących mezomorfizm, odgrywają wtedy segmenty samego łańcucha polisiloksanu, którego typową zwykłą ruchliwość ograniczają wymiary bocznych podstawników alkilowych (rys. 1).

Do makrocząsteczek o takich właśnie właściwościach, określanych mianem polimerów mezomorficznych z giętym łańcuchem (a niekiedy kryształami typu „condis” — „*conformationally disordered crystals*”, w odróżnie-



Rys. 1. Faza condis tworzona przez polimer z wyższymi, alifatycznymi ugrupowaniami bocznymi
Fig. 1. The condis crystal phase formed by the polymer with higher aliphatic chain substituents

^{*)} Materiał przedstawiony na Zjeździe PTChem i SITPChem w Łodzi, 10—15 września 2000 r.

niu od ciekłych kryształów — „liquid crystals”), zalicza się także polisilany i polifosfazeny [4].

Połączenie właściwości mezomorficznych struktur małowcząsteczkowych z typowymi cechami polimerowych elastomerów prowadzi do uzyskania materiałów o charakterze unikatowym, stąd też stale rosnące zainteresowanie i znaczny wzrost liczby publikacji dotyczących elastomerów mezomorficznych, który datuje się od początku lat osiemdziesiątych [5, 6]. Są to materiały wykazujące doskonałe właściwości mechaniczne w połączeniu z efektem pamięci uporządkowania oraz, często, zdolnością do orientacji w polu elektrycznym i mechanicznym, co powoduje zmianę właściwości optycznych [7].

Tworzenie mezofazy pod wpływem naprężenia, nie zaś tylko indukowanej termicznie, stanowi ważną cechę usieciowanych mezomorficznych polimerów o giętkim nieorganicznym szkielecie, bez typowych jednostek mezogenicznych [8].

Różniące się składem kopolimeru materiały oparte na sieciach siloksanowo-akrylanowych zostały ostatnio otrzymane w laboratoriach koncernu 3M. Stwierdzono, że stosunek liczby merów siloksanowych do akrylanowych wywiera zasadniczy wpływ na morfologię, a tym samym na właściwości polimerów, co umożliwia otrzymanie różnorodnych materiałów — od plastycznych do elastycznych [9]. Podstawową jednostkę krzemoorganiczną stanowił w tym wypadku mer dimetylosiloksanowy $-\text{Si}(\text{Me})_2\text{O}-$, który nie tworzy układów mezomorficznych. Postanowiliśmy zatem opracować metody syntezy kopolimerów z wyższymi podstawnikami alkiłowymi przy atomie krzemu i zbadać właściwości takich nowych materiałów, w których siloksanowe segmenty tworzące mezofazę są chemicznie związane w matrycy akrylanowej. Do ich otrzymania zostały wykorzystane telecheliczne polidietyl- i poli(di-*n*-butyl)siloksanowe diaminy [10], których synteza nie była dotąd opisana.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały wyjściowe

Dichlorodietylsilan (Aldrich), dichloro(di-*n*-butyl)silan (ABCR), bis(3-aminopropyl)disiloksan (Fluka), akrylan izobutyłu (Fluka), izocyjanian 3-izopropenyl- α,α -dimetylobenzylowy (Aldrich), wodorotlenek tetrametyloamoniowy (Fluka) oraz fotoinicjator „Darcoure 1173” (Ciba) zostały użyte do syntez bez dalszego oczyszczania.

Cyklosiloksany $-(\text{SiR}_2\text{O})_x-$, gdzie R = Et lub Bu oraz $x = 3$ lub 4, otrzymano w wyniku standardowej hydrolizy odpowiednich dichlorosilanów [11].

$[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}_2\text{O}][\text{Me}_4\text{N}]^+$ został otrzymany zgodnie z metodą opisaną przez Leira [12].

Synteza prepolimerów

Synteza bis(3-aminopropyl)oligo(dietylosiloksanu)

a) *Reakcja równoważenia heksaetylocyklotrisiloksanu (D_3^{Et}) z bis(3-aminopropyl)disiloksanem*

W kolbie Schlenka umieszczono D_3^{Et} (3,21 g, 31,4 mmola jednostek Et_2SiO), bis(3-aminopropyl)disiloksan (0,03 g, 0,12 mmola) oraz jeden kryształ (ok. 0,001 g) $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}_2\text{O}][\text{Me}_4\text{N}]^+$. Reakcję prowadzono w atmosferze bezwodnego argonu, w temp. 85°C. Postęp reakcji (zanik D_3^{Et} i powstawanie wyższych związków cyklicznych) śledzono metodą chromatografii gazowej (GC). Po ustaleniu się stanu całkowitej równowagi (ok. 8 h) do mieszaniny reakcyjnej dodawano porcjami w ciągu 6 h 0,5 g (4,92 mmola grup SiEt_2O) D_3^{Et} , tak aby utrzymany był stosunek D_3^{Et} i wyższych związków cyklicznych wynoszący 1:2. Po dodaniu D_3^{Et} kontynuowano reakcję w temp. 85°C aż do ponownego ustalenia się stanu równowagi w układzie (ok. 6 h). Po zakończeniu reakcji odparowano wszystkie lotne produkty, ogrzewając mieszaninę do temp. 150°C pod zmniejszonym ciśnieniem (0,133 kPa = 1 mmHg) przez 6 h.

Wydajność 2,21 g (60%); $M_n = 4950$, $M_w = 6730$ (teoret. $M_n = 5000$)

Widmo $^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm, C_6D_6): 0,31 (s, CH_3Si), 0,65 (q, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Si}$), 1,07 (t, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Si}$), 1,63—1,65 (m, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$), 2,51—2,56 (m, N-CH_2).

b) *Reakcja równoważenia mieszaniny heksaetylocyklotrisiloksanu (D_3^{Et}) i oktaetylocyklotetrasiloksanu (D_4^{Et}) z bis(3-aminopropyl)disiloksanem*

Mieszaninę D_4^{Et} (1,24 g, 12,04 mmola grup Et_2SiO), D_3^{Et} (0,31 g, 3,03 mmola grup Et_2SiO), bis(3-aminopropyl)disiloksanu (0,02 g, 0,08 mmola) i $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}_2\text{O}][\text{Me}_4\text{N}]^+$ (ok. 0,001 g) mieszano w atmosferze bezwodnego argonu w temp. 85°C, aż do ustalenia się stanu całkowitej równowagi (12 h). Następnie dodawano porcjami w ciągu 12 h dodatkowe 0,25 g (2,48 mmoli grup Et_2SiO) D_4^{Et} z taką szybkością, aby nie przekraczać stosunku D_4^{Et} do wyższych związków cyklicznych wynoszącego 1:2 (analiza GC). Po dodaniu całości D_4^{Et} kontynuowano proces przez dodatkowe 12 h aż do ponownego ustalenia się stanu równowagi.

Po zakończeniu reakcji ogrzewano mieszaninę w temp. 150°C pod zmniejszonym ciśnieniem (0,133 kPa = 1 mmHg) w ciągu 4 h w celu usunięcia części lotnych.

Wydajność 0,83 g (46,1%); $M_n = 2620$, $M_w = 3380$ (teoret. $M_n = 2500$)

Widmo $^1\text{H-NMR}$ — patrz wyżej.

Synteza bis(3-aminopropyl)oligo(di-*n*-butylsiloksanu)

W wypłomieniowanej kolbie Schlenka umieszczono mieszaninę D_4^{Bu} i D_3^{Bu} (3 g, 19 mmoli grup Bu_2SiO), bis(3-aminopropyl)disiloksanu (0,02 g, 0,08 mmola) i $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}_2\text{O}][\text{Me}_4\text{N}]^+$ (ok. 0,001 g). Reakcję prowadzono w atmosferze bezwodnego argonu w temp. 85°C; postęp reakcji śledzono metodą GC. Równowaga

w układzie (zanik sygnału pochodzącego od D_3^{Bu} i D_4^{Bu}) ustaliła się po 12 h; następnie dodawano porcjami w ciągu 24 h 2 g (15,35 mmoli grup Bu_2SiO) mieszaniny D_3^{Bu} i D_4^{Bu} (1:1) w takim tempie, aby łączna ilość D_3^{Bu} i D_4^{Bu} nie przekroczyła w stosunku do wyższych cyklosiloksanów wartości 1:2. Mieszaninę po reakcji ogrzewano w temp. 150°C pod zmniejszonym ciśnieniem (0,133 kPa = 1 mmHg) przez 8 h w celu usunięcia wszystkich lotnych produktów ubocznych.

Wydajność 1,89 g (62,5%); $M_n = 2540$, $M_w = 3125$ (teoret. $M_n = 2500$)

Widmo 1H -NMR (δ , ppm, C_6D_6): 0,31 (s, CH_3Si) 0,91 (t, CH_2-Si), 1,08 [t, $CH_3-(CH_2)_3-Si$], 1,45—1,81 [m, $CH_3-(CH_2)_2-CH_2-Si$ + $N-CH_2-CH_2-CH_2-Si$], 2,51—2,56 (m, $N-CH_2$).

Modyfikacja oligosiloksanów zakończonych grupami aminowymi z zastosowaniem izocyjanianu 3-izopropenylo- α,α -dimetylobenzylowego

Modyfikację oligodibutylo- i oligodietylsiloksanów prowadzono zgodnie z ogólnym sposobem postępowania w tego rodzaju syntezach podanym niżej na przykładzie konwersji bis(3-aminopropyl)dietylosiloksanu.

Do kolby Schlenka, w której jako oligosiloksan z grupami aminowymi umieszczono bis(3-aminopropyl)oligodietylsiloksan [0,83 g (0,63 mmola grup końcowych), $M_n = 4950$] wkraplano izocyjanian 3-izopropenylo- α,α -dimetylobenzylowy (20-proc. nadmiar, 0,153 g, 0,76 mmola) w ciągu 15 minut w temp. 20°C. Po wdropleniu całości, układ reakcyjny mieszano w temp. 80°C, w atmosferze argonu, przez 12 h.

Nadmiar izocyjanianu usunięto w wyniku wygrzewania produktu w temp. 120°C pod zmniejszonym ciśnieniem (0,133 kPa = 1 mmHg) w ciągu 4 h.

Wydajność 0,91 g (94%).

Widmo 1H -NMR (δ , ppm, C_6D_6): 0,65 (q, CH_3-CH_2-Si), 1,07 (t, CH_3-CH_2-Si), 1,25 (s, $OCN-C-CH_3$), 1,95 (s, $CH_2=CH-C-CH_3$), 5,0—5,1 (m, $CH_2=CH-C-CH_3$), 5,35—5,40 (m, $CH_2=CH-C-CH_3$), 7,05—7,1; 7,20—7,25; 7,45—7,55 (m, Ph).

Otrzymywanie sieci siloksanowo-akrylanowych

Proces rodnikowej polimeryzacji w matrycy akrylanowej prowadzono jak następuje:

W kolbie Schlenka, w atmosferze bezwodnego azotu, mieszano modyfikowany dwufunkcyjny oligosiloksan z końcowymi ugrupowaniami alkenyłowymi, akrylan izobutyli (IBA) i 0,5—1% mas. handlowego fotoinicjatora — „Darcoure 1173”.

Mieszaninę umieszczano między dwiema warstwami folii polietylenowej, tworząc błonę grubości ok. 0,5 mm. Całość naświetlano lampą UV 80W w ciągu 24—72 h, otrzymując folię usieciowanego materiału (patrz tabela 2).

Metodyka badań

Postęp reakcji równoważenia cyklosiloksanów kontrolowano metodą chromatografii gazowej, obserwując zanik sygnałów odpowiadających cyklotri- i cyklotetrasiloksanom oraz powstawanie sygnałów wyższych związków cyklicznych. Czas retencji i współczynniki odpowiedzi cyklotri- i cyklotetrasiloksanów ustalono na podstawie analiz wcześniej otrzymanych wzorców. Posługiwano się przy tym chromatografem „Hewlett Packard HP 6890” z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym i kolumną kapilarną OV-101 długości 30 m.

Struktury otrzymanych prepolimerów siloksanowych zostały potwierdzone na podstawie widm 1H -NMR rejestrowanych za pomocą spektroskopu „Brucker” 300 MHz.

Wartości temperatury przemian fazowych określono stosując mikroskop polaryzacyjny „Biopolar PI” (powiększenie 400x) ze stolikiem grzejnym „Linkam THNS 600” oraz metodą różnicowej mikrokalorymetrii skaningowej (DSC), wykorzystując aparat „Perkin Elmer 7” (szybkość ogrzewania wynosiła 5 deg/min).

Rentgenograficzne badania struktur faz „condis” generowanych w otrzymanych sieciach polimerowych wykonano za pomocą szerokokątowej kamery Guinera z monochromatorem firmy Huber (promieniowanie $Cu K\alpha$).

Badania metodą AFM (mikroskopii sił atomowych) swobodnej powierzchni próbek materiałów usieciowanych zrealizowano posługując się aparatem wykonanym w CBMiM PAN przez zespół Adama Tracza. Wykorzystywano przy tym tryb kontaktowy z zastosowaniem ostrza w kształcie litery V z Si_3N_4 o promieniu luku ok. 50 nm. Wszystkie pomiary zostały wykonane z częstotliwością skanowania 2 Hz.

Ciężary cząsteczkowe otrzymanych polimerów i rozkład tych ciężarów określano metodą GPC. Zastosowano chromatograf cieczowy LKB 2150 zaopatrzony w układ kolumn „Waters Ultrastaygel” umożliwiający pomiar ciężarów cząsteczkowych w zakresie 300—50 000 j.m. oraz detektor „RI Wyatt/Optilab 902”. Aparat był kalibrowany na polistyren; jako eluent stosowano tetrahydrofuran.

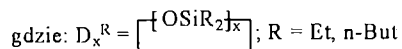
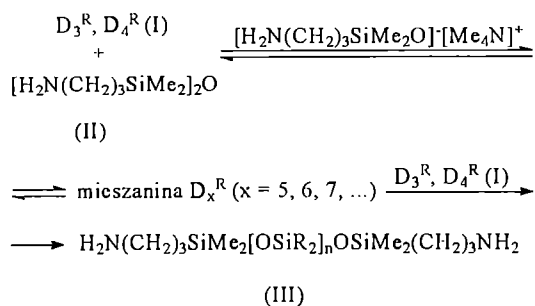
WYNIKI BADAŃ I DISKUSJA

Synteza prepolimerów siloksanowych zakończonych grupami aminowymi

Synteza dobrze zdefiniowanych sieci kopolimerowych wymaga otrzymania wyjściowych prepolimerów telechelicznych o zaplanowanym z góry średnim ciężarze cząsteczkowym, wąskim rozkładzie tego ciężaru i zakończonych zawsze takimi samymi grupami na obu końcach łańcucha. Reakcja równoważenia cyklosilok-

sanów z bis(3-aminopropyl)-tetrametylodisiloksanem opracowana przez Leira [12] umożliwia syntezę polisiloksanów obustronnie zakończonych grupami aminowymi, których ciężar cząsteczkowy można regulować w szerokim zakresie (1000—50 000). Reakcja Leira została opracowana w odniesieniu do polisiloksanów zawierających przy atomie krzemu wyłącznie podstawniki metylowe. Mimo iż brak jest dotąd doniesień w literaturze o próbach syntezy telechelicznych oligomerów siloksanowych z etylowymi i dłuższymi podstawnikami alifatycznymi, metoda równoważenia opisana przez Leira została w naszym zespole zaadaptowana do otrzymywania takich produktów z wykorzystaniem cyklicznych monomerów o podstawnikach etylowych [13] i *n*-butylowych.

Reakcja ta przebiega w dwóch etapach (schemat A).



Schemat A

Na pierwszym etapie ogrzewa się mieszaninę cyklosiloksanów ($x = 3$ lub 4) (I) z aminowym disiloksanem (II) pełniącym tu rolę donora grup końcowych, w obecności odpowiedniego inicjatora. Po to, aby nie wprowadzać z inicjatorem polimeryzacji dodatkowych grup, które mogłyby zmieniać budowę końców łańcucha polimerowego, wykorzystaliśmy w tym celu sól, w której rolę anionu odgrywa taka sama jak w związku zakańczającym łańcuch grupa 3-aminopropylodimetylosiloksanowa. Pierwszy etap uznaje się za zakończony w chwili ustalenia się równowagi w układzie, w którym to stanie powstaje mieszanina wyższych cyklosiloksanów ($x = 5$ i więcej) i tylko niewielkie ilości oczekiwanego produktu liniowego (III).

Na drugim etapie przesuwają się tę równowagę w stronę liniowego polimeru, dodając porcjami wyjściowe cyklosiloksanu ($x = 3$ lub 4) z szybkością zbliżoną do szybkości powstania liniowego siloksanu zakończonych już grupami aminowymi (III).

Zarówno ustalenie chwili zakończenia pierwszego etapu, jak i kontrola drugiego wymaga obserwacji postępu reakcji, np. za pomocą chromatografii gazowej.

Wynik reakcji przeprowadzonych z udziałem cyklotri- i cyklotetrasiloksanów etylowych oraz butylowych przedstawia tabela 1.

T a b e l a 1. Wyjściowe prepolimery siloksanowe z grupami 3-aminopropylowymi

T a b l e 1. Starting siloxane carrying 3-aminopropyl groups

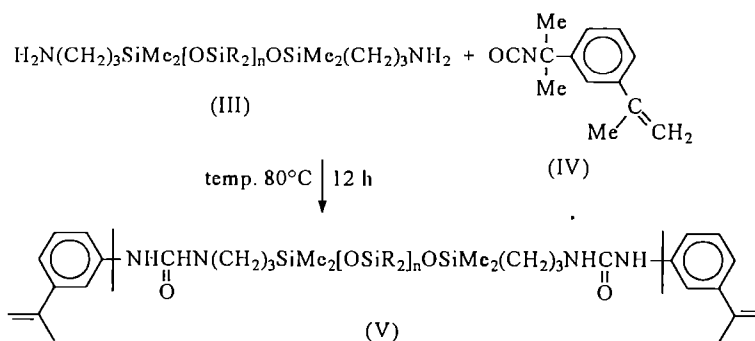
Grupa boczna	Związek cykliczny (x)	Czas etapu reakcji, h		<i>M_n</i> (DP) prepolimeru
		pierwszego	drugiego	
Etylowa	3	8	12	4900 (50)
Etylowa	3, 4 (mieszanina)	12	24	2600 (25)
<i>n</i> -Butylowa	3, 4 (mieszanina)	12	24	2200 (15)

W porównaniu z przebiegiem reakcji z udziałem cyklotetylosiloksanów [12] proces równoważenia cyklosiloksanów z dłuższymi grupami alifatycznymi przebiega średnio dwukrotnie dłużej — zarówno na pierwszym, jak i drugim etapie. Zastosowanie mieszanin cyklotri- i cyklotetrasiloksanów zostało podyktowane tym, że ich rozdzielanie (w wyniku destylacji) i otrzymanie w stanie czystym jest pracochłonne, a oba te związki zachowują się w omawianej reakcji podobnie, aczkolwiek tetrasiloksan wykazuje nieco mniejszą reaktywność. Uwidacznia to długi czas trwania pierwszego etapu równoważenia mieszaniny cykloetylosiloksanów.

Mimo przedłużonego czasu przebiegu procesów, udało się w ich wyniku uzyskać polimery o dość wąskich rozkładach ciężarów cząsteczkowych (od 1,35 do 1,21) i bardzo zbliżonych do założonych średnich ciężarach cząsteczkowych.

Modyfikacja prepolimerów

Występowanie grup aminowych na obu końcach łańcucha polisiloksanów umożliwia łatwe przekształce-



Schemat B

nie ich w czterofunkcyjne makromonomery winylowe na drodze reakcji addycji z odpowiednimi izocyjanianami (schemat B).

Podstawową zaletą tej reakcji jest jej prostota oraz brak produktów ubocznych. Prowadzi się ją ogrzewając mieszaninę winylowego izocyjanianu (IV) z aminowymi prepolimerami (III) bez dodatku katalizatora lub rozpuszczalnika. Jakkolwiek zastosowanie znacznego nadmiaru izocyjanianu w stosunku do grup końcowych polimeru nie jest konieczne, daje to jednak pewność, że wszystkie grupy aminowe zostaną przekształcone w ugrupowania uretanowe. Jak już wspomnieliśmy, nieprzereagowany izocyjanian można łatwo usunąć z końcowego produktu na drodze oddestylowania pod zmniejszonym ciśnieniem.

Sieciovanie oligomerów siloksanowych z akrylanem izobutyli

Uzyskiwanie materiałów usieciowanych w wyniku reakcji czterofunkcyjnych prepolimerów siloksanowych (V) w matrycy monomeru akrylowego ma dwie podstawowe zalety. Pierwsza to możliwość zmiany w szerokim zakresie stosunku masowego telechelicznych polisiloksanów do monomeru akrylowego. Drugą zaletą stanowi zmienność ciężaru cząsteczkowego wyjściowych prepolimerów i co za tym idzie ogólnej gęstości usieciowania końcowych produktów. Obie te możliwości pozwalają na uzyskiwanie szerokiego zestawu właściwości makroskopowych otrzymywanych w ten sposób sieci polimerowych, czego dowiodły już badania nad sieciami tego typu opartymi na polimetylosiloksanach [9].

Reakcje sieciovania z wykorzystaniem *n*-butylowych i etylowych prepolimerów siloksanowych prowadzono w warunkach polimeryzacji rodnikowej stosując handlowy fotoinicjator. Warunki tej reakcji i charakterystyka jej produktów zostały zestawione w tabeli 2.

Uzyskanie usieciowanych oligomerów dietylo- i di-*n*-butylosiloksanowych wymaga dwu- do trzykrotnie

dłuższego czasu naświetlania niż w przypadku analogicznych reakcji oligodimetylosiloksanów [9]. Wynika to prawdopodobnie z większej zawady przestrzennej i mniejszej ruchliwości łańcucha wyższych *n*-alkilosiloksanów w stosunku do metylosiloksanów. Uzyskanie usieciowanych materiałów wymagało co najmniej 12 h w przypadku prepolimeru dietylosiloksanowego i co najmniej 24 h w odniesieniu do prepolimeru *n*-butyloвого.

Próba sieciovania telechelicznych prepolimerów siloksanowych bez dodatku akrylanu (IBA), mimo iż teoretycznie możliwa, nie przyniosła pozytywnego rezultatu. Można sądzić, że duże „rozcieńczenie” grup winylowych w materiale siloksanowym typu (V) uniemożliwia w warunkach reakcji w masie uzyskanie teoretycznie oczekiwanej gęstości usieciowania. Potwierdzają to także negatywne wyniki sieciovania prepolimeru *n*-butyloвого z małą ilością IBA (1:1 masowo). W przypadku prepolimeru etylowego taki stosunek substratów był jednak wystarczający do otrzymania elastomeru. Wydaje się więc, że im większe są podstawniki alkilowe przy atomie krzemu, tym większe musi być stężenie grup akrylanowych w sieciovanej mieszaninie, aby uzyskać materiał o korzystnych właściwościach elastycznych.

Charakterystyka usieciowanych kopolimerów akrylanowo-siloksanowych

Jak wynika z tabeli 2, makroskopowe właściwości otrzymanych materiałów zgodnie z oczekiwaniami zależą od ciężaru cząsteczkowego wyjściowych prepolimerów siloksanowych oraz od stosunku masowego tych prepolimerów do małowieliczek akrylanu. Gdy ciężar cząsteczkowy prepolimeru jest zbyt mały a udział akrylanu zbyt duży uzyskuje się materiały sztywne i kruche, nie wykazujące właściwości elastycznych i mezomorficznych (prepolimer etylowy o $DP = 25$ w warunkach stosunku masowego 1:1 oraz prepolimer *n*-butyloвого o $DP = 15$ w warunkach stosunku masowego 2:1). Z kolei w razie zbyt małego udziału IBA otrzy-

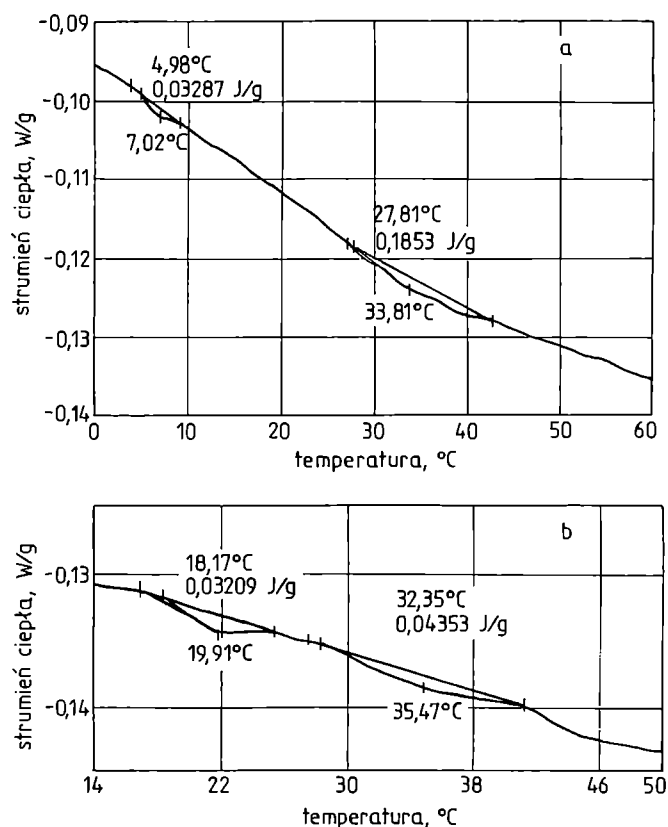
T a b e l a 2. Reakcje sieciovania prepolimerów siloksanowych z tabeli 1 w matrycy akrylanu izobutyli (IBA) i charakterystyka produktów
T a b l e 2. Crosslinking reaction of siloxane prepolymers (Table 1) in the isobutyl methacrylate (*i*-BA) matrix (R — alkyl substituents at Si atom)

Grupa boczna	DP prepolimeru	IBA: siloksan	Czas reakcji, h	Wartości temperatury przejść fazowych, °C ¹⁾	Charakterystyka produktów
Etylowa	25	1:1	7	—	ciekły nieusieciowany
		1:1	12	—	stały, sztywny, kruchy
Etylowa	50	1:1	12	K -5 <i>condis</i> 67 I	stały, elastyczny, <i>condis</i>
		1:2	24	K -23 <i>condis</i> 74 I	stały, elastyczny, <i>condis</i>
		Bez IBA	24	—	elastyczny wosk
<i>n</i> -butylowa	15	1:1	24	—	wosk, bez wl. elastycznych
		2:1	24	—	stały, sztywny, kruchy
		1,3:1	24	K +7 <i>condis</i> 34 I	elastyczny lecz kruchy, <i>condis</i>
		1,2:1	24	K +20 <i>condis</i> 36 I	stały, elastyczny, <i>condis</i>

¹⁾ K — faza krystaliczna lub częściowo krystaliczna, I — faza izotropowa.

muje się materiały o konsystencji wosku, które również nie wykazują żadnych właściwości mezomorficznych. Jednak w przypadku zarówno prepolimerów etylowych o dwóch różnych wartościach DP (25 lub 50), jak i prepolimeru *n*-butylowego udało się dobrać takie stosunki akrylanu, aby uzyskać elastomery o dobrych właściwościach mezomorficznych.

Badania mikroskopowe i DSC potwierdziły występowanie mezofazy *condis* w temperaturze pokojowej w odniesieniu do wszystkich próbek o wyraźnych właściwościach elastycznych. Wartości temperatury ich przejść fazowych zawiera tabela 2. W porównaniu z liniowymi, nieusieciowanymi poli(dietylo)- i poli(di-*n*-butylo)siloksanami [11] sieci akrylowo-siloksanowe oparte na takich samych polisiloksanach wykazują węższe zakresy temperatury występowania mezofazy *condis*. Jest to zwłaszcza widoczne w przypadku materiału opartego na poli(di-*n*-butylo)siloksanie. Liniowy poli(di-*n*-butylo)siloksan tworzy mezofazę *condis* w przedziale temperatury od -19°C do $+310^{\circ}\text{C}$ [11], gdy tymczasem materiał usieciowany z udziałem IBA w zależności od stosunku akrylanu izobutyłu do prepolimeru butylowego wykazuje cechy mezomorficzne w za-



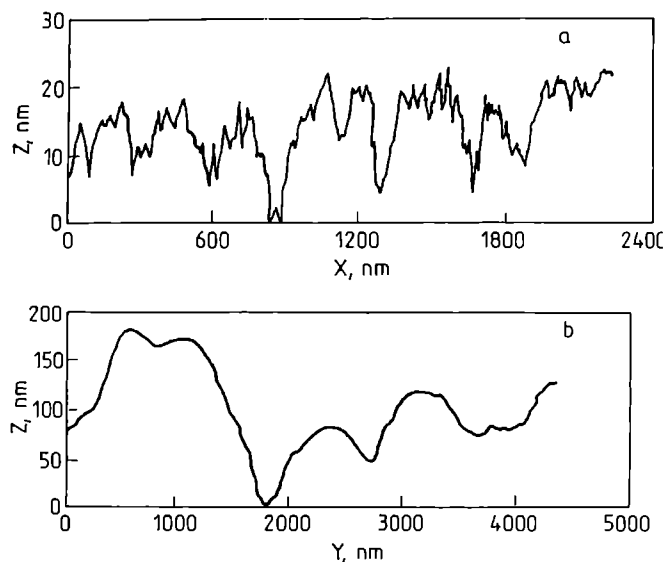
Rys. 2. Wyniki badania metodą DSC usieciowanych kopolimerów akrylanowo-di(*n*-butylo)siloksanowych; stosunek masowy IBA: siloksan a) 1,3:1, b) 1,2:1

Fig. 2. The DSC thermograms of crosslinked acrylate—di-*n*-butylsiloxane copolymers at *i*-BA/siloxane weight ratios of: (a) 1.3:1, (b) 1.2:1

kresie temperatury od $+7^{\circ}\text{C}$ do $+34^{\circ}\text{C}$ i od $+20^{\circ}\text{C}$ do $+36^{\circ}\text{C}$ (tabela 2 i rys. 2). W przypadku sieci opartych na poli(dietylosiloksanach) wartości temperatury przejść fazowych są bardziej zbliżone do tych, jakie wykazują liniowe polimery. Różnice między nimi nie przekraczają 10°C i rosną ze wzrostem udziału akrylanu w mieszaninie reakcyjnej.

Występowanie fazy *condis* w usieciowanych kopolimerach akrylowo-dietylosiloksanowych zostało potwierdzone badaniami rentgenograficznymi. Podobnie jak było to w przypadku nieusieciowanego poli(dietylosiloksanu), rentgenogramy z wykorzystaniem szerokokątowej kamery Guinera wykazują refleksy Bragga odpowiadające odległościom 9\AA , jakie występują między głównymi łańcuchami poli(dietylosiloksanów) w częściowo uporządkowanej fazie *condis*.

Chcąc scharakteryzować mikrostrukturę otrzymanych usieciowanych kopolimerów i jej wpływ na ich właściwości makroskopowe, metodą AFM zbadaliśmy ich swobodną powierzchnię. Na powierzchni próbki materiału kruchego, niewykazującego właściwości elastycznych, o stosunkowo krótkich blokach dietylosiloksanowych ($DP = 25$) i dużym udziale akrylanu (1:1), można zaobserwować gęsto upakowane, regularne domeny bloków poliakrylanowych mające średni wymiar 250 nm ; między nimi występuje siloksanowa faza ciągła (rys. 3a). Inaczej wygląda obraz powierzchni próbki z



Rys. 3. Wyniki badania metodą AFM swobodnej powierzchni próbek kopolimerów akrylanowo-dietylosiloksanowych: a) prepolimery dietylosiloksanowe o $DP = 25$, stosunek masowy IBA: siloksan = 1:1; b) prepolimery dietylosiloksanowe o $DP = 50$, stosunek masowy IBA: siloksan = 2:1

Fig. 3. AFM studies of the free standing surface of acrylate—diethylsiloxane copolymers: (a) diethylsiloxane prepolymers ($DP = 25$), *i*-BA/siloxane weight ratio, 1:1; (b) diethylsiloxane prepolymers ($DP = 50$), *i*-BA/siloxane weight ratio, 2:1

dwukrotnie dłuższymi blokami dietylosiloksanowymi ($DP = 50$) i z mniejszym udziałem akrylanu (1:2), wykazującej dobre właściwości elastyczne i mezomorficzne. Tutaj także obserwuje się sferyczne domeny poliakrylanowe, które są jednak większe i mają mniej regularny kształt; są one przedzielone dużymi ciągłymi obszarami mezofazy *condis* (rys. 3b).

PODSUMOWANIE

Badania nad syntezą regularnych usieciowanych kopolimerów akrylanowo-dialkylsiloksanowych dowiodły, że do ich otrzymania można stosować wcześniej opisaną metodykę [9] dotyczącą sieci akrylanowo-dimetylosiloksanowych. Zgodnie z oczekiwaniem, wszystkie otrzymane kopolimery, które wykazywały dobre właściwości elastyczne generowały także mezofazę *condis* w zakresie temperatury pokojowej. W zależności od średniego ciężaru cząsteczkowego wyjściowych prepolimerów siloksanowych, rodzaju grup bocznych przy atomie krzemu (etylowych bądź *n*-butylowych) oraz stosunków masowych prepolimerów siloksanowych do akrylanu otrzymano materiały o zróżnicowanych właściwościach makroskopowych — począwszy od wosków przez elastomery aż po materiały sztywne i kruche.

Badania metodą AFM swobodnej powierzchni próbek usieciowanych kopolimerów potwierdziły, że na charakterystykę makroskopową tych materiałów decydujący wpływ wywiera zjawisko mikroseparacji fazy akrylanowej i siloksanowej, którego zakres zależy z kolei od wzajemnych stosunków obydwu użytych składników.

LITERATURA

1. Sołtysiak J., Stańczyk W. A.: *Wiad. Chem.* 1993, **47**, 217.
2. Out G. J. J., Siffrin S., Frey H., Oelfin D., Kögler G., Möller M.: *Polym. Adv. Technol.* 1994, **5**, 796.
3. Frey H., Matyjaszewski K., Möller M.: *Macromolecules* 1994, **27**, 1814.
4. Stańczyk W. A., Ganicz T.: „Mesomorphic Organosilicon Polymers” w „Liquid Crystals: Chemistry and Structure” (red. Tykarska M., Dąbrowski R., Zieliński J.), *Proceedings of SPIE* 1998, **3319**, 210.
5. Finkelman H., Kock H. J., Rechage G.: *Macromol. Chem., Rapid Commun.* 1981, **2**, 317.
6. Godovsky Y. K., Papkov V. S.: *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* 1986, **4**, 71.
7. Ganicz T.: *Wiad. Chem.* 1999, **53**, 905.
8. Godovsky Y. K., Valetskaya L. A.: *Polym. Bull.* 1991, **27**, 221.
9. Mazurek M., Kinning D. J., Kinoshita T.: *J. Appl. Polym. Sci.*, w druku.
10. Hoffman J. J., Leir C. M.: *Polym. Intern.* 1991, **24**, 131.
11. Out G. J. J., Turetskii A. A., Moeller M., Oelfin D.: *Macromolecules* 1994, **27**, 3310.
12. Hoffman J. J., Leir C. M.: *Polym. Intern.* 1991, **24**, 131.
13. Ganicz T., Mazurek M., Stańczyk W. A.: „Synthetic approach to *condis* type mesophase networks” w „Liquid Crystals: Chemistry, Physics and Applications” (redaktorzy: Kłosowicz S. J., Rutkowska J., Zieliński J., Żmija J.), *Proceedings of SPIE* 2000, **4147**, 376.