_____ ПОЛИМЕРНЫЕ _____ Сетки

УДК 541.64:547.1.128

ФИЗИЧЕСКОЕ СШИВАНИЕ В СТАТИСТИЧЕСКИХ И ТЕЛЕХЕЛИКОВЫХ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНАХ

© 2021 г. В. Г. Васильев^{*a*,*}, В. В. Городов^{*a,b,***}, М. И. Бузин^{*a,b*}, Д. И. Шрагин^{*a,b*}, В. С. Папков^{*a*}

^а Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук 119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

^b Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук 117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70, Россия

*e-mail: viktor@ineos.ac.ru **e-mail: gorodovvv@ispm.ru Поступила в редакцию 31.03.2020 г. После доработки 01.06.2020 г. Принята к публикации 12.08.2020 г.

Синтезирован ряд полидиметилсилоксанов, содержащих разное количество 10-карбоксидецильных модифицирующих звеньев, расположенных вдоль и по концам цепи. Сополимеры охарактеризованы методами ядерного магнитного резонанса, гель-проникающей хроматографии и дифференциальной сканирующей калориметрии. В модифицированных силоксанах повышение температуры приводит к возникновению пространственной сетчатой структуры вследствие образования узлов сетки, имеющих физическую природу. Установлено влияние температуры, молекулярной массы полимеров, количества модифицирующих заместителей и их расположения на реологические свойства сополимеров и сеток на их основе.

DOI: 10.31857/S2308112021010090

введение

Полиорганосилоксаны (ПОС) обладают специфическими механическими и реологическими свойствами, которые связаны со слабым межмолекулярным взаимодействием и с высокой гибкостью полимерных силоксановых цепей [1]. Низкая энергия когезии ПОС является, с одной стороны, положительным фактором, поскольку приводит к низким температурам стеклования и к слабой зависимости вязкости и других физических характеристик (в частности, диэлектрических) от температуры. С другой стороны, слабое межмолекулярное взаимодействие – причина невысокой механической прочности ПОС по сравнению с традиционными органическими полимерами [2, 3]. Как следствие, увеличение когезионной прочности ПОС при сохранении высокой гибкости их макромолекул представляет собой важную задачу в данной области полимерной химии [4-7].

В таком аспекте особый интерес приобретает синтез полидиметилсилоксанов (ПДМС), содержащих в органическом обрамлении или на концах цепи группы, проявляющие специфические взаимодействия, которые способны увеличить когезионную прочность. С этой целью были синтезированы ПДМС с карбоксильными группами, прикрепленными непосредственно к основной цепи [8–23], а также полимеры, в которых модифицирующие звенья представляют собой разной длины углеводородные спейсеры, содержащие амины, сложноэфирные группы, эпоксигруппы [24–29]. Ранее обнаружено, что наличие в макромолекуле ПДМС у атомов кремния боковых заместителей с функциональными группами, склонными к образованию межмолекулярных водородных связей, может приводить к росту вязкости ПДМС и к появлению обратимой (физической) сетки при температурах выше 100°С [10, 14, 15, 30].

Формирование сетки вследствие нековалентных специфических взаимодействий при повышении температуры присуще только модифицированным ПДМС. В карбоцепных полимерах с разными функциональными группами повышение температуры приводит к диссоциации водородных связей, уменьшению вязкости и комплексного модуля упругости.

Настоящая работа является продолжением исследования реологических свойств модифицированных ПДМС с целью установления четких закономерностей агрегации таких макромолекул различной архитектуры: содержащих карбок-

Таблица 1. Характеристики исследуемых сополимеров со статистически распределенными модифицирующими звеньями

Полимер*	$M_n \times 10^{-3}$ (ГПХ)	<i>M_w/M_n</i> (ГПХ)	Содержание модифицирую- щих звеньев, мол.%
ПДМС-3-40*	3.2	_	40.0
ПДМС-3-16.6*	3.0	—	16.6
ПДМС-2-6.5	2.4	2.8	6.5
ПДМС-5-2.5	5.7	2.1	2.5
ПДМС-6-0.9	6.4	1.6	0.9
ПДМС-10-0.5	10.1	2.7	0.5
ПДМС-14-0.2	14.4	3.3	0.2
ПДМС-30-0.6	30.0	3.1	0.6
ПДМС-14-2.6	14.0	2.2	2.6

Примечание. Первая цифра в аббревиатуре — округленное значение $M_n \times 10^{-3}$, вторая — содержание модифицирующих звеньев в мол.%.

* Не растворяется в толуоле, приведена масса прекурсоров.

Таблица 2. Характеристики изученных телехеликовых сополимеров

Полимер*	ер* $M_n \times 10^{-3}$ M_w/M_n Содержан (ГПХ) (ГПХ) (ГПХ) (Содержан модифицир (ГПХ) (ЛА) (Содержан модифицир (ПЛХ) (ЛА) (Содержан модифицир (ПЛХ) (ЛА) (Содержан модифицир (ПЛХ) (ЛА) (ЛА) (Содержан модифицир		Содержание модифицирую- щих звеньев, мол. % (ЯМР ¹ Н)	Вязкость, Па с		
ПДМС-2	2.1	3.5	4.4	0.9		
ПДМС-5	5.2	3.5	2.4	1.1		
ПДМС-13	13.0	3.5	1.1	4.1		
ПДМС-16	16.4	3.5	0.6	20.3		

* Здесь и далее цифра в аббревиатуре — округленное значение $M_n \times 10^{-3}$.

сильные модифицирующие звенья на концах полимерной цепи (телехелики) и с модифицирующими звеньями, статистически расположенными вдоль полимерной цепи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ГПХ проводили на хроматографической системе, включающей насос высокого давления "СТАЙЕР с. 2" ("Аквилон", Россия), рефрактометр "Smartline RI 2300" и термостат "JETSTREAM 2 PLUS" ("KNAUER", Германия). Температура термостата составляла 40°С (±0.1°С). Элюент – толуол +2% ТГФ, скорость потока 1.0 мл/мин. Колонки 300 × 7.8 мм, сорбент Phenogel ("Phenomenex", США), 5 мкм, поры от 50 до 10⁵ Å. Спектры ЯМР ¹Н снимали на спектрометре "BrukerWP-250 SY", растворитель CDCl₃, программа ACD LABS.

ДСК проводили на калориметре DSC-822e ("Меттлер-Толедо", Швейцария) в аргоне при скорости нагревания 10 град/мин.

Реологические свойства молифицированных ПДМС изучали на ротационном реометре MCR 302 ("Anton Paar", Австрия). Измерительная ячейка плоскость-плоскость, диаметр рабочей поверхности 25 мм, зазор между плоскостями 0.5 мм. Нагревание измерительного узла осуществляли в термокамере с помощью элементов Пельтье. Для поддержания постоянного зазора между измерительными поверхностями применяли систему "TruGap", разработанную фирмой "Anton Paar". Кривые течения определяли в режиме постоянной скорости слвига (в лиапазоне $0.1-100 \text{ c}^{-1}$), а за процессом структурообразования наблюдали в режиме постоянного напряжения при $\tau = 10$ Па. Динамические механические испытания проводили в области линейного вязкоупругого поведения (амплитуда деформации 1%) в диапазоне 0.1- $100 c^{-1}$.

Использовали следующие реагенты и вспомогательные материалы: октаметилциклотетрасилоксан (D₄) ("ABCR"), 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан ("Sigma-Aldrich"), сульфокатионитную смолу СТ-175 ("Purolite"), ундеценовую кислоту (97%, "Sigma-Aldrich"), гексаметилдисилазан (Экос-1), 2% раствор комплекса платины(0)-1.3дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана в ксилоле (катализатор Карстеда) ("АВСК"), полиметилгидросилоксан BS-94 ("Wacker Chemie AG"), толуол (ч.д.а) и метанол (ч.д.а) (База № 1 Химреактивов). Толуол перегоняли над металлическим натрием перед применением, сульфокатионитную смолу сушили при 80°С/50 мбар в течение 3 ч; остальные вещества использовали в том виде, в котором они были получены.

Синтез ПДМС, содержащего фрагменты ундеценовой кислоты, проводили по известной методике [30]. Для модификации выбрали коммерчески доступную ундеценовую кислоту, получаемую из природного сырья. Ундеценовая кислота является единственной ω -ненасыщенной карбоновой кислотой, доступной в промышленном масштабе [31]. Характеристики исследованных сополимеров представлены в табл. 1 и 2.

Соотношение структурных единиц определяли с помощью спектров ЯМР ¹Н по соотношению интегральных интенсивностей фрагментов каждого типа, приведенному к ¹Н [(CH₃)₃–O–, –O– Si (CH₃)₂–, –O–Si(CH₃)(C₁₀H₁₉COOH)].

η, Па с п. Па с (a) (б) 5 1000 100000 10000 100 1000 100 10 +0.11 10 100 1E-41E-30.01 0.1 1 10 100 1000 $\dot{\gamma}, c^{-1}$ $\dot{\gamma}$. c⁻¹

Рис. 1. Кривые течения ПДМС-3-40 при 20 (1), 40 (2), 60 (3), 80 (4) и 100°С (5) (а), а также ПДМС-30-0.6 при 20 (1), 60 (2), 100 (3), 120 (4), 140 (5) и 160°С (6) (6). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура исследованных модифицированных ПДМС с различным расположением и содер-

жанием 10-карбоксидецильных заместителей показана ниже.



Все они были синтезированы по описанной ранее методике [30], их состав и молекулярномассовые характеристики приведены в табл. 1 и 2. В зависимости от ММ модифицированных ПДМС и содержания в них модифицирующих звеньев ϕ ункциональность f их макромолекул по карбоксигруппам (количество этих групп в каждой молекуле) изменялась от 0.7 до 17.2. Нецелочисленное значение f указывает на наличие в образце модифицированного ПДМС макромолекул различной целочисленной функциональности. Необходимым условием образования пространственной сетки из ПДМС-цепей, связанных друг с другом водородными связями взаимодействующих карбоксильных групп, является значение f > 2.

Особенности реологических свойств ПДМС со статистически расположенными модифицирующими звеньями

На рис. 1а в качестве примера в координатах $\dot{\gamma}$ – η показаны кривые течения при разной температуре для ПДМС с высоким содержанием (40 мол. %) модифицирующих звеньев. Видно, что в температурном интервале 20–80°С вязкость такого полимера уменьшается с ростом температуры и $\dot{\gamma}$. Последнее свидетельствует о псевдопластическом

характере течения полимера. При 100° С происходит рост η с увеличением $\dot{\gamma}$ вплоть до прекращения течения вследствие образования "сшитого" эластомера.

В полимере с низким содержанием модифицирующих звеньев (рис. 1б) при повышении температуры происходит только увеличение вязкости, сопровождающееся эффектом дилатансии, а образование пространственной сетки не наблюдается. Эффект дилатансии связан с выпрямлением полимерных цепей и появлением новых межмолекулярных контактов. Следует отметить, что для формирования сетки вязкость полимера не является определяющим фактором, гораздо более важно число функциональных групп, способных к специфическим взаимодействиям.

Влияние температуры на процесс формирования пространственной сетчатой структуры рассмотрено на примере полимера ПДМС-2-6.5, функциональность макромолекул которого f = 2.1 допускает возможность возникновения такой структуры. Как видно на рис. 2а, возрастание вязкости при увеличении температуры начинается раньше по времени и протекает более интенсивно, что свидетельствует о происходящем в полимере структурообразовании. Наиболее медлено вязкость увеличивается при 100°С, так что



Рис. 2. Нарастание $\eta_{\Rightarrow\varphi}$ в процессе прогревания ПДМС-2-6.5 при 100 (*1*), 120 (*2*), 140 (*3*) и 160°С (*4*), $\tau = 10$ Па (a), а также частотные зависимости *G*' (*1*–*4*) и *G*'' (*1*–*4*) для ПДМС-2-6.5 при 100 (*1*, *1*), 120 (*2*, *2*), 140 (*3*, *3*') и 160°С (*4*, *4*) (6).



Рис. 3. Нарастание $\eta_{\ni \phi}$ в процессе прогревания при 160°С ПДМС-5-2.5 (*1*), ПДМС-2-6.5 (*2*), ПДМС-3-16.6 (*3*) и ПДМС-3-40 (*4*) (a), а также частотные зависимости *G*' (*1*–5) и *G*'' (*1*–5) ПДМС-3-16.6 при 160°С и времени прогревания 1 (*1*, *I*), 1,5 (*2*, *2*), 2 (*3*, *3*), 2,5 (*4*, *4*) и 3 ч (*5*, *5*) (6).

полимер даже после 6 ч прогревания остается в вязкотекучем состоянии.

Вязкоупругие характеристики ПДМС-2-6.5, определенные в режиме вынужденных колебаний, позволили проследить за завершенностью процесса структурирования, достигаемой при различных температурах (рис. 26). Из представленных на рисунке частотных зависимостей G' и G'' следует, что нагревание до 100°С не приводит к формированию пространственной сетки, поскольку во всем интервале частот упругая часть комплексного модуля упругости меньше его вязкой составляющей (G' < G''). При более высоких температурах во всей области исследованных частот G' > G'', что характерно для сшитых эластомеров.

Представление о влиянии содержания модифицирующих звеньев на кинетику структурообразования в исследованных ПДМС при 160°С дает рис. 3а. Видно, что в ПДМС-3-40 вязкость возрастает сразу после достижения заданной температуры прогревания и уже через несколько минут течение полимера становится невозможным. В ПДМС-3-16 и ПДМС-2-6.5 вязкость начинает увеличиваться через 5 и 10 мин соответственно, а в ПДМС-5-2.5 вязкость изменяется незначительно даже через 1 ч.

После того, как течение полимеров в режиме постоянной скорости сдвига становится невозможным, дальнейшее измерение реологических характеристик проводили динамическим механическим методом в режиме синусоидальных колебаний. На рис. 36 показано изменение G' и G''полимера ПДМС-16.6 в процессе дальнейшей выдержки при 160°С: в течение 3 ч наблюдается возрастание G' и G'' и формирование плато высокоэластичности, указывающее на увеличение числа упруго-активных цепей (физических узлов). Завершение формирования равновесной сетчатой структуры достаточно длительный про-



Рис. 4. Частотные зависимости *G*' (*1*-*3*) и *G*'' (*1*'-*3*') для ПДМС-3-40 при 160°С и времени прогревания 1 ч (*1*, *I*'), 2 ч (*2*, *2*') и 3 ч (*3*, *3*') (а) и для ПДМС-2-6.5 (*1*, *I*'), ПДМС-3-16.6 (*2*, *2*') и ПДМС-3-40 (*3*, *3*') при 160°С и времени прогревания 3 ч (б).

цесс, который зависит от количества модифицирующих звеньев. Как видно на рис. 4, на котором представлены частотные зависимости G' и G''ПДМС-2-6.5, ПДМС-3-16.6 и ПДМС-3-40 после 3 ч нагревания при 160°С, величина G' на плато высокоэластичности возрастает с увеличением количества модифицирующих звеньев, однако при низких частотах для ПДМС-2-6.5 *G*' < *G*'', что свидетельствует о малых временах жизни физических узлов и о вязкотекучем поведении полимера.

Из приведенных выше данных следует, что повышение содержания в полимере модифицирующих звеньев и функциональности его молекул способствует формированию сетчатой структуры с большим числом эластически активных цепей (с большим числом межмолекулярных физических узлов).

Влияние ММ на процесс структурообразования проявляется при сопоставлении реологического поведения при 160°С ПДМС с различной молекулярной массой, но с близким содержанием модифицирующих звеньев. Изменение вязкости в процессе прогревания полимеров ПДМС-30-0.6 (f = 2.4), ПДМС-14-2.6 (f = 4.9), ПДМС-10-0.5 (f=0.7)), ПДМС-5-2.5 (f=1.92) показано на рис. 5а. В полимерах с большей ММ и f > 2 рост вязкости происходит существенно быстрее, чем в ПДМС с меньшей молекулярной массой и f < 2. При объяснении этого факта следует иметь в виду, что в первом случае рост вязкости связан с агрегацией молекул большей ММ и что при f > 2 агрегация протекает как разветвленная цепная реакция.

На рис. 56 приведены частотные зависимости G'и G'' для ПДМС-14-2.6. Как видно, через 1 ч прогревания при 160°С, несмотря на значительное возрастание вязкости, полимер представляет собой вязкую жидкость (G' < G''). Дальнейшее повышение температуры приводит к возрастанию G' более чем на три порядка. Однако в области низких частот полимер ведет себя как вязкотекучая жидкость (G' < G''), т.е. в процессе нагревания образуются физические узлы с достаточно короткими временами жизни, наличие которых прояв-



Рис. 5. Изменение вязкости при 160°С для ПДМС-30-0.6 (1), ПДМС-14-2.6 (2), ПДМС-10-0.5 (3) и ПДМС-5-2,5 (4) (a), а также частотные зависимости *G*' (1–3) и *G*'' (1–3') для ПДМС-14-2.6 с временем прогревания 1 (1), 2 (2) и 3 (3) при 160°С (б).

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А том 63 № 1 2021



Рис. 6. Частотные зависимости *G*' (*1*, *2*) и *G*'' (*1'*, *2'*) для ПДМС-14-2.6 при 20°С до (*1*, *I'*) и после (*2*, *2'*) прогревания при 160°С в течение 3 ч (а), а также изменение *G*' при выдержке на воздухе в течение 1 (*1*), 2 (*2*), 6 (*3*), 10 (*4*) и 15 дней (*5*) для сетки ПДМС-2-6.5, сформированной при 160°С и охлажденной до комнатной температуры (б).

ляется при частотах, находящихся выше точки кроссовера (G' = G''). После охлаждения полимера до 20°С его вязкоупругие характеристики значительно отличаются от характеристик непрогретого полимера: исходный полимер во всем частотном диапазоне проявляет свойства жидкости (G' < G''), а предварительно прогретый полимер представляет собой эластомер с протяженным плато высокоэластичности устойчивой пространственной сетки (рис. ба).

Вулканизированный полимер, образованный при 160°С и охлажденный до комнатной температуры, изменяет свои вязкоупругие характеристики под действием воздуха. В качестве примера (рис. 6б) показано изменение G' при 20° C для ПДМС-2-6, который находился на воздухе в течение разных периодов времени. Значение G' увеличивается в течение двух дней после снятия нагревания, что указывает на продолжающееся формирование узлов сетки. Затем происходит постепенное снижение G', вероятно, связанное с сорбцией влаги воздуха. При стоянии на воздухе *G*[']постепенно уменьшается (рис. 6б), что связано с сокращением числа физических узлов сетки, вследствие воздействия влаги воздуха, однако полного разрушения сетчатой структуры не происходит, по крайней мере за период наблюдения 3 месяца.

Особенности ПДМС с телехеликовым расположением модифицирующих звеньев

Увеличению длины телехеликовых ПДМС закономерно отвечает уменьшение содержания в них модифицирующих звеньев (табл. 2). Соответственно уменьшается влияние концевых групп на изменение вязкости модифицированных ПДМС при термическом воздействии. Это отчетливо видно из сравнения реологического поведения полимеров ПДМС-5 и ПДМС-16. Для полимера ПДМС-5 рост вязкости во времени становится заметным начиная со 120°С (рис. 7а), однако при данной температуре процесс идет очень медленно и после небольшого увеличения в первые 2 ч прогревания, дальнейший рост вязкости практически прекращается. Повышение температуры до 160°С существенным образом ускоряет процесс нарастания эффективной вязкости (рис. 7), причем независимо от исходной ММ полимера. Как для ПДМС-5, так и для ПДМС-16 процесс нарастания вязкости начинается практически сразу же после достижения 160°С и продолжается в течение всего времени проведения эксперимента (3 ч).

Наблюдаемый рост вязкости свидетельствует о происходящих при нагревании в модифицированных телехеликовых ПДМС процессах агрегации макромолекул вследствие взаимодействия их концевых карбоксигрупп, которые в исходных непрогретых образцах блокированы молекулами сорбированной воды или наличием водородных связей между двумя концевыми карбоксигруппами одной и той же ПДМС-молекулы.

Особо отметим, что в этих полимерах не возникает пространственная сетчатая структура и они остаются в вязкотекучем состоянии. Данный факт указывает на то, что физические узлы в них не являются полифункциональными образованиями, а представляют собой агломераты, связанные водородными связями единичных карбоксильных групп. Исследователи, занимающиеся изучением водородных связей в силоксановых полимерах [32], предполагают что в карбоксилсодержащих телехеликах концевые группы образуют димеры и кластеры [23]. После охлаждения до 20°С этих жидкостей, в отличие от непрогретых ПДМС, они изменяют свои реологические характеристики, что продемонстрировано на рис. 8 на примере



Рис. 7. Изменение $\eta_{9\phi}$ в процессе прогревания для телехеликового ПДМС-5 при 120 (*1*), и 160°С (*2*) (a), а также для телехеликовых ПДМС-5 (*1*) и ПДМС-16 (*2*) при 160°С (б).

ПДМС-5. Кроме начального возрастания вязкости течение такого полимера становится неньютоновским, а со временем вследствие сорбции влаги воздуха происходит постепенное падение вязкости, и через 10 дней вязкости прогретого и непрогретого полимеров становятся равными.

Оценка влияния структурообразования на термическое поведение

Подробно термическое поведение ПДМС, содержащих децильные заместители с концевыми карбоксильными группами, распределенными в различных положениях по цепи, было изучено в работе [28]. В данном случае методом ДСК исследован ряд полимеров со статистическим распределением модифицирующих звеньев, предварительно подвергнутых структурированию при 160°С. Соответствующие кривые ДСК приведены на рис. 9. Было обнаружено, что для таких полимеров наблюдаются определенные закономерности их термического поведения, наиболее отчетливо проявляющиеся в случае полимеров, содержащих 0.5 и 0.9 мол. % модифицирующих звеньев (табл. 3). Так, на кривой ДСК исходного ПДМС-10-0.5 (рис. 9, кривая 1) проявляются все переходы, типичные для ПДМС, а именно скачок теплоемкости при температуре стеклования -125°C, экзотерма холодной кристаллизации (-86°С) и бимодальный пик плавления кристаллической фазы ПДМС (-50, -40°С). Образец этого полимера, структурированный при 160°С, характеризуется существенно менее ярко выраженными на кривой ДСК областями стеклования и холодной кристаллизации, однако в полной мере проявляющимся эндотермическим пиком плавления (рис. 9, кривая 2). ДСК-термограмма исходного образца ПДМС-6-0.9 содержит лишь скачок теплоемкости при T_c, тогда как на термограмме того

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А

же полимера, предварительно прогретого при 160°С, кроме скачка теплоемкости при температуре стеклования наблюдается слабый эндотермический пик при -55°С (кривые 3, 4). Термограммы полимеров ПДМС-5-2.5 (кривые 5, 6) и ПДМС-3-16.6 (кривые 7, 8) до и после структурирования при 160°С идентичны. Это указывает на то, что изменения в термическом поведении ПДМС-6-0.9 при структурировании связаны с кристаллической фазой ПДМС. Очевидно, что образующаяся при структурировании физическая сетка выступает в роли внешних зародышей, облегчая формирование кристаллической фазы ПДМС в условиях динамического охлаждения (скорость охлаждения 20 град/мин) при малом содержании модифицирующих звеньев (0.5, 0.9 мол.%). Увеличение содержания модифицирующих звеньев



Рис. 8. Кривые течения ПДМС-5 для исходного полимера при 20°С (1) и полимера, прогретого 3 ч при 160°С, охлажденного до 20°С и выдержанного при этой температуре 3 (2), 24 (3), 72 ч (4).

том 63 № 1 2021



Рис. 9. Кривые ДСК для ПДМС-10-0.5 (*1*, *2*), ПДМС-6-0.9 (*3*, *4*), ПДМС-5-2.5 (*5*, *6*) и ПДМС-3-16.6 (*7*, *8*) в исходном состоянии (*1*, *3*, *5*, *7*) и после структурирования при 160°С (*2*, *4*, *6*, *8*) при скорости нагревания 10 град/мин в аргоне.

до 2.5 и 16.6 мол.% вносит дефекты в кристаллическую фазу ПДМС и его кристаллизация не происходит ни в исходных, ни в структурированных образцах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показало, что в статистических и телехеликовых ПДМС, модифицированных 10-карбоксидецильными звеньями, при нагревании происходит рост вязкости, связанный с процессами агрегации макромолекул. В статистических сополимерах рост вязкости

при повышенных температурах завершается формированием сетчатой структуры вследствие перестройки внутримолекулярных связей. блокированных сорбированной влагой, в большое количество межмолекулярных. В телехеликах увеличение вязкости связано с повышением молекулярной массы ПДМС за счет образования большого количества димеров и кластеров. Процесс образования физической сетки ускоряется с ростом температуры. ММ полимера и содержания модифицирующих заместителей в макромолекуле. Таким образом, при повышении температуры статистические ПДМС, модифицированные 10-карбоксидецильными звеньями, проявляют реологические свойства, присущие ПДМС, содержащим в цепи функциональные группы, способные образовывать межмолекулярные специфические взаимодействия различной природы. Высокий модуль упругости обратимой физической сетки статистических силоксановых эластомеров, его стабильность во времени, возможность направленного регулирования упругих свойств сетки путем термообработки и управления процессом обратимости сетчатой структуры открывает новые области применения этих материалов в качестве легко удаляющихся покрытий, связующих, герметиков и пленок.

Исследование образцов методом ГПХ и ЯМР проведено в Центре коллективного пользования "Центр исследования полимеров ИСПМ РАН".

Реологические измерения проводили при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в ИНЭОС РАН.

Результаты ДСК получены на оборудовании Учебно-научного центра функциональных и наноматериалов Московского педагогического государственного университета при финансовой

	C		0				1//	$\sim \alpha$	~	TTT	T N /	\sim
10	hh π μ π h	 ADMINIACVUA CD	OMOTED MOVOTI	TIV II (Thuruni	nopatititiv	TNU 161	1. 0	OBJUIDE	/	1 1 /	
10	юлина .).		ouncerna ncaound			индаппыл		0	JUASHUD	114	1 1 1	· •

Образец	Термическая предыстория	$T_{\rm c}, {}^{\circ}{\rm C}$	$T_{\rm cc}, {}^{\circ}{\rm C}$	$\Delta H_{\rm cc},$ Дж/г	<i>Т</i> _{пл} , °С	$\Delta H_{\rm пл},$ Дж/г	
ПДМС-10-0.5	Исходный	-125	-86	24.4	-50/-40	20.5/12.5	
	Структурированный	-125	-92	1.2	-49/-41	20.3/8.1	
ПДМС-6-0.9	Исходный	-126	_	_	_	_	
	Структурированный	-126	_	_	-55	1.1	
ПДМС-5-2.5	Исходный	-124	_	_	_	_	
	Структурированный	124	_	_	_	_	
ПДМС-3-16.6	Исходный	-94	—	_	-52	3.9	
	Структурированный	-94	—	_	-52	3.8	

Примечание. *T*_{cc}, ΔH_{cc} – параметры пика холодной кристаллизации. Параметры плавления для бимодального пика приведены через косую черту.

поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-03-00637) и Министерства образования и науки России (грант Правительства РФ № 14.W03.31.0018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А. Силоксановая связь. М.: Наука, 1976.
- Резниченко С.В., Морозова Ю.Л. Большой справочник резинщика. М: Издательский центр "Техинформ" Международной академии информатизации, 2012. Ч. 1.
- Резниченко С.В., Морозова Ю.Л. Большой справочник резинщика. М.: Издательский центр "Техинформ" Международной академии информатизации. 2012. Ч. 2.
- 4. Makarova L.I., Nikiforova G.G., Filimonova L.V., Buzin M.I., Vasil'ev V.G., Afanas'ev E.S., Samsonova N.N. // Polymer Science B. 2019. V. 61. № 1. P. 20.
- Triwulandari E., Ghozali M., Restu W.K., Meliana Y., Septiyanti M., Haryono A. // Polymer Science B. 2019. V. 61. № 2. P. 180.
- Kondratenko M.S., Anisenko S.A., El'manovich I.V., Stakhanov A.I., Gallyamov M.O., Khokhlov A.R. // Polymer Science A. 2018. V. 60. № 4. P. 451.
- Belov N.A., Tarasenkov A.N., Tebeneva N.A., Vasilenko N.G., Shandryuk G.A., Yampolskii Y.P., Muzafarov A.M. // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 3. P. 405.
- Жданов А.А., Кашутина Э.А., Щеголихина О.И. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 7. С. 1551.
- 9. Щеголихина О.И., Васильев В.Г., Роговина Л.З., Левин В.Ю., Жданов А.А., Слонимский Г.Л. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 11. С. 2370.
- 10. *Ohyanagi M., Ikeda K., Sekine Y. //* Makromol. Chem., Rapid Commun. 1983. V. 4. № 12. P. 795.
- 11. Васильев В.Г., Роговина Л.З., Щеголихина О.И., Жданов А.А., Слонимский Г.Л., Папков В.С. // Каучук и резина. 1994. № 5. С. 4.
- 12. Васильев В.Г., Роговина Л.З., Слонимский Г.Л., Папков В.С., Щеголихина О.И., Жданов А.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 2. С. 242.
- 13. Rogovina L.Z., Vasil'ev V.G. // Macromol. Symp. Hüthig & Wepf Verlag. 1996. V. 106. № 1. P. 299.
- Klok H.A., Rebrov E.A., Muzafarov A.M., Michelberger W., Möller M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1999. V. 37. № 6. P. 485.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А

- 15. *Batra A., Cohen C., Duncan T.M.* // Macromolecules. 2006. V. 39. № 1. P. 426.
- 16. *Batra A., Cohen C., Duncan T.M.* // Macromolecules. 2006. V. 39. № 6. P. 2398.
- 17. *Batra A., Cohen C.* // Polymer. 2005. V. 46. № 26. P. 12416.
- Gorodov V.V., Tikhonov P.A., Buzin M.I., Vasil'ev V.G., Milenin S.A., Shragin D.I., Papkov V.S., Muzafarov A.M. // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 3. P. 290.
- 19. *Li X., Goh S.H., Lai Y.H., Wee A.T.S.* // Polymer. 2001. V. 42. № 12. P. 5463.
- Lai J.C., Li L., Wang D.P., Zhang M.H., Mo S.R., Wang X., Zuo J.L. // Nature Commun. 2018. V. 9. № 1. P. 2725.
- 21. Lai H.Y., Wang H.Q., Lai J.C., Li C.H. // Molecules. 2019. V. 24. № 18. P. 3224.
- Goncharova I.K., Silaeva K.P., Arzumanyan A.V., Anisimov A.A., Milenin S.A., Novikov R.A., Muzafarov A.M. // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. № 5. P. 2143.
- 23. Xing K., Tress M., Cao P., Cheng S., Saito T., Novikov V.N., Sokolov A.P. // Soft Matter. 2018. V. 14. № 7. P. 1235.
- 24. Pryakhina T.A., Shragin D.I., Strelkova T.V., Kotov V.M., Buzin M.I., Demchenko N.V., Muzafarov A.M. // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. № 6. P. 1416.
- Pryakhina T.A., Shragin D.I., Kononevich Y.N., Vasil'ev V.G., Buzin M.I., Papkov V.S., Muzafarov A.M. // Russ. Chem. Bull. 2015. V. 64. № 3. P. 605.
- Vasil'ev V.G., Pryakhina T.A., Shragin D.I., Kononevich Y.N., Papkov V.S., Muzafarov A.M. // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 3. P. 320.
- Gorodov V.V., Bakirov A.V., Buzin M.I., Vasil'ev V.G., Shragin D.I., Myakushev V.D., Papkov V.S., Chvalun S.N., Muzafarov A.M. // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. № 12. P. 2282.
- Gritskova I.A., Malakhova Y.N., Kopylov V.M., Shragin D.I., Milushkova E.V., Buzin A.I., Ezhova A.A., Lukashevich A.D., Prokopov N.I. // Polymer Science B. 2015. V. 57. № 6. P. 560.
- Gritskova I.A., Lakhtin V.G., Shragin D.I., Ezhova A.A., Sokolskaya I.B., Krizhanovsky I.N., Muzafarov A.M. // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. № 10. P. 1908.
- 30. Gorodov V.V., Demchenko N.V., Buzin M.I., Vasil'ev V.G., Shragin D.I., Papkov V.S., Muzafarov A.M. // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. № 7. P. 1290.
- Baumann H., Bühle M., Fochem H., Hirsinger F., Zoebelein H., Falbe J. // Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 1988. V. 27. № 1. P. 41.
- 32. Xing K., Chatterjee S., Saito T., Gainaru C., Sokolov A.P. // Macromolecules. 2016. V. 49. № 8. P. 3138.