

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

# СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1978

УДК 541.64:539.55:532.77

## ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНА И ПОЛИАРИЛАТА

*Нехаенко Е. А., Роговина Л. З., Генин Я. В.,  
Слонимский Г. Л., Валецкий П. М., Долгоплоск С. Б.,  
Левин Е. И., Широкова Л. Б.*

Исследована вязкость растворов полиблочных сополимеров полидиметилсилоксана и полиарилата при изменении состава как блок-сополимера, так и растворителя. Характер изменения вязкости в сопоставлении с данными исследованиями структуры и механических свойств полученных из этих растворов пленок указывает на возникновение сетки между доменами полиарилата в области составов 40–60 вес.% последнего, а также на углубление микрофазового расслоения с увеличением селективности растворителя.

Блок-сополимеры представляют собой специфический класс полимеров, главные цепи макромолекул которых состоят из двух или большего числа блоков, каждый из которых построен из одинаковых звеньев. Вследствие несовместимости компонентов, образующих блоки, и при достаточноной длине этих блоков происходит микрорасслоение, т. е. образование дискретных микрофазных областей одного компонента в непрерывной матрице другого компонента, что приводит к своеобразным формам структурообразования в этих системах [1]. Поскольку формование изделий, в частности пленок, из блок-сополимеров производится большей частью из растворов, то природа растворителя оказывает существенное влияние на процесс микрорасслоения [2]. В литературе приведены детальные структурные исследования блок-сополимеров, главным образом, для двух- и трехблочных сополимеров ПС с полибутадиеном или полиизопреном, а также с ПЭО [3, 4]. Все эти блок-сополимеры были получены методом анионной полимеризации, позволяющим получать блоки строго регулируемой молекулярной массы с очень узким ММР. Это и приводит к образованию при микрорасслоении весьма совершенной структуры с дальним порядком, характерным для кристаллических тел. Форма и размер структурных элементов существенно зависят от соотношения блоков в полимере, от молекулярной массы каждого из блоков, от концентрации полимера в растворителе и от качества и избирательного действия растворителя по отношению к каждому из блоков. Соответствующий подбор селективных растворителей позволяет получать гели, структура и свойства которых подобны лиотропным жидким кристаллам [3].

Отличие блок-сополимеров, получающихся методом поликонденсации, от описанных выше блок-сополимеров, состоит, во-первых, в том, что молекулярная масса блоков и молекулярно-массовое распределение в них значительно меньше поддаются регулированию, а поэтому трудно ожидать возникновения столь совершенной структуры и, во-вторых, образующиеся сополимеры являются полиблочными [5]. Известно, что с возрастанием числа блоков микрорасслоение в блок-сополимерах менее выражено и, следовательно, структурообразование должно быть

### Характеристика исследованных блок-сополимеров

Образец, №	Соотношение числа звеньев в блоках ПА и ПДМС	Весовая доля полиарилата в блок-сополимере, %	Молекулярная масса
I	5:334	9	70 000
II	10:105	38	40 000
III	10:78	44	70 000
IV	10:34	65	66 000
V	10:34	65	35 000

менее совершенным [6, 7]. Однако структура таких блок-сополимеров и ее зарождение в растворе до сих пор не исследовались. Почти полностью отсутствуют также исследования концентрированных растворов блок-сополимеров любой природы [8].

В данной работе исследована вязкость растворов блок-сополимеров полиарилата (ПА) и полидиметилсилоксана (ПДМС), полученных поликонденсацией в растворе гетерофункциональных олигомеров с заданной молекулярной массой [9]. Соотношение молекулярных масс блоков, т. е. числа звеньев в каждом блоке, определяет состав — весовое соотношение компонентов в блок-сополимере, как это видно из таблицы, в которой приведены составы исследованных блок-сополимеров. Для изучения зависимости свойств блок-сополимера от состава можно соблюдать постоянство числа блоков (что при различных их молекулярных массах приводит к различным молекулярным массам блок-сополимеров разного состава), либо постоянство молекулярной массы блок-сополимеров (при этом с увеличением длины блоков число их в макромолекуле становится меньше). Поскольку вязкость растворов полимеров очень сильно зависит от их молекулярной массы, для данной работы были выбраны блок-сополимеры и гомополимеры, имеющие одинаковую молекулярную массу (70 000) \*. Исключение составляет образец II, имевший молекулярную массу 40 000. Для сравнения с ним использовали образец состава 10 : 34 такой же молекулярной массы.

Измерения вязкости проводили на ротационном вискозиметре Реотест в интервале скоростей сдвига  $1,6 \cdot 10^{-1}$ — $1,3 \cdot 10^3$  сек $^{-1}$  и на ротационном вискозиметре с рабочим узлом конус — плоскость в интервале скоростей сдвига  $5 \cdot 10^{-4}$ — $2$  сек $^{-1}$ . Последний прибор был снабжен гидравлическим затвором для предотвращения испарения растворителя.

В качестве растворителей использовали: хлороформ, являющийся общим хорошим растворителем для обоих компонентов блок-сополимера, циклогексанон и тетрахлорэтан, обладающие селективностью к полиарилату, и смеси хлороформа с гексаном различного состава, обладающие селективностью к полидиметилсилоксану.

В [10] было показано, что до концентрации 20% растворы блок-сополимера ПА — ПДМС в хлороформе обладают ньютоновским характером течения, и вязкость их мало зависит от состава блок-сополимера; с повышением селективности растворителя переход к неньютоновским свойствам раствора наступает при более низкой концентрации раствора.

В данной работе исследована вязкость 23%-ных растворов в тетрахлорэтане. Из рис. 1 видно, что увеличение содержания ПДМС в блок-сополимере приводит сначала к возрастанию вязкости по сравнению с вязкостью эквивалентного раствора гомополиарилата такой же молекулярной массы, с дальнейшим увеличением содержания ПДМС вязкость раствора уменьшается, особенно резко при высоком содержании ПДМС.

Возникновение максимума на графике зависимости вязкости от состава хорошо коррелирует со структурой блок-сополимера, возникающей вследствие процесса микрофазового расслоения.

Изучение структуры методами электронной микроскопии и малоуглового рассеяния рентгеновых лучей показало, что для исследуемого блок-сополимера в средней области составов характерно достаточно регулярное расположение доменов ПА размером 200—300 Å в непрерывной

\* Измерения молекулярных масс блок-сополимеров проведены Л. В. Дубровиной и М. А. Пономаревой в трех растворителях для каждого образца, за что мы приносим им большую благодарность.

матрице ПДМС, расстояние между которыми возрастает с увеличением блока ПДМС. Пример такой структуры приведен на рис. 2. Результаты исследования малоуглового рассеяния рентгеновых лучей показывают, как это видно из рис. 3, что при увеличении длины блока ПДМС  $> 200$  звеньев расстояние между ПА-доменами начинает уменьшаться. Одно из возможных объяснений этого факта состоит в том, что при существенном возрастании содержания ПДМС происходит углубление сегрегации

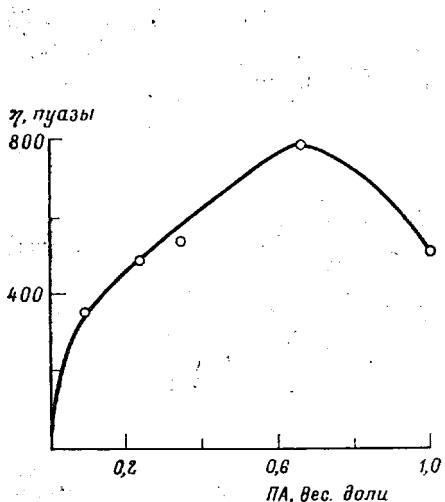


Рис. 1



Рис. 2

Рис. 1. Зависимость вязкости 23%-ных растворов в тетрахлорэтане от состава блок-сополимера;  $\gamma=0,5 \text{ сек}^{-1}$

Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение структуры блок-сополимера ПА-ПДМС, содержащего 38% ПА; увеличение 25 000

гации, так что выделяется чистая фаза ПДМС, а ПА-домены группируются вместе, что должно приводить к их сближению. В этой области составов вязкость падает более резко, приближаясь к вязкости чистого ПДМС.

С другой стороны, с увеличением содержания ПА в структуре блок-сополимера становится все более выраженной сетка, образованная доменами ПА, которая при весьма большом содержании ПА переходит в непрерывную фазу ПА. Наличие этой сетки проявляется, в частности, в том, что плотность работы разрушения, вычисленная из кривых зависимости напряжения от деформации пленок, имеет максимальное значение в области составов 45–55 вес.% ПА.

Максимальное значение вязкости 23%-ного раствора в области 0,5–0,6 вес.% ПА также может быть результатом образования физической сетки между достаточно близко расположеннымми в этой области составов доменами ПА.

В согласии с изложенными представлениями находятся и кривые течения исследованных растворов, приведенных на рис. 4. В гомополимере ПА зависимость вязкости от скорости сдвига выражена очень слабо, в области содержания ПА 38–65% наклон кривых резко возрастает, что указывает на значительное увеличение структурированности раствора, при большом содержании ПДМС (рис. 4, кривая 4) структурированность существенно уменьшается.

Связь вязкости раствора с его структурой, а через нее с процессом микрофазового расслоения, протекающим в растворе блок-сополимера,

отчетливо проявляется при возрастании селективности растворителя. Мы исследовали этот процесс путем изучения изменения вязкости растворов различных концентраций при постепенном увеличении содержания гексана, являющегося осадителем для ПА и растворителем для ПДМС, в смеси его с хлороформом. На рис. 5 этот процесс выглядит достаточно наглядно. При 1%-ной концентрации блок-сополимера вязкость раствора в чистом хлороформе возрастает с увеличением длины блока ПДМС и уменьшается с возрастанием содержания осадителя в

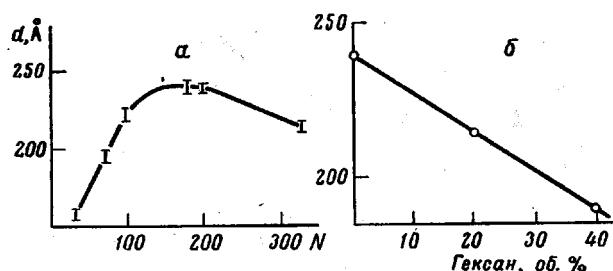


Рис. 3. Зависимость расстояния  $d$  между структурными элементами от состава блок-сополимера (а) и растворителя (б),  $N$  – число звеньев в блоке ПДМС

растворяющей смеси во всей области ее составов, вплоть до выпадения блок-сополимера. С повышением концентрации блок-сополимера (начиная с 2% для блок-сополимеров, наиболее обогащенных ПДМС) падение вязкости сменяется ее возрастанием при 30–35% гексана в растворяющей смеси. При 5%-ной концентрации полимера этот переход к возрастанию вязкости происходит при меньшей концентрации гексана, причем при увеличении содержания гексана в смеси от 30 до 40% вязкость возрастает больше, чем на порядок. Еще большее возрастание вязкости наблюдается в 10%-ных растворах (на 2,5 порядка при увеличении содержания гексана от 25 до 35%). Дальнейшее увеличение содержания гексана в 10%-ных растворах, содержащих блоки ПДМС в 100 и 200 звеньев, или увеличение концентрации этих блок-сополимеров при содержании гексана 40% приводят к образованию устойчивого геля. В растворах, обогащенных ПА, переход от падения вязкости к ее возрастанию при увеличении содержания гексана происходит только при 10%-ной концентрации блок-сополимера.

При исследовании вязкости растворов гомополимеров ПДМС и ПА в смесях растворитель – нерастворитель было показано [11], что увеличение содержания осадителя приводит к уменьшению вязкости ПДМС во всем диапазоне концентраций полимера, тогда как в случае ПА, начиная с 2,5%-ной его концентрации, происходит возрастание вязкости с ухудшением качества растворителя. Авторы объяснили обнаруженные ими закономерности возрастанием степени структурированности и прочности структур в растворе с увеличением жесткости цепи полимера и энергии межцепного взаимодействия; разрушение этих структур в плохом растворителе происходит в меньшей степени, чем в хорошем.

Гораздо более значительный, чем для чистого ПА, рост вязкости, наблюдавшийся нами при добавлении осадителя в растворах блок-сополимеров в интервале концентраций 2–10%, связан со специфическим характером структурообразования в этих растворах, на которое мы уже указывали. При добавлении гексана, т. е. ухудшении качества растворителя по отношению к ПА, происходит сворачивание блоков ПА, которые в разбавленных растворах не могут взаимодействовать друг с другом. Можно предположить, что при этом возникает конформация типа бусин

между растянутыми растворимыми блоками, предложенная при изучении полиблочных сополимеров полизопрена и ПС [12], что приводит к уменьшению вязкости разбавленного раствора.

Выше было показано, что с возрастанием концентрации блок-сополимера даже в общем хорошем растворителе наступает микрорасслаивание с образованием доменов ПА. При увеличении содержания гексана в растворяющей смеси повышается избирательность растворителя, что

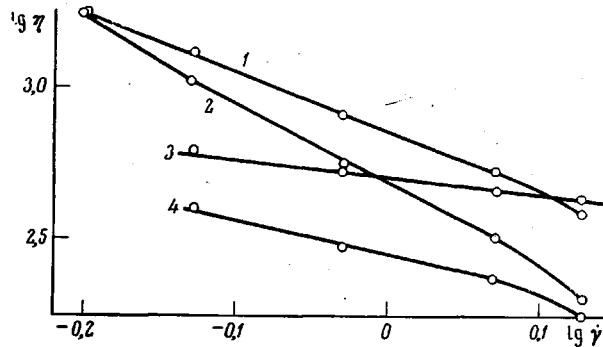


Рис. 4. Кривые течения 23%-ных растворов блок-сополимера различного состава в тетрахлорэтане. Весовая доля ПА: 1 – 65; 2 – 38; 3 – 100; 4 – 9%

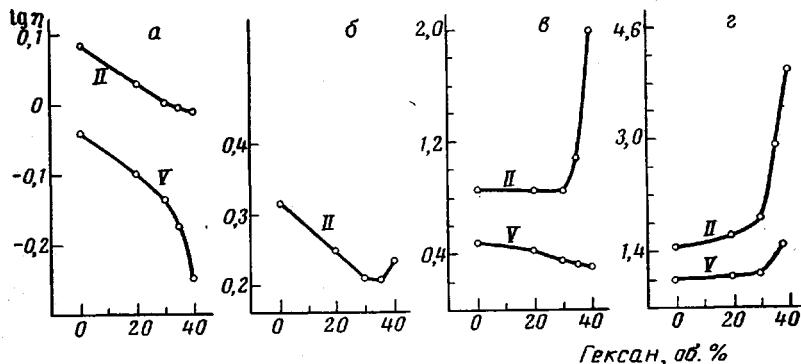


Рис. 5. Зависимость вязкости растворов блок-сополимеров различного состава и различной концентрации от содержания гексана в смеси растворитель – осадитель. Концентрации растворов: а – 1, б – 2, в – 5, г – 10%; цифры на кривых соответствуют номерам образцов в таблице

должно приводить к возрастанию несовместимости компонентов и к более глубокому разделению блоков. Подтверждением этому служат данные малоуглового рентгеновского рассеяния, согласно которым, как это видно из рис. 3, б, с увеличением содержания гексана размер ПА-доменов и расстояние между ними уменьшаются.

В результате потери растворимости ПА-домены становятся более прочными узлами флюктуационной сетки в растворе, что приводит к резкому возрастанию вязкости раствора с увеличением содержания гексана в растворе. При дальнейшем увеличении содержания гексана или концентрации блок-сополимера флюктуационная сетка переходит в устойчивую пространственную сетку, т. е. образуется стабильный гель. Поэтому в случае блок-сополимеров гели являются результатом микрорасслаивания концентрированных растворов в избирательном растворителе.

Таким образом, обнаруженная зависимость вязкости растворов блок-сополимера от его состава и от растворителя тесно связана с особенностями структурообразования в растворах блок-сополимеров. Поскольку

свойства растворов в значительной степени определяют свойства получаемых из них пленок, то обнаруженные закономерности позволяют варьировать свойства пленок блок-сополимеров в желаемом направлении.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
11 X 1977

### Литература

1. *L. Z. Rogovina, G. L. Slonimskyi*, Успехи химии, *46*, 1871, 1977.
2. *C. Hugelin, A. Dondos*, Makromolek. Chem., *126*, 206, 1969.
3. *Ch. Sadron*, Angew. Chemie, *75*, 472, 1963.
4. *M. F. Folkes, A. Keller*, The Physic of Glassy Polymers, ed. R. N. Howard, London, 1974, p. 548.
5. *E. P. Goldberg*, J. Polymer Sci., *C 4*, 707, 1963.
6. *S. Krause*, Macromolecules, *3*, 84, 1970.
7. *A. Keith, Fritzsche, E. P. Price*, In Block polymers, N. Y., 1970, p. 249.
8. *D. R. Paul, J. E. St. Lawrence, J. H. Troell*, Polymer Engng Sci., *10*, 70, 1970.
9. *A. C. Рамш, Е. А. Сидорович, В. В. Коршак, С. Б. Долгоплоск, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, А. И. Марей*, Докл. АН СССР, *221*, 361, 1975.
10. *Е. А. Некаенко, Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский*, Коллоидн. ж., *38*, 992, 1976.
11. *А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Г. О. Ботвинник, С. Б. Кенина, В. И. Новицкая, Л. К. Сидорова, Т. А. Усольцева*, Высокомолек. соед., *A14*, 1381, 1972.
12. *С. Е. Бреслер, Л. М. Пырков, С. Я. Френкель, Л. А. Лайус, С. И. Кленин*, Высокомолек. соед., *4*, 250, 1962.

---

### VISCOSITY OF SOLUTIONS OF POLYMETHYLSILOXANE — POLYARYLATE BLOCK-COPOLYMERS

*Nekhaenko E. A., Rogovina L. Z., Gentin Ya. V., Slonimsky G. L.,  
Valetzky P. M., Dolgoplosk S. B., Levin E. I., Shirokova L. B.*

#### Summary

The viscosity of the polymethylsiloxane-polyarylate polyblock copolymer solutions has been investigated within the wide range of concentrations by varying the composition both the block-copolymer and solvent. The character of viscosity variation in comparison with the data of low angle X-ray diffraction and mechanical properties of the films obtained from these solutions, shows the increase of microphase stratification role as far as the solution concentration becomes higher and the selective effect of solvent increases.