ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XXI 1979 № 2

УДК 541.64 : 539.2 : 536.7

СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ПРОЦЕСС ОБРАЩЕНИЯ ФАЗ В ПОЛИБЛОЧНОМ СОПОЛИМЕРЕ ПОЛИ-(АРИЛАТДИМЕТИЛСИЛОКСАНЕ)

Роговина Л. З., Чалых А. Е., Валецкий П. М., Нехаенко Е. А., Генин Я. В., Захарова Н. И., Левин Е. И., Долгоплоск С. Б., Виноградова С. В., Слонимский Г. Л., Коршак В. В.

Проведено сопоставление структуры (методами электронной микроскопии и малоуглового рассеяния рентгеновых лучей) и свойств (температуры стеклования, механических свойств, сорбции и диффузии селективного растворителя) в полиблочном сополимере поли-(арилатдиметилсилоксане) в зависимости от химического строения цепи и селективности растворителя. Показано, что основными особенностями полиблочного сополимера являются протекание процесса обращения фаз в широком интервале составов блок-сополимера, наличие нескольких уровней сегрегации и менее регулярная чем в двух- и трехблочных сополимерах фазовая организация.

Принятые в настоящее время представления о процессах сегрегации термодинамически несовместимых блоков в блок-сополимерах, формировании фазовой структуры и ее эволюции с изменением состава сополимеров возникли преимущественно в результате изучения двух- и трехблочных сополимеров стирола с диенами [1—3]. Впервые же идея о том, что проявление индивидуальных свойств компонентов в блок-сополимере возможно только как результат выделения каждого из них в отдельные микрообласти, т. е. сегрегации в блок-сополимере, была сформулирована В. А. Каргиным с сотр. при изучении ими блок-сополимеров полистирола с полиакриловой кислотой и с поливиниловым спиртом [4, 5]. Из термодинамического рассмотрения следует, что в полиблочных сополимерах процессы микрофазного расслоения компонентов должны протекать менее глубоко вследствие меньшей протяженности блоков, их нерегулярного расположения вдоль цепи и большей роли границ раздела [6]. Однако в литературе отсутствуют непосредственные экспериментальные исследования фазовой структуры полиблочных сополимеров. Задача настоящей работы заключалась в изучении структуры и свойств полиблочного сополимера с целью более полной характеристики его структурных и морфологических особенностей в зависимости от состава цепи и селективности растворителей. В качестве объекта исследования был использован линейный полиблочный сополимер поли-(арилатдиметилсилоксан) с чередующимися блоками заданной молекулярной массы, синтез которого осуществлялся методом поликонденсации в растворе олигомеров, содержащих гетерофункциональные концевые группы [7]. Характеристики исследованных образцов представлены в табл. 1.

Исследование свойств блок-сополимеров проводили на пленках, порошках и волокнах.

Блок-сополимер в виде порошка и коротких волокон получали при осаждении его после синтеза из реакционной смеси большим избытком гексана.

Пленки готовили поливом на целлофановую подложку 5%-ного раствора блок-сополимера в хлороформе (общий растворитель для блоков полиарилата (ПА) и полидиметилсилоксана (ПДМС)) или в смеси хлороформа с гексаном (селективный растворитель для ПДМС). Толщина пленок составляла 80–200 *мкм*.

Температуру стеклования измеряли термомеханическим методом на приборе с непрерывным нагружением, а также на термомеханических весах при периодическом нагружении в интервале температур −160–+350° со скоростью нагревания 1 *град/мин* при напряжении сжатия 250 и 830 *г/см²*.

Таблица 1

Характеристики блок-сополимеров ПА и ПДМС

$N_{Ar} : N_{Si}$	Состав сополимера ПА:ПДМС		$\overline{M}$ блоков		Плотность, *г/см³*
	вес.%	об.%	ПДМС	ПА	
10:10	87:13	83:17	740	5000	1,215
10:34	66,5:33,5	59,5:40,5	2516	5000	1,136
10:45	60:40	53:47	3330	5000	–
10:70	49:51	42:58	5180	5000	–
10:100	40:60	33:67	7400	5000	1,099
10:200	25:75	20:80	14 800	5000	1,051
10:330	18:82	13:87	24 420	5000	–
5:330	9:91	7:93	24 420	2500	–
20:200	40:60	33:67	14 800	10 000	1,084
ПА	–	–	–	–	1,307
ПДМС	–	–	–	–	0,965

Зависимости напряжения σ от деформации ε при растяжении пленок снимали на динамометре типа Поляни при комнатной температуре. Скорость растяжения 0,212 *мм/сек*.

Плотность работы разрушения $A = \int_0^{\varepsilon} \sigma \, d\varepsilon$ рассчитывали как площадь под указанными кривыми.

Диффузию и сорбцию паров гексана в пленке блок-сополимера исследовали на вакуумных весах Мак-Бена с кварцевой спиралью чувствительностью 0,5–0,7 *мг/мм*, при 25° в интервале активностей паров растворителя 0,2–0,95.

Коэффициенты диффузии D рассчитывали по начальным участкам кинетических кривых по уравнению

$$M_t/M_\infty = 4/l(Dt/\pi)^{1/2}, \qquad (1)$$

где M_t и M_∞ – количество сорбированного растворителя в момент времени t и в состоянии сорбционного равновесия; l – толщина образца.

Фазовую структуру блок-сополимеров исследовали методами электронной микроскопии и малоуглового рассеяния рентгеновых лучей.

Для изучения структуры образцов использовали метод травления поверхности пленок в плазме высокочастотного кислородного разряда [8]. Идентификацию фазовых образований проводили по скорости травления* ПДМС (1,3 *мг/см²·мин*) и ПА (0,7 *мг/см²·мин*), определяя методами электронной микроскопии принадлежность того или иного участка протравленной поверхности к выступам или впадинам [9]. Исследование проводили также и на тонких пленках, получаемых из разбавленных растворов блок-сополимеров в хлороформе (0,05 вес.%) на поверхности слюды. Образцы просматривали на электронном микроскопе «ЕМ-301». По данным электронно-микроскопического анализа структуры образцов определяли распределение частиц дисперсных фаз по размерам и по расстояниям между частицами. Во всех случаях при определении размеров предполагали, что радиус частиц после травления близок к радиусу частиц дисперсных фаз [9].

Малоугловое рассеяние рентгеновых лучей изучали в специальных малоугловых камерах [10].

---

* Травление проводили при давлении кислорода $2 \cdot 10^{-2}$ *тор*, энергии электронов в зоне расположения образца ~10 *эВ*, время травления варьировали от 20 до 40 мин.

Как видно из рис. 1, для блок-сополимеров всех составов сохраняется температура стеклования T_c=320°, присущая гомополимеру ПА. Температура стеклования ПДМС, по данным термомеханических исследований, не проявляется до состава блок-сополимера $N_{Ar} : N_{Si}$=10 : 34 (N_{Ar} и N_{Si} — числа звеньев в блоках полиарилата и полидиметилсилоксана соответст-

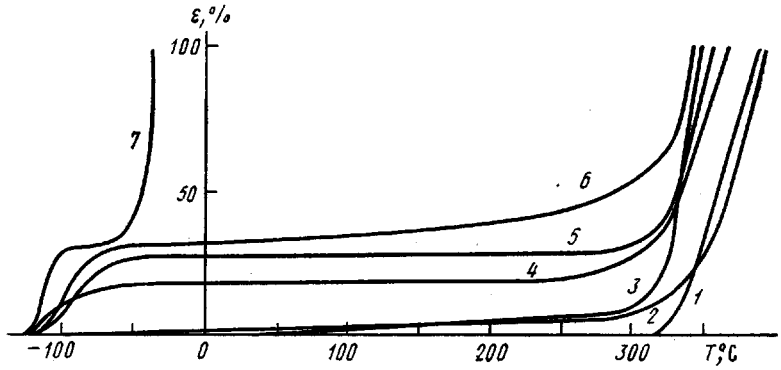

Рис. 1. Термомеханические кривые поли-(арилатсилоксановых) блок-сополимеров, содержащих: *1* – 100, *2* – 84, *3* – 60, *4* – 40, *5* – 18, *6* – 9, *7* – 0 вес.% ПА

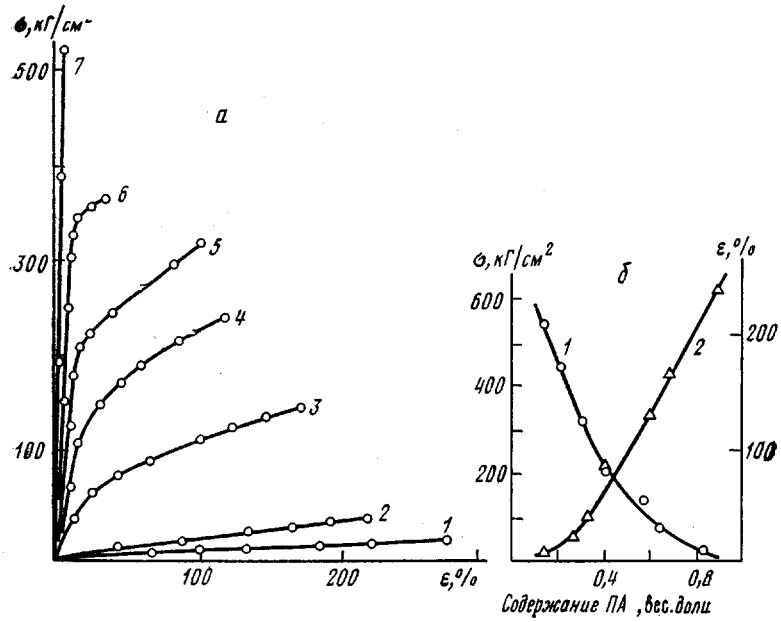

Рис. 2. *а* – Зависимость напряжения при растяжении образца от деформации для блок-сополимеров, содержащих: *1* – 18, *2* – 25, *3* – 40, *4* – 49, *5* – 66,5, *6* – 87, *7* – 100 вес.% ПА; *б* – зависимость прочности (*1*) и деформации при разрыве (*2*) от содержания ПА в блок-сополимере

венно), но с дальнейшим увеличением длины блока ПДМС температура стеклования блок-сополимера мало отличается от температуры стеклования чистого ПДМС, равной −120°.

Заметим, что по данным калориметрического исследования [11], T_c при быстром охлаждении не зависит от состава сополимера, а при медленном охлаждении смещается в сторону более высоких температур на ~12°.

Это позволяет нам предполагать, что во всем интервале составов сополимеров имеют место две T_c, характерные для каждого гомополимера. Изменение предыстории образца и условий приготовления пленки практически не сказывается на T_c компонентов.

Наличие в многокомпонентной системе двух температур стеклования указывает на несовместимость компонентов, приводящую к фазовому раз-

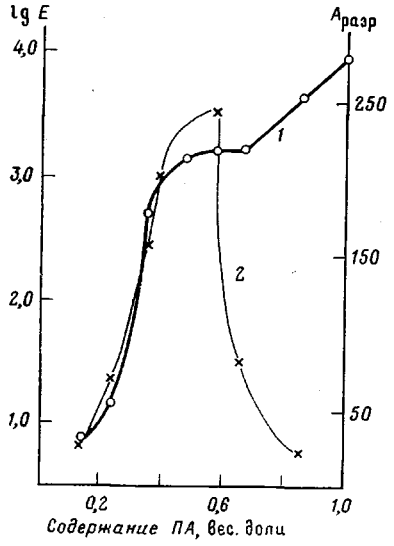

Рис. 3. Зависимость модуля упругости (*1*) и плотности работы разрушения (*2*) от состава блок-сополимера

делению. Однако в исследованных ранее полиблочных сополимерах ПДМС с поликарбонатами [12] и полиариленсульфоноксидами [13] температура стеклования высокотемпературного блока значительно уменьшалась с увеличением содержания ПДМС. Постоянство температур стеклования

Таблица 2

Механические свойства пленок блок-сополимеров с различной длиной ПА-блока

$N_{Ar} : N_{Si}$	Прочность, кГ/см²	Деформация, %	$N_{Ar} : N_{Si}$	Прочность, кГ/см²	Деформация, %
10:34	350–400	15–30	100:100	110–150	140–180
10:70	200–250	110–140	20:200	110–160	100–150
20:107	200–250	30–35			

ПА и ПДМС в блок-сополимере свидетельствует, по нашему мнению, о высокой степени индивидуализации компонентов и об отсутствии взаимопроникновения блоков, определяемых высокой несовместимостью ПА и ПДМС.

На рис. 2, *а* приведены графики зависимости напряжения от деформации для пленок блок-сополимера различного состава. Можно видеть, что при составах 10 : 330 и 10 : 200 свойства блок-сополимера определяются в основном фазой ПДМС: прочность близка к прочности наполненного на 20–25% ПДМС, а деформация, почти полностью обратимая, значительно ниже и составляет 220–270% (в отличие от 720–750% для наполненного аэросилом ПДМС). С уменьшением длины ПДМС-блока при одной и той же длине ПА-блока существенно возрастает прочность блок-сополимера, что в интервале составов 10 : 100–10 : 45 сочетается со значительной высокоэластичностью. В блок-сополимере состава 10 : 34 и с дальнейшим

уменьшением длины ПДМС-блока высокоэластичность уже отсутствует и существенно возрастает прочность, т. е. блок-сополимер по своим свойствам приближается к чистому ПА. Прочность и деформация блок-сополимера при одной и той же длине ПА-блока, как видно из рис. 2, *б*, определяются только содержанием ПА ($\varphi_{ПА}$) и изменяются непрерывным об-

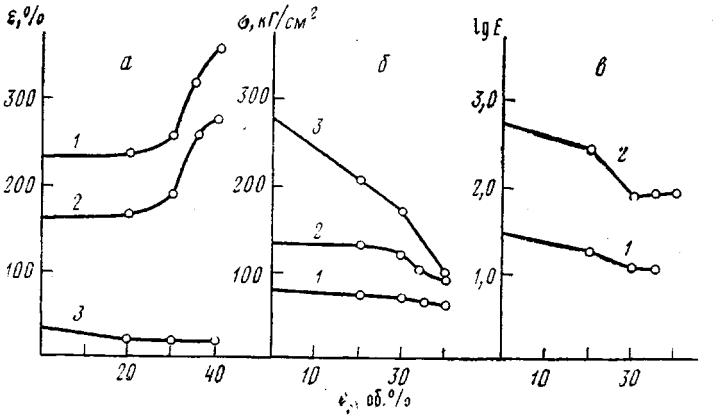

Рис. 4. Зависимость деформации при разрыве (*а*), прочности (*б*) и модуля упругости (*в*) от состава растворителя, из которого сформована пленка ($c_г$ – содержание гексана в смеси его с хлороформом). Цифры на кривых соответствуют содержанию ПА в блок-сополимере: *1* – 25, *2* – 40, *3* – 66,5 вес.%

разом при возрастании $\varphi_{ПА}$. С увеличением длины ПА-блока с 10 до 20 звеньев при одном и том же $\varphi_{ПА}$ прочность блок-сополимера практически не изменяется, а деформация уменьшается (табл. 2).

На рис. 3 приведена зависимость плотности работы разрушения от состава блок-сополимера. Оказалось, что в отличие от прочности эта харак-

Таблица 3

Зависимость механических свойств и структуры пленок блок-сополимера от природы растворителя

Растворитель	Селективность по отношению к:	σ, кГ/см²	ε, %	E, кГ/см²	Расстояние между доменами d, Å
Хлороформ	Общий	130	160	660	220
Тетрагидрофуран	»	105	180	–	205
Диоксан	»	155	150	–	215
Тетрахлорэтан	ПА	190	95	1000	215
Циклогексанон	»	175	70	1270	195
Ксилол	ПДМС	30	220	75	175
Хлороформ:гексан (60:40)	»	95	280	100	190
Хлороформ:толуол (70:30)	»	90	420	290	190
Хлороформ:гексан (40:60) *	»	105	375	–	140
Ксилол (из студня)	»	95	270	–	165

* Пленка из хлороформа, набухшая в смеси хлороформ — гексан и высушенная.

теристика зависит от состава немонотонно и проходит через максимум при соотношении звеньев $N_{Ar} : N_{Si} = 10 : 70$.

Механические свойства пленок блок-сополимера зависят также от их предыстории (табл. 3). При переходе от общего к селективному к ПА растворителю значительно возрастают прочность и модуль упругости и уменьшается удлинение пленки; наоборот, в случае растворителя, селек-

тивного к ПДМС, резко уменьшаются прочность и модуль упругости и возрастает удлинение, т. е. пленка приближается по свойствам к тому компоненту, для которого растворитель является селективным. Следует отметить, что влияние растворителя в большей степени сказывается на деформации пленки, чем на ее прочности. Так, изменение характера растворителя приводит к шестикратному изменению деформируемости и изменению модуля упругости блок-сополимера на ~1,5 порядка.

Возрастание высокоэластичности происходит также при получении пленки через стадию студня по сравнению с пленкой, полученной из того

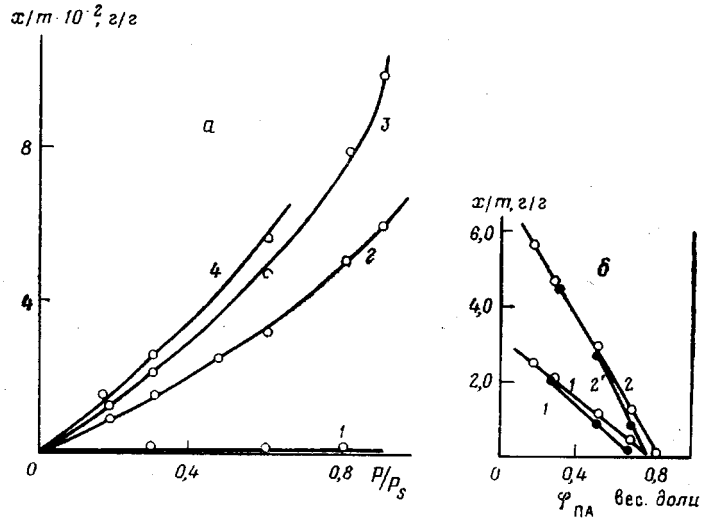

Рис. 5. *а* – Изотермы сорбции гексана на блок-сополимерах, содержащих: *1* – 87, *2* – 66,5, *3* – 40, *4* – 25 вес.% ПА; *б* – зависимость количества поглощенного гексана от содержания ПА при активности пара растворителя 0,3 (*1* и *1'*) и 0,6 (*2* и *2'*) в пленках блок-сополимеров, полученных из хлороформа (*1* и *2*) и из смеси хлороформа с гексаном в соотношении 60 : 40 об.% (*1'* и *2'*)

же растворителя через стадию раствора (например, в случае ксилола), или после набухания пленки в среде, в которой она образует студень, и последующего ее высушивания.

Аналогичные закономерности наблюдали авторы [13] в блок-сополимере ПДМС и полиариленсульфоноксида, однако в блок-сополимере ПДМС и ПА изменение природы растворителя приводит к значительно большему диапазону изменения свойств, что, по-видимому, также связано с большей несовместимостью ПА и ПДМС, чем ПДМС и полиариленсульфоноксида.

С увеличением количества гексана в растворе (рис. 4) происходит существенное возрастание удлинения и значительно менее заметное уменьшение прочности, т. е. приближение свойств блок-сополимера к свойствам ПДМС-фазы. Из рис. 4 видно, что влияние растворителя значительно меньше сказывается на свойствах блок-сополимеров, сильно обогащенных одним из компонентов, чем на блок-сополимере состава 10 : 100 с близким весовым соотношением компонентов.

На рис. 5, *а* приведены типичные изотермы сорбции гексана (селективного растворителя) для блок-сополимеров различного состава. Можно видеть, что сорбционная емкость S_{p/p_s} образцов уменьшается по мере увеличения содержания блоков ПА. При этом зависимость между S_{p/p_s} и $\varphi_{ПА}$ выражается прямой (рис. 5, *б*), пересекающей ось абсцисс при $\varphi_{ПА}$=0,75 (состав 10/20). Увеличение содержания гексана в растворе, из которого

получена пленка, несколько изменяет характер этой зависимости, вызывая ее отклонение от линейной, начиная с состава 10 : 57. Пересечение этой кривой с осью абсцисс происходит при меньшем содержании ПА ($\varphi_{ПА}$=0,7).

Отклонение опытных данных от аддитивной зависимости сорбционной емкости от состава указывает на уменьшение доли ПДМС-фазы, участву-

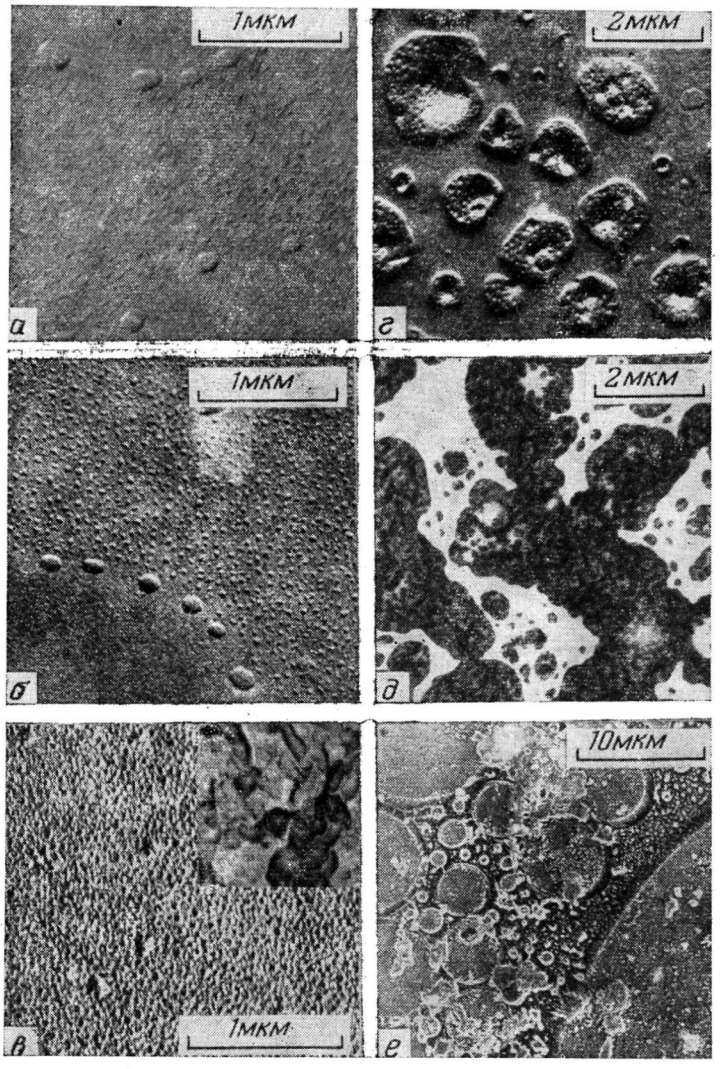

Рис. 6. Электронно-микроскопические микрофотографии образцов блок-сополимеров состава $N_{Ar} : N_{Si}$:

а — 10:330, *б* — 10:100, *в* — 10:34; *г*, *д* — 10:10 (разные участки образца), *е* — смеси ПА и ПДМС

ющей в сорбционном процессе, что, по нашему мнению, свидетельствует о начале процесса обращения фаз, который завершается при составе блок-сополимера 10 : 10. В ходе этого процесса возможно образование структур типа множественных эмульсий, которые экспериментально наблюдаются электронно-микроскопическим методом. По данным сорбционных измерений эти структуры начинают возникать при составе 10 : 57 (менее 2%), затем их число нарастает, достигая 18% при составе 10 : 34 (табл. 4).

Кроме того, исключение части ПДМС-фазы из процесса сорбции в образцах, полученных из обогащенного гексаном раствора, может быть связано с экранизацией ее доменами ПА в результате уменьшения размера доменов при повышении селективности растворителя, что следует из прямых электронно-микроскопических измерений, и возрастания общей поверхности раздела.

Рис. 6 иллюстрирует общий характер изменения коэффициента диффузии D селективного растворителя в блок-сополимерах. Можно видеть, что по мере приближения к $\varphi_{ПА}=0{,}8$ (10 : 10) $D\to 0$, т. е. система по диффузионным свойствам приближается к чистому ПА. Заметим, что граница перехода к свойствам ПА-фазы совпадает с результатами сорбционных измерений.

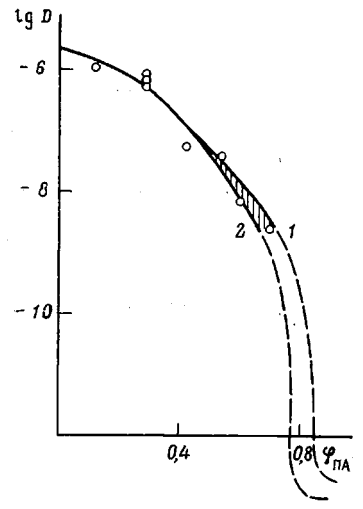

Рис. 7. Зависимость коэффициента диффузии гексана D ($см^2/сек$) от содержания ПА в блок-сополимере и влияние на него предыстории образца:

1 — в пленках блок-сополимеров, полученных из хлороформа; *2* — из смеси хлороформа с гексаном в соотношении 60:40 об.%

Поскольку гексан проникает только в фазу ПДМС, то уменьшение его диффузии происходит достаточно монотонно до тех пор, пока ПДМС является непрерывной фазой независимо от размера и формы дисперсных частиц ПА. Приближение коэффициента диффузии к нулевому значению в очень узком интервале составов указывает на возникновение сплошной ПА-фазы, в которую гексан не способен проникать.

Так же, как и в сорбционных измерениях, введение гексана в раствор при формировании образцов сказывается на величинах коэффициента диффузии гексана в блок-сополимерах одного и того же состава, приводя к уменьшению D. Такая зависимость коэффициента диффузии от предыстории образца отсутствует при диффузии общего для обеих фаз растворителя — хлороформа [14]. Разброс экспериментальных данных по константам диффузии в области составов от 50 до 80% ПА (обозначенный заштрихованной областью на рис. 7), по нашему мнению, может быть связан, по аналогии с сорбцией, также с эффектом процесса постепенного обращения фаз, в результате которого часть доступной фазы ПДМС оказывается исключенной из процесса переноса.

Электронно-микроскопические исследования показали, что все исследованные образцы блок-сополимеров двухфазны, однако размеры фазовых образований, характер их взаимного расположения и форма частиц дисперсной фазы различны и несколько зависят от размера и соотношения размеров блоков и от условий получения образца. Рассмотрение представленных на рис. 7 микрофотографий показывает, что при составе 10 : 330 фазовая структура характеризуется двумя резко различными размерами частиц ПА, имеющих сферическую форму с диаметрами 1500 Å и 180—220 Å, причем, если микрофазы сравнительно равномерно распределены в объеме образца, то крупные частицы, как правило, обрамляют области, практически лишенные фазы ПА. С увеличением содержания ПА-блоков количество крупных образований уменьшается, уменьшается и содержание областей, лишенных микрофаз ПА. Начиная с состава 10 : 34, крупные фазовые образования практически не встречаются.

Однако увеличение содержания ПА приводит к появлению новых форм фазовых образований — цилиндров значительной протяженности, объединяющихся в местах сращивания в сетку. Впервые такие образования по-

являются в очень небольшом количестве в блок-сополимере состава 10 : : 100, а при составе 10 : 34 они занимают большие области, сосуществующие с областями, содержащими близко расположенные сферические микрофазы ПА. В образце состава 10 : 10 возникает структура, типичная для области обращения фаз. Заметим, что образования типа множественных эмульсий появляются уже в образцах состава 10 : 57, а при приближении к составу 10 : 10 их количество резко возрастает.

Сравнение размеров фазовых частиц или доменов, образованных блоками ПА, показывает, что для большинства образцов они изменяются в

Таблица 4

Зависимость количества обращенной ПДМС-фазы от предыстории образца

$N_{Ar} : N_{Si}$	Объемная доля ПДМС, %	Доля обращенной ПДМС-фазы от ее общего количества, %	$N_{Ar} : N_{Si}$	Объемная доля ПДМС, %	Доля обращенной ПДМС-фазы от ее общего количества, %
10:57	60	5	20:38	32	18–20
10:34	46	12	10:10	20	100

интервале 180–250 Å, лишь в отдельных случаях размер достигает 320–350 Å. Число блоков в домене колеблется от 250 до 800. Следует отметить, что кривые распределения частиц по размерам, приведенные на рис. 8, *а*, имеют различную форму: для состава 10 : 330 – резко асимметричную с длинным участком в области больших размеров и слабо выраженным максимумом; для состава 10 : 100 – форму, близкую к гауссовой. При увеличении размера ПА-блока при постоянном соотношении компонентов (составы 10 : 100 и 20 : 200) несколько смещается (на 50–60 Å) наиболее вероятный размер ПА доменов, но характер кривых распределения по размерам полностью сохраняется.

Важно отметить, что наблюдаемая структура не зависит от числа блоков, а определяется только соотношением их размеров. Так, для образцов одного и того же состава (10 : 100), содержащих 3 и 12 пар блоков*, структура оказалась весьма близкой.

Интересно сравнение размеров фазовых образований для смесей гомополимеров и блок-сополимеров. Из рис. 7 можно видеть, что средний размер фазы ПА, содержащегося в количестве менее 5%, в ПДМС ($M=2\cdot 10^6$) составляет 10–20 *мкм*, тогда как размер фазы ПДМС в ПА (в образце, полученном поливом из 5%-ного раствора смеси при соотношении компонентов 1 : 1 с последующим механическим удалением выделившегося из смеси ПДМС) составляет 20–30 *мкм*.

Расстояние между доменами, как видно из рис. 8, *б* и *в*, возрастает с увеличением длины ПДМС с 34 до 200 звеньев, а далее несколько уменьшается, что хорошо согласуется с данными малоуглового рассеяния рентгеновых лучей, хотя абсолютные значения расстояний, определенных двумя рассматриваемыми структурными методами, как видно из рис. 8, *в* и 9, несколько расходятся.

Изменение предыстории при одном и том же составе блок-сополимера (10 : 100) приводит к существенному изменению его структуры. Наиболее чувствительным структурным параметром является при этом форма кривых распределения частиц по размерам. В частности, обогащение раствора осадителем приводит к искажению формы кривой. При этом чем больше содержание гексана и чем выше скорость испарения растворителя, тем

* Молекулярные массы блок-сополимеров определены в лаборатории исследования полимеров ИНЭОС АН СССР Л. В. Дубровиной и М. А. Пономаревой методом светорассеяния в трех растворителях, за что мы приносим им большую благодарность.

более асимметрична кривая распределения фаз по размерам (рис. 8, *г*). При обогащении раствора гексаном наблюдается тенденция к уменьшению размеров как самих доменов, так и расстояний между ними. Наряду с этим увеличивается содержание крупных фазовых образований, аналогичных тем, которые возникают при увеличении содержания ПДМС в блок-сополимере. Описанные изменения структуры блок-сополимера, свя-

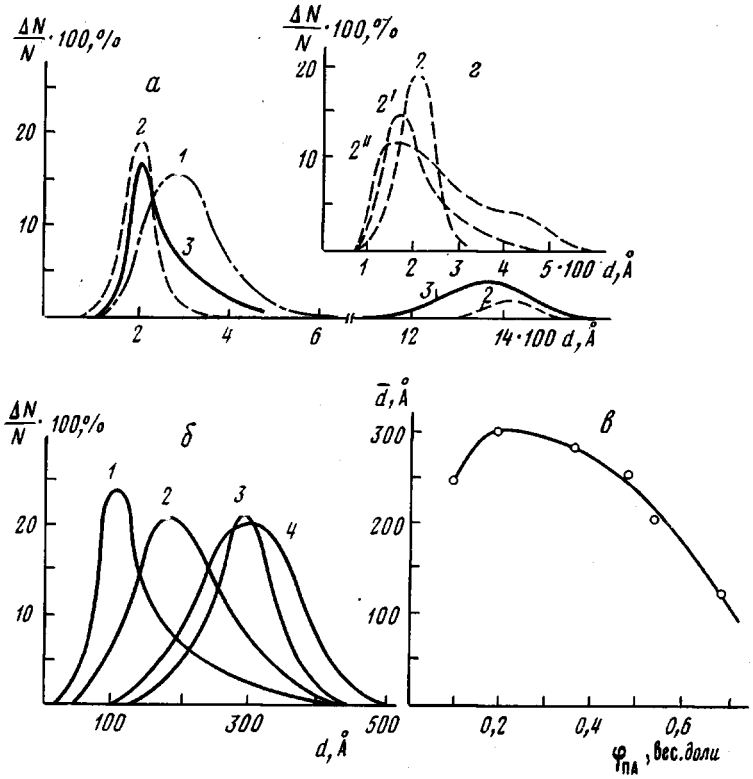

Рис. 8. Распределение по размерам доменов ПА (*а*) и расстоянию между ними (*б*), зависимость расстояния между ними от содержания ПА (*в*) и распределение по размерам доменов в образцах блок-сополимера состава 10 : 100, полученных из раствора, содержащего 0 (*2*), 20 (*2'*) и 40 (*2''*) об.% гексана (*г*)

а, б: N_{Ar} : N_{Si}=10:34 (*1*), 10:100 (*2*), 10:200 (*3*), 10:330 (*4*)

занные с селективностью растворителя, проявляются значительно в большей степени для состава 10 : 100, чем для составов 10 : 200 и 10 : 34.

Рентгенограммы всех исследованных блок-сополимеров содержат только один рефлекс, который характеризует расстояние между структурными элементами, представляющими собой упомянутые выше микрофазы ПА. Отсутствие этого рефлекса наблюдается только для состава 10 : 10 и указывает на отсутствие доменной структуры в блок-сополимере этого состава. На рис. 9, *а* видно, что с возрастанием длины ПДМС-блока с 34 до 200 звеньев при одном и том же размере ПА-блоков (10 звеньев) расстояние между ПА-доменами увеличивается, а с дальнейшим ростом ПДМС-блока оно начинает уменьшаться. Последняя точка на кривой относится к блок-сополимеру состава 5 : 330 (т. е. содержащему меньший ПА-блок), что соответствует тому же содержанию ПДМС, что и в образце состава 10 : : 660 и поэтому характеризует процесс изменения структуры блок-сополимера при дальнейшем изменении состава. Казалось бы, с увеличением длины ПДМС-блока ПА-домены должны располагаться на все больших расстояниях друг от друга. Однако полученный результат может быть

понят в сопоставлении с приведенными выше данными электронно-микроскопических исследований о возникновении крупных фазовых образований ПА и ПДМС, которые лежат за пределами чувствительности рентгеновского метода. Возникновение таких образований приводит к сближению более мелких ПА-доменов, что и фиксируется на рентгенограмме.

Большой интерес представляют результаты изучения зависимости структуры блок-сополимеров от их предыстории. Из рис. 9, *б* видно, что увеличение селективности растворителя к ПДМС (обогащение гексаном) приводит к уменьшению расстояния между ПА-доменами. Такое же и даже более значительное уменьшение расстояния между доменами про-

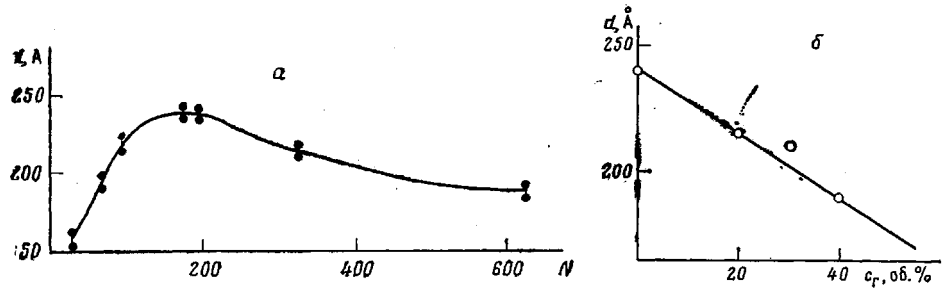

Рис. 9. Зависимость расстояний между доменами, оцененных методом малоуглового рассеяния рентгеновых лучей, от числа звеньев в блоке ПДМС (*а*) и от содержания гексана $c_г$ в смеси с хлороформом, из которой получен образец блок-сополимера состава 10 : 100 (*б*)

исходит при других способах увеличения селективности и изменения предыстории образца. Например, при получении пленки из раствора хлороформа в атмосфере насыщенных паров ксилола и постепенной замене состава растворителя по мере конденсации ксилола и испарения хлороформа расстояние между доменами уменьшается с 215 до 165 Å.

Проведенное сопоставление свойств и структурных характеристик блок-сополимеров в широком интервале изменения их состава и предыстории позволяет говорить о следующих особенностях фазовой структуры блок-сополимера полиблочного типа. Во-первых, такие блок-сополимеры не образуют столь регулярно организованной дисперсной фазы, состоящей из блоков ПА, которая характерна для двух- и трехблочных сополимеров стирола с диенами, хотя по размеру блоки ПА и ПДМС близки к некоторым изученным двухблочным сополимерам. Можно полагать, что по характеру упаковки частиц дисперсной фазы полиблочные блок-сополимеры занимают промежуточное положение между двух- и трехблочными сополимерами и смесями полимеров.

Во-вторых, для полиблочного сополимера характерно отсутствие четко выраженного момента обращения фаз, наблюдающегося в двух- и трехблочных сополимерах, а имеет место растянутая область обращения фаз, выражающаяся в постепенном переходе от одного типа структуры к другому, а также сосуществование различных структурных морфологических образований при одном и том же составе в области переходных составов. Столь протяженный интервал обращения фаз приводит к тому, что косвенные методы оценки структуры по изменению свойств полимера обнаруживают обращение фаз при различном составе блок-сополимера. Так, по данным измерения динамических механических свойств и фотоупругости [14], обращение фаз наблюдается при составе 10 : 100 и 10 : 80. Резкое возрастание модуля упругости и возникновение максимума плотности работы разрушения происходят при составе 10 : 70. Изменения перечисленных свойств могут быть связаны с возникновением сетки физических связей в полимере. И действительно, электронно-микро-

скопическое исследование показывает, что именно в указанной области составов в отдельных участках блок-сополимера впервые появляется сетка между структурными элементами удлиненной формы, которая развивается по мере обогащения блок-сополимера полиарилатом. С другой стороны, коэффициент диффузии гексана резко стремится к нулю при составе 10 : 10. Поскольку гексан не проникает в фазу ПА, то нулевое значение коэффициента диффузии свидетельствует о наличии сплошной ПА-фазы, т. е. изменение диффузии селективного растворителя указывает на завершение процесса обращения фаз.

Таким образом, неодинаковая чувствительность разных физических свойств к изменению структуры и соответственно различная информация, получаемая из тех или иных косвенных методов о процессе обращения фаз, в сопоставлении с прямыми структурными измерениями позволили всесторонне охарактеризовать структуру поли-(арилатдиметилсилоксанового) блок-сополимера и процесс обращения фаз, протекающий в интервале содержания ПА 55—80%.

В-третьих, важной особенностью структуры поли-(арилатдиметилсилоксана) является одновременное наличие фазовых образований разного размера, причем возникновение крупных фаз ПА и ПДМС приводит к сближению более мелких ПА-доменов. Этот процесс является проявлением углубления сегрегации, протекающей в тем большей степени, чем больше обогащен блок-сополимер полидиметилсилоксаном и чем более селективен к ПДМС растворитель. Результатом углубления сегрегации является приближение свойств пленок блок-сополимера к свойствам чистого ПДМС.

Структура и свойства пленок блок-сополимера зависят так же, как и в двух- и трехблочных сополимерах, от условий формирования пленки, определяемых главным образом селективностью растворителя, но в исследованном блок-сополимере эта зависимость выражена еще сильнее вследствие высокой несовместимости блоков ПА и ПДМС. При этом влияние растворителя оказывается значительно больше для блок-сополимера, содержащего близкие количества обоих компонентов, чем для составов, обогащенных одним или другим компонентом.

Отмеченные особенности фазовой структуры связаны, как нам кажется, с практически полной несовместимостью блоков ПА и ПДМС, о чем свидетельствуют постоянство двух температур стеклования в блок-сополимере и термодинамическое исследование взаимодействия этих компонентов. Именно этим, по-видимому, объясняется очень высокая степень их сегрегации, несмотря на полиблочный характер блок-сополимера, образование различных морфологических типов структур, растянутая область обращения фаз. С другой стороны, нерегулярность упаковки частиц дисперсной фазы, вероятно, свидетельствует о композиционной неоднородности строения цепи блок-сополимера.

Обнаруженные особенности строения и свойств поли-(арилатдиметилсилоксанового) блок-сополимера указывают пути направленного регулирования его структуры с целью достижения требуемых свойств материалов на его основе.

Институт элементоорганических соединений АН СССР
Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию
13 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. *M. E. Folkes, A. Keller,* The Physics of Glassy Polymers, ed. R. N. Haward, London, 1973, p. 548.
2. *B. Gallot,* Pure Appl. Chem., *38*, 1, 1974.
3. *B. Matsuo, S. Sagal, H. Asai,* Polymer, *10*, 79, 1969.
4. *В. А. Каргин, В. А. Кабанов, Н. А. Платэ, Н. П. Павличенко,* Высокомолек. соед., *2*, 433, 1960.

5. *V. A. Kargin,* J. Polymer Sci., *C* 4, 1601, 1963.
6. *S. Krause,* Macromolecules, *3*, 84, 1970.
7. *А. С. Рамш, Е. А. Сидорович, В. В. Коршак, С. Б. Долгоплоск, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова,* Докл. АН СССР, *221*, 361, 1975.
8. *М. Р. Киселев, Э. И. Левко, В. М. Лукьянович,* Заводск. лаб., *2*, 201, 1966.
9. *И. И. Петрова,* Кандидатская диссертация, Москва, ИФХ АН СССР, 1974.
10. *Ю. К. Годовский, И. И. Дубовик, В. С. Папков, П. М. Валецкий, С. Б. Долгоплоск, Г. Л. Слонимский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак,* Докл. АН СССР, *232*, 105, 1977.
11. *В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин,* Приборы и техника эксперимента, 1968, № 2, 204.
12. *B. M. Biach, K. P. Kambour, A. R. Shultz,* J. Polymer Sci., Polymer Letters, Ed., *12*, 247, 1974.
13. *A. Noshay, M. Matzner, C. N. Merriam,* Angew. Makromolek. Chemie, *29/30*, 47, 1973.
14. *А. С. Рамш, Е. А. Сидорович,* Сб. Физические свойства эластомеров, под ред. А. И. Марея, «Химия», 1975.

STRUCTURE, PROPERTIES AND THE PROCESS OF PHASE CONVERSION IN POLY(ARYLATE ORGANOSILOXANE) POLYBLOCK COPOLYMER

Rogovina L. Z., Chalykh A. E., Valetsky P. M., Nekhaenko E. A., Genin Ya. V., Zakharova N. I., Levin E. I., Dolgoplosk S. B., Vinogradova S. V., Slonimsky G. L., Korshak V. V.

Summary

The comparison of structure (using the methods of electron microscopy and low angle X-Ray scattering) and properties (glass temperature, mechanical properties, sorption and diffusion of selective solvent) has been carried out in poly (arylate dimethylsiloxane) polyblock copolymer depending on the chemical structure of chain and the selectivity of solvent. It is shown that main features of polyblock copolymer are: the carrying out of the phase conversion process in the wide range of compositions of block-copolymer, the presence of several levels of segregation and less regular than in two- and three-block copolymers, phase organization.