

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1980

УДК 541.64:539.2:536.7

СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИБЛОЧНЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИ-(АРИЛАТ-ДИМЕТИЛСИЛОКСАНА)

*Роговина Л.З., Чалых А.Е., Адамова Л.В.,
Алиев А.Д., Нехаенко Е.А., Валецкий П.М.,
Слонимский Г.Л., Тагер А.А.*

Проведено сравнительное термодинамическое и структурное исследование полиблочных сополимеров и смесей полиарилата и полидиметилсилоксана. Определена взаимная растворимость компонентов, измерена свободная энергия смешения компонентов во всей области составов и показана превалирующая роль вклада в нее поверхностной энергии. Рассчитаны величины поверхностного напряжения, которое оказалось значительно меньше в блок-сополимерах, чем в смесях.

Специфические особенности блок-сополимеров, проявляющиеся в независимости свойств составляющих их компонентов и сближающие их со смесями соответствующих гомополимеров, связаны с особенностями процессов сегрегации блоков, с одной стороны, и состоянием границы раздела — с другой [1, 2]. Теоретические оценки показали [3—7], что возможность и глубина процесса микрорасслоения и возникающий при этом тип дисперсных структур определяются в конечном счете термодинамической совместимостью блоков друг с другом. Поэтому для оценки, предсказания и направленного регулирования фазовой структуры сополимера необходимо знание как параметров, характеризующих систему в целом (например, термодинамической устойчивости), так и локальных, связанных с взаимной растворимостью блоков, размерами и природой межфазной границы, как в самих БСП, так и в смесях составляющих их компонентов. Исследования подобного рода немногочисленны [2], несмотря на их очевидную практическую и научную значимость.

Цель настоящей работы — сравнительное термодинамическое и структурное исследование блок-сополимеров полиблочного строения поли-(арилат-диметилсилоксана) и смесей полиарилата (ПА) и полидиметилсилоксана (ПДМС).

В качестве объектов исследования использовали: БСП, ПА и ПДМС, смеси олигомеров, служащих блоками, смеси высокомолекулярных гомополимеров. Полиблочные сополимеры с регулярно чередующимися блоками ПА и ПДМС были получены методом гетерофункциональной поликонденсации в растворе соответствующих олигомеров, содержащих гидроксильные (ПА) и диметиламинные (ПДМС) концевые группы [8]. Исследованные блок-сополимеры содержали 23, 40 и 60 вес.% ПА, что соответствует молекулярной массе \bar{M} блоков ПДМС 14 800, 7400 и 2500 при молекулярной массе блоков ПА 5000. Число пар блоков в этих блок-сополимерах, как следует из определения их молекулярных масс, варьируют от 3 до 8. Для приготовления смесей использовали как олигомеры, соответствующие по молекулярной массе блокам (ПА с $\bar{M}=5000$ и 10 000, ПДМС с $\bar{M}=7400$), так и полимеры (ПА с $\bar{M}=60\,000$, ПДМС с $\bar{M}=10^6$), в различных соотношениях 20—80 вес.% ПА.

Исследования термодинамических характеристик и фазовой структуры поли-(арилат-диметилсилоксанов) и смесей высокомолекулярных гомополимеров проводили на пленках, которые получали из 5%-ных растворов в хлороформе; ПА использовали в виде порошка, а ПДМС — в виде жидкости. Термодинамическую устойчивость блок-сополимеров и смесей полимеров оценивали по концентрационной зависимости

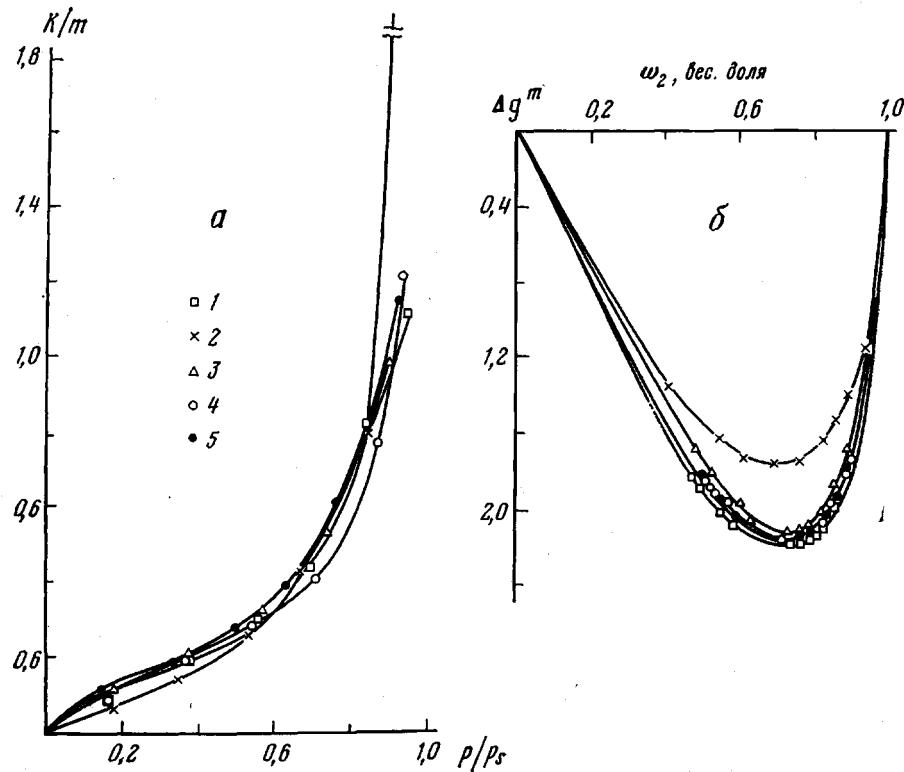


Рис. 1. Изотермы сорбции хлороформа блок-сополимерами ПА (1) и ПДМС (2), содержащими 0,23 (3), 0,40 (4) и 0,66 (5) ПА (а), и рассчитанные из них концентрационные зависимости ΔG_m (б)

свободной энергии смешения полимеров ΔG , которую рассчитывали по методу, предложенному в работах [9, 10], позволяющему исключить влияние растворителя. Использовали следующий термодинамический цикл: I: ПА + ПДМС = раствор X – ΔG_x , раствор X + хлороформ = раствор III – ΔG_{III} ; II: ПА + хлороформ = раствор I – ΔG_I , ПДМС + хлороформ = раствор II – ΔG_{II} , раствор I + раствор II = раствор IV – ΔG_{IV} . Отсюда $-\Delta G_x - \Delta G_{III} = -\Delta G_I - \Delta G_{II} - \Delta G_{IV}$. Принимая, что для разбавленных растворов $\Delta G_{IV} = 0$, получаем

$$\Delta G_x = (\omega_1 \Delta G_I + \omega_2 \Delta G_{II}) - \Delta G_{III}, \quad (1)$$

где ω_1 и ω_2 – весовые доли полимеров или блоков в исследованном образце; ΔG_I , ΔG_{II} и ΔG_{III} – свободные энергии смешения ПА, ПДМС и их смесей или блок-сополимеров с общим растворителем соответственно, отнесенные на 1 г компонента.

Для определения величин ΔG_I , ΔG_{II} и ΔG_{III} изучали изотермическую сорбцию хлороформа при температуре 25° весовым методом на образцах гомополимеров, блок-сополимеров и смесей, в области активностей пара растворителя $p/p_s = 0,05 - 0,99$ [11]. Для этого использовали сорбционную вакуумную установку с чувствительностью кварцевой спирали 0,1–0,5 мк/мг. В качестве примера на рис. 1, а приведены изотермы сорбции хлороформа блок-сополимерами различного состава. Можно видеть, что для всех образцов, за исключением ПДМС, изотермы сорбции представляют собой S-образные кривые с выпуклым вверх участком в области малых активностей пара растворителя. Методика обработки изотерм сорбции не отличалась от описанной в работе [10]: по уравнению $\Delta \mu_i = RT \ln p/p_s$ рассчитывали химические потенциалы растворителя, затем по уравнению Гиббса – Дюгема – химические потенциалы полимерных компонентов $\Delta \mu_1$ и, наконец, из $\Delta g^m = \omega_1 \Delta \mu_1 + \omega_2 \Delta \mu_2$ – свободную энергию смешения каждого компонента с хлороформом. На рис. 1, б приведены концентрационные зависимости Δg^m , по которым производился перерасчет на ΔG_I , ΔG_{II} и ΔG_{III} , отнесенные на 1 г полимерной составляющей [10]. По этим значениям и уравнению (1) были рассчитаны свободные энергии образования систем данного состава ΔG_x . Результаты расчетов приведены на рис. 2.

Растворимость ПДМС и ПА ($M=60\,000$) определяли методом рентгеновского микромонтизма [12]. С этой целью пленку ПА помещали в олигомеры ПДМС различной молекулярной массы и выдерживали в течение 2–10 час. при температурах 20–230°. Затем образцы извлекали, освобождали от избытка ПДМС, срезали на ультрамикротоме и по ранее описанной методике [12] определяли по изменению интенсивности характеристического рентгеновского излучения линии $Si K_{\alpha}$ кривые распределения ПДМС в матрице ПА (рис. 3, а). О растворимости ПДМС и ПА судили по концентрации, устанавливавшейся на границе контакта полимера и олигомера (рис. 3, б).

Измерения проводили для образцов ПДМС с $M=760$ –12 200, которые характеризовались узкими ММР ($M_w/M_n=1,18$ –1,30).

Одновременно изучено фазовое равновесие в тройных системах ПА – ПДМС – хлороформ. Предварительно по приведенным выше изотермам сорбции хлороформа были рассчитаны параметры его взаимодействия χ_1 с ПА и ПДМС. Расчет проводили по уравнению

$$\ln p/p_s = \ln(1-\varphi_2) + \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2, \quad (2)$$

где φ_2 – объемная доля полимера в растворе, p/p_s – относительное давление пара [13]. На рис. 4 представлены концентрационные зависимости χ_1 для обеих систем. Видно, что для системы ПДМС – хлороформ χ_1 возрастает с ростом концентрации полимера, для ПА – хлороформ – в области концентрированных растворов (малых разбавлений) χ_1 является убывающей функцией концентрации.

Рис. 2. Изменение свободной энергии смешения с составом смесей ПДМС – ПА (1) и их полиблочных сополимеров (2)

Экстраполируя зависимость $\chi_1 - \varphi_2$ на нулевое разбавление, получили для обеих систем $\chi_1 \approx 0,32$. Это означает, что хлороформ является одинаково хорошим растворителем и для ПА, и для ПДМС, что в свою очередь позволяет судить о взаимодействии полимеров друг с другом по их взаимодействию в среде растворителя [14].

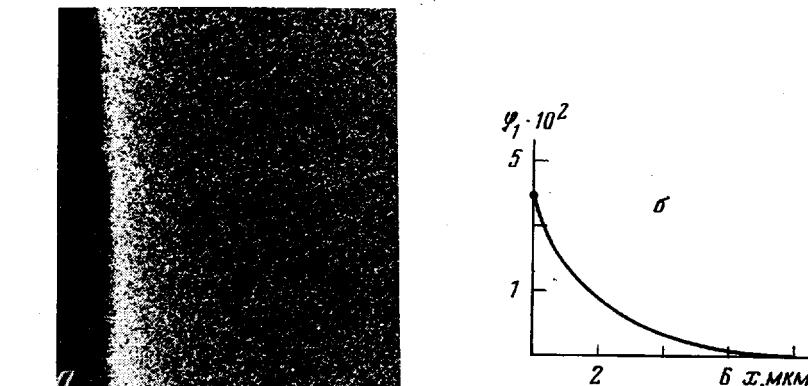


Рис. 3. Диффузионная зона в системе ПА – олигомер – ПДМС ($M=760$)
после отжига при 220° в течение 2 час.:

а — в лучах характеристического рентгеновского излучения кремния, б — диффузионный профиль; х — координата диффузии

Треугольные фазовые диаграммы в системах ПА – ПДМС – хлороформ получали двумя способами – по точкам помутнения и по составу существующих фаз, и строили их, пользуясь методом Розебома [15] *. По первому способусливали 10%-ные растворы каждого из олигомеров в хлороформе в различных объемных соотношениях и к образовавшимся мутным растворам добавляли хлороформ до образования прозрачных растворов. Момент перехода принимали за точку на бинодали в трехкомпонентной системе. По второму способу растворы олигомеров концентраций 3, 5, 10 и 20%сливали в одинаковых соотношениях, в течение длительного времени выдерживали до полного расслоения, разделяли на два слоя, которые сушили до постоянного веса. Количество ПДМС в слоях определяли по содержанию кремния, кон-

* Согласно этому методу состав системы в каждой точке выражается отрезками прямых, параллельных сторонам треугольника, проведенными из этой точки к стороне, противоположной вершине, соответствующей 100%-ному содержанию каждого из компонентов.

центрацию которого оценивали спектрофотометрическим методом [16]*. На рис. 5 приведены диаграммы фазового состояния исследованных систем, полученные двумя способами. Можно видеть, что результаты находятся в хорошем согласии между собой.

Надмолекулярную организацию образцов смесей и блок-сополимеров исследовали методами электронной микроскопии [17]. Для выявления структурно-морфологических особенностей образцов использовали метод тонких пленок, срезов в сочетании с травлением в плазме высокочастотного кислородного разряда. Условия травления не отличались от описанных в работе [18]. Величины удельных поверхностей рассчитывали по микрофотографиям, используя метод секущих [19, 20].

Смеси полиарилата с полидиметилсиликсаном. Анализ результатов определения взаимной растворимости олигомеров и полимеров в бинарных (рис. 6) и трехкомпонентных системах (рис. 5) и надмолекулярной организации смесей (рис. 7) показал, что растворимость φ_1 ПДМС в ПА крайне мала и не превышает 2–5% даже для ПДМС с $M=760$.

С повышением температуры φ_1 возрастает. При этом имеет место линейная зависимость в координатах уравнения (рис. 6, б)

$$\varphi_1 = A \exp(-G_m^E/RT), \quad (3)$$

где A — постоянная, G_m^E — избыточная свободная энергия смешения компонентов [21]. С увеличением молекулярной массы олигомера диметилсиликсана φ_1 уменьшается (рис. 5 и 6, б). Можно видеть, что заметное увеличение растворимости наступает лишь при $M < 1840$. Соотношение (3) и экспериментальные данные по температурной зависимости φ_1 были использованы при расчетах свободной энергии смешения компонентов G_m , которая идентична ΔG_x (расчет последней приведен ранее). Идеальную G_m^L оценивали, используя выражения теории Флори—Хаггинса — Скотта. Результаты расчетов показывают, что G_m изменяется с изменением ММ олигомера от 1 дж/г для $M=760$ до 0,2 дж/г для $M=12\,200$. Заметим, что G_m имеет отрицательный знак, поскольку характеризует ту область составов, в которой компоненты совместимы друг с другом.

Определение взаимной растворимости ПА и ПДМС в растворах с хлороформом показало, что φ_1 является функцией концентрации олигомеров в растворе. При содержании олигомеров $<3\%$ в растворе происходит их полное совмещение при всех соотношениях. Однако уже при концентрации 10% совместимость резко уменьшается и достигает 4,6% в случае ПДМС с $M=7400$ и 3,7% с $M=25\,000$. При 20%-ной концентрации олигомеров в растворе растворимость не превышает при комнатной температуре 1–2% ПДМС в ПА, т. е. выделившиеся фазы являются практически чистыми, как это видно из рис. 5, а. Низкие значения взаимной растворимости олигомеров и полимеров в растворах с хлороформом, составляющие единицы и доли процентов, характерные для растворов с концентрацией $>10\%$, и ее зависимость от молекулярной массы олигомеров согласуются с данными, полученными для бинарных систем. Из рис. 5, б видно, что введение в состав раствора селективного растворителя (гексана) понижает критические концентрации растворения компонентов и уменьшает взаимную растворимость олигомеров.

Зависимость свободной энергии смешения олигомеров и гомополимеров, а также блок-сополимеров от состава для бинарной системы ПА — ПДМС

* Определение кремния проведено в лаборатории микроанализа ИНЭОС АН СССР Г. А. Добычиной и Т. М. Шаниной, которым авторы выражают большую благодарность.

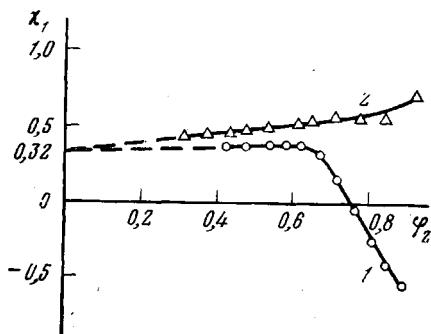


Рис. 4. Зависимость параметра взаимодействия χ_1 от концентрации ПА с $M=5000$ (1) и ПДМС с $M=7500$ (2) в растворах их в хлороформе

представлена на рис. 2. Можно видеть, что кривые $\Delta G_x - \varphi_1$ для всех исследованных систем в большей области составов лежат в положительной области и выпуклы вверх ($\Delta G_x > 0, \partial^2 G / \partial \varphi_1^2 > 0$). Лишь в области малых концентраций ПДМС в ПА, как следует из приведенного выше расчета на основе взаимной их растворимости, $\Delta G_x < 0$. В области малых концентраций ПА ΔG_x не может быть измерено описанными выше методами и потому остается неизвестным. Переход от $\Delta G_x < 0$ к $\Delta G_x > 0$ соответствует переходу системы от однофазной к термодинамически неустойчивой — двухфазной. Для смесей высокомолекулярных ПА и ПДМС и олигомеров наблюдается

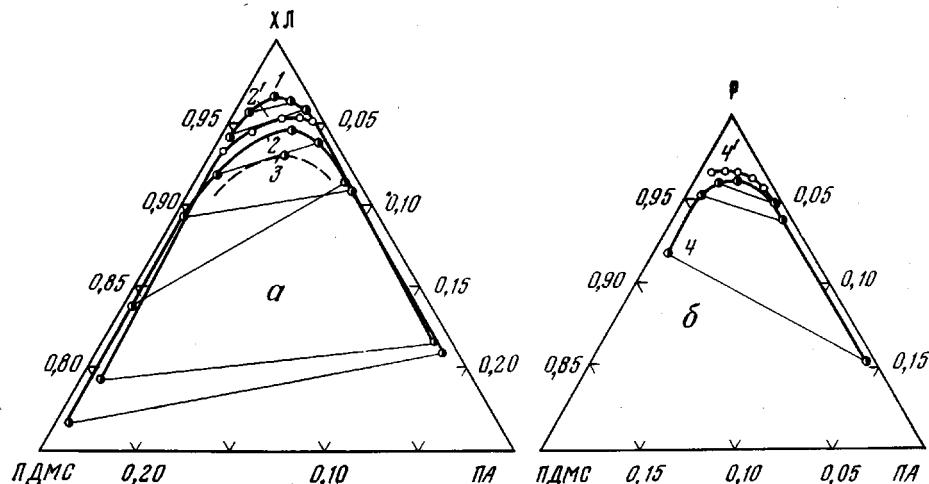


Рис. 5. Тройные фазовые диаграммы ПА — ПДМС — растворитель: в хлороформе (а) и в смеси хлороформа и гексана в объемном соотношении 85 : 15 (б), полученные по точкам помутнения (2' и 4') и по составу сосуществующих фаз (1—4) при $M_{\text{ПА}}=5000, M_{\text{ПДМС}}=25\,000$ (1), 7500 (2, 4), 326 (3)

единная зависимость, при этом термодинамическая устойчивость зависит от условий смешения компонентов, определяющих фазовую структуру образцов. Из рис. 2 видно также, что свободная энергия образования блок-сополимеров больше, чем для смеси олигомеров и гомополимеров.

Известно, что свободная энергия системы складывается из объемных энтропийной и энергетической составляющих и поверхностной свободной энергии

$$\Delta G_x = \Delta H - T \Delta S + \Delta G_{\text{пов}} \quad (4)$$

Поскольку взаимодействие компонентов в рассматриваемой системе очень мало, можно предполагать, что основной вклад в ΔG_x должно вносить $\Delta G_{\text{пов}}$, т. е. вся свободная энергия образования смесей практически определяется их избыточной поверхностной энергией [22]. Поскольку $\Delta G_{\text{пов}} = \gamma F$ (γ — поверхностное натяжение, F — удельная поверхность), то превалирующая роль поверхностной свободной энергии подтверждается тем, что прослеживается четкая зависимость между степенью диспергирования компонентов друг в друге, определяющей удельную поверхность системы, и величиной свободной энергии образования смеси полимеров. Из рис. 8, на котором отложены величины ΔG_x и удельных поверхностей для смесей и блок-сополимеров различного состава, соответствующими рис. 2, видно, что чем большее степень дисперсности, тем выше ΔG_x .

Блок-сополимеры. Аналогичные данные для свободной энергии смеси блоков в блок-сополимерах и поверхности раздела в них приведены на рис. 2 и 8. Так же, как для смесей высокомолекулярных компонентов, ΔG_x является функцией термической предыстории образцов и степени дисперсности системы. Так же, как в смесях ПА с ПДМС, между ΔG_x и удельной поверхностью наблюдается линейная зависимость.

По степени дисперсности блок-сополимеры и смеси одинакового состава различаются, как это видно из рис. 7, очень существенно, а именно больше чем на порядок. Так, удельная поверхность блок-сополимеров составляет $10-50 \text{ м}^2/\text{г}$, в то время как удельная поверхность смеси — $0,5-4 \text{ м}^2/\text{г}$. Можно полагать, что в соответствии со сказанным выше это и является причиной того, что свободная энергия образования блок-сополимеров больше,

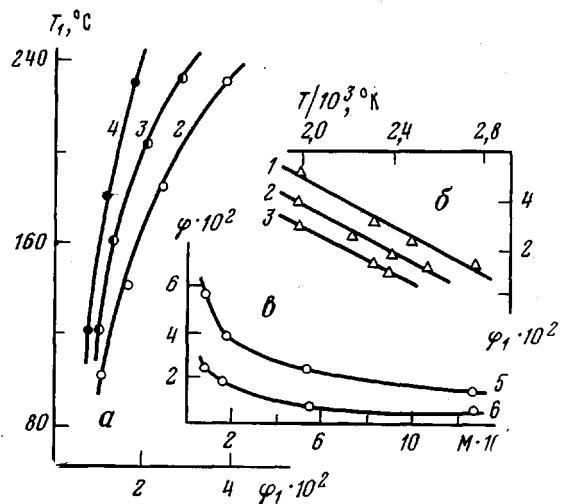


Рис. 6. Зависимость растворимости олигомеров ПДМС в ПА от температуры (а, б) и молекулярной массы ПДМС (в) при 230° (5) и 120° (6); $M_{\text{ПДМС}}=760$ (1), 1840 (2), 5400 (3) и 12 200 (4)

чем смеси (рис. 2), хотя этот результат и находится в противоречии с теоретическим рассмотрением [3], не учитывающим вклад поверхностной свободной энергии.

Сопоставление смесей и блок-сополимеров обнаруживает и другое различие между ними. Угол наклона зависимости свободной энергии от удельной поверхности, как это видно из рис. 8, существенно различается для

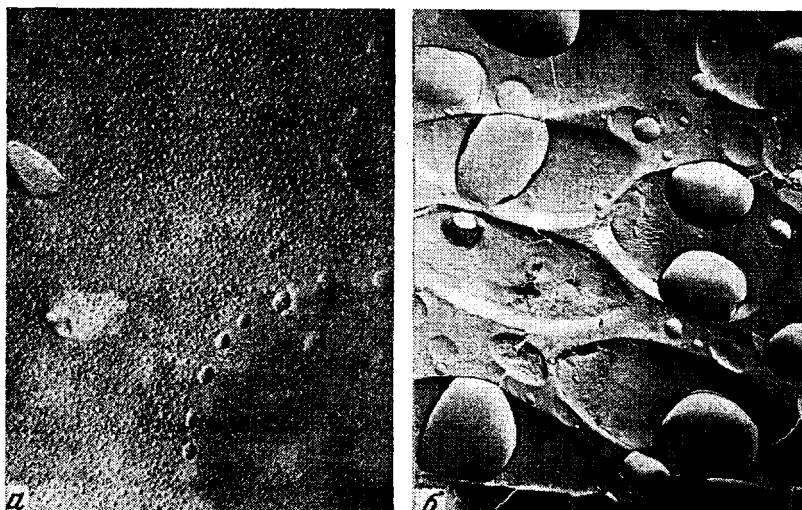


Рис. 7. Структура смесей ПА и ПДМС (а) и полиблочного сополимера, содержащего 40% ПА (б)

этих двух типов систем. Если предположить, что и в блок-сополимерах $\Delta G_x = \gamma F$, то различные углы наклона в экспериментально найденных зависимостях связаны с различиями в γ . Рассчитанные по углам наклонов значения поверхностного натяжения составляют ~ 15 дин/см для блок-сополимеров и ~ 41 дин/см для смесей полимеров, т. е. в блок-сополимерах γ значительно меньше, чем в смеси. Заметим, что γ смесей близка к рассчитанному для тех же систем по теории групповых вкладов и правилу Антонова ($\gamma' \approx 38$ дин/см) [23]. Различие величин поверхностного натяжения дает основание предполагать, что наличие химических связей между

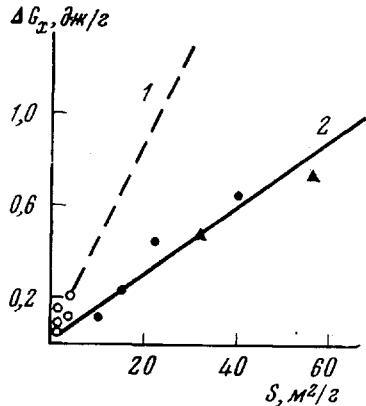


Рис. 8. Зависимость ΔG_x от удельной поверхности частиц полиарилатов в смеси его с ПДМС (1) и блоков-доменов ПА в полигирилат-диметилсиликсане (2)

блоками приводит к иной природе границы раздела в блок-сополимерах, чем в смесях полимеров. Возможно, это проявляется в некоторой дополнительной совместимости компонентов в пределах межфазной границы, на что указывает, в частности, смещение температуры стеклования ПДМС на несколько градусов, измеренное калориметрическим методом [24]. Знание величины поверхностного натяжения в блок-сополимерах и ее изменения по сравнению со смесью полимеров может быть полезным для количественной характеристики межфазной границы.

Нам представляется, что экспериментальные исследования термодинамики взаимодействия компонентов и образования блок-сополимеров с различной степенью несовместимости компонентов и с различной фазовой организацией являются весьма полезными для лучшего понимания специфики блок-сополимеров по сравнению со смесями полимеров и природы межфазной границы.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР
Институт физической
химии АН СССР
Уральский государственный
университет

Поступила в редакцию
17 I 1979

ЛИТЕРАТУРА

- Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский, Успехи химии, 46, 1871, 1977.
- Многокомпонентные полимерные системы, под ред. Р. Ф. Голда, «Химия», 1974.
- S. Krause, J. Polymer Sci., 7, A-2, 249, 1969.
- S. Krause, Macromolecules, 3, 84, 1970.
- D. J. Meier, J. Polymer Sci., C 26, 81, 1969.
- T. Upono, T. Soen, T. Hashimoto, H. Kawai, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1283, 1969.
- B. Boehm, W. K. Krigbaum, J. Polymer Sci., Polymer Symp., 1976, № 54, 153.
- А. С. Рамш, Е. А. Сидорович, В. В. Коршак, С. Б. Долгопольский, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, Докл. АН СССР, 221, 361, 1975.
- А. А. Тагер, Т. И. Шолохович, М. В. Цилипоктина, Высокомолек. соед., A14, 1423, 1972.
- А. А. Тагер, Т. И. Шолохович, Н. М. Шарова, Л. В. Адамова, Ю. С. Бессонов, Высокомолек. соед., A17, 2766, 1975.
- А. А. Тагер, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 10, 455, 1948.
- А. Е. Чалых, И. Н. Сапожникова, А. Д. Алиев, Докл. АН СССР, 238, 1144, 1978

13. P. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
 14. L. Zeman, D. Patterson, Macromolecules, 5, 513, 1972.
 15. В. Я. Аносов, С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, Изд-во АН СССР, 1947.
 16. Т. М. Шанина, Н. Э. Гельман, Л. М. Кипаренко, Ж. аналит. химии, 20, 118, 1965.
 17. Л. З. Роговина, А. Е. Чалых, Е. А. Нехаенко, Л. В. Генин, Н. И. Захарова, Е. И. Левин, С. Б. Долгоплоск, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A21, 393, 1979.
 18. М. Р. Киселев, Э. И. Левко, В. М. Лукьянович, Заводск. лаб., 32, 201, 1966.
 19. С. А. Салтыков, Стереометрическая металлография, «Металлургия», 1970.
 20. И. Н. Разинская, Л. И. Батуева, Б. П. Штаркман, Коллоидн. ж., 36, 291, 1974.
 21. Г. Моравец, Макромолекулы в растворе, «Мир», 1967, стр. 398.
 22. В. Н. Кулезнев, Коллоидн. ж., 39, 407, 1977.
 23. Д. В. Ван-Кревелен, Свойства и химическое строение полимеров, «Химия», 1976, стр. 414.
 24. Ю. К. Годовский, И. И. Дубовик, В. С. Папков, П. М. Валецкий, С. Б. Долгоплоск, Г. Л. Слонимский, Докл. АН СССР, 232, 105, 1977.
-

**THE STRUCTURE AND THERMODYNAMICAL STABILITY
OF POLYBLOCK COPOLYMERS OF POLY-
(ARYLATE-DIMETHYL SILOXANE)**

*Rogovina L. Z., Chalykh A. Ye., Adamova L. V., Aliyev A. D.,
Nekhayenko Ye. A., Valetskii P. M., Slonimskii G. L., Tager A. A.*

Summary

The comparative thermodynamical and structural examination of polyblock copolymers and blends of polyarylate and polydimethylsiloxane has been carried out. The mutual solubility of the components was determined; for the whole compositions range the free mixing energy of the components was determined and shown that the main contribution in it represents the surface energy. The values of surface tension were calculated which were in the block copolymers considerably less than in the blend.