

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1980

УДК 541.64:539.2:547 (538.141+315)

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЗОМОРФНЫХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ БУТАДИЕНА СО СТИРОЛОМ И ИЗОПРЕНА С α -МЕТИЛСТИРОЛОМ

*Волкова Л. А., Григорьев А. И., Андреева Н. А.,
Подольский А. Ф., Орлова Н. Г., Эскин В. Е.*

Изучены лиотропные мезоморфные системы на основе двублочных сополимеров бутадиена со стиролом и изопреном с α -метилстиролом в селективных растворителях (толуол, диоксан). Определены молекулярные массы указанных сополимеров ($M_w=120 \cdot 10^3$ и $80 \cdot 10^3$ соответственно) и соотношение масс блоков (1 : 1 и 3 : 2). Показано, что при концентрациях выше 40% блок-сополимеры образуют слоистые структуры с периодами повторяемости 530 и 400 Å соответственно. Кривые зависимости деполяризации рассеянного света и «суммарного двойного лучепреломления» от концентрации системы имеют S-образную форму, что позволяет высказать некоторые соображения о генезисе подобных систем.

В последние годы все большее внимание исследователей привлекает изучение мезоморфного состояния полимеров [1—3]. Значительное количество работ посвящено лиотропным системам на основе блок-сополимеров, причем наибольшее развитие это направление получило в работах французской школы [4—10]. В этих работах показано, что сополимеры, состоящие из блоков с различной растворимостью, в селективных растворителях образуют жидкокристаллические структуры [4, 8]. При этом тип структуры определяется объемом фаз нерастворимого и растворимого блока вместе с растворителем, а на ее геометрические параметры влияют концентрация и природа растворителя, состав сополимера, молекулярная масса блоков и температура [3, 10].

Изучение мезоморфного состояния сополимеров важно еще и потому, что такие системы могут иметь практическое применение благодаря комплексу новых свойств, возникающих при образовании мезофазы.

Нами проведено исследование лиотропных мезоморфных систем двублочных сополимеров бутадиена со стиролом (ПБ — ПС) и изопрена с α -метилстиролом (ПИ — ПМС) методами малоуглового рентгеновского рассеяния, двойного лучепреломления и деполяризации рассеянного света.

Синтез блок-сополимера изопрена с α -метилстиролом осуществляли в цельнопаянной стеклянной аппаратуре, позволяющей поочередно вводить в реакционный объем катализатор n -бутиллитий (меченный по ^{14}C) и мономеры. Изопрен и α -метилстирол после обычной очистки [11] подвергали дополнительной очистке на распределительной гребенке на сплаве калия с натрием и n -бутиллитием (только изопрен).

Определенное количество мономера дозировали путем переконденсации в вакууме в стеклянные ампулы, снабженные перегородками. Ампулы с мономерами и катализатором припивали к реакционному сосуду, в который после предварительной тренировки при 260° переконденсировали необходимое количество ТГФ. Систему терmostатировали, затем поочередным разбиванием стеклянных перегородок магнитным бойком в ТГФ вводили сначала n -бутиллитий, затем α -метилстирол. Сразу же появлялся красный цвет, характерный для «живого» поли- α -метилстириллития [12]. Через 1 час после начала полимеризации в реакционный объем вводили изопрен. Красный цвет через 1—2 мин менялся на лимонный. Через 3 часа для обрыва полизопрениллития вводили метиловый спирт, блок-сополимер переосаждали этиловым

спиртом из раствора в бензole (2 раза) и сушили до постоянного веса в вакууме при 60°.

При полимеризации начальные концентрации α -бутиллития, α -метилстирола и изопрена были равны 0,015, 0,55 и 0,88 моль/л соответственно.

Средне численную молекулярную массу блок-сополимера определяли на осмометре «Hewlett Packard» ($M_n=72\ 500$) и по радиоактивности на приборе CL-3 фирмы «Intertechnic» аналогично методике [13] ($M_{np}=71\ 000$). Структура полизопреновой цепи, определенная на спектрометре «Bekker WH-270», состояла из 1,2-, 3,4- и 1,4-звеньев (35, 50 и 15% соответственно).

Промышленный образец ПБ-ПС, синтезированный при 20° в циклогексане с использованием в качестве катализатора вторичного бутиллития, переосаждали из раствора в бензole и высушивали лиофильно.

В качестве растворителей использовали перегнанные толуол и диксан, которые являются термодинамически предпочтительными для блоков ПС и ПМС.

Были измерены характеристические вязкости ПБ-ПС в толуоле ($[\eta]=0,90\ \text{дл/г}$) и ПИ-ПМС в циклогексане ($[\eta]=0,29\ \text{дл/г}$) при 20°.

Состав сополимеров определяли по инкрементам показателей преломления при $\lambda=546\ \text{нм}$ согласно формуле

$$v = xv_A + (1-x)v_B, \quad (1)$$

где v , v_A и v_B – инкременты (dn/dc) сополимера, гомополимеров А и В соответственно, а x – весовая доля одного из блоков. Оказалось, что соотношение масс блоков ПБ и ПС равно 1 : 1, а блоков ПИ и ПМС – 3 : 2.

Молекулярные массы M_w сополимеров были измерены методом светорассеяния в циклогексане с помощью фотоэлектрического нефелометра ФПС-2 и равны $120\cdot10^3$ для ПБ-ПС и $80\cdot10^3$ для ПИ-ПМС.

Рентгеновское малоугловое рассеяние концентрированных растворов сополимеров измеряли на установке ДРОН-1 с фотоэлектрической регистрацией при помощи сцинтилляционного счетчика СРС-1 и счетного устройства ССД. Использовали CuK_α -излучение ($\lambda=1,54\ \text{\AA}$), фильтрованное Ni в сочетании с амплитудным дискриминатором.

Кривые рассеяния получали с помощью камеры Кратки в интервале углов рассеяния 2θ от 4 до 45' при $\sim 20^\circ$.

Растворы готовили в герметических стеклянных кюветах со слюдяными окнами. Перед съемкой их выдерживали при 70° в течение длительного времени до полной гомогенизации. Для отработки методики получения мезоморфных структур использовали сополимер ПБ-ПС, образующий в концентрированных растворах мезоморфную fazu [5].

Деполяризацию рассеянного света измеряли на фотоэлектрическом нефелометре ФПС-2. Измерительной ячейкой служила стеклянная пробирка с внутренним диаметром 9 мм, укрепленная в стеклянной кювете (диаметр 40 мм), заполненной толуолом. Поляризационная призма была расположена в падающем пучке.

В настоящей работе изучали также оптическое поведение мезоморфной системы, помещенной между скрепленными николями. Явления, связанные с прохождением света через такую систему, в принципе аналогичны таким же явлениям в анизотропном слое низкомолекулярных жидкокристаллических веществ. Однако в обоих случаях эти явления существенно отличаются от известного двойного лучепреломления в системах с выделенным направлением упорядоченности (ориентации) в расположении структурных элементов. Для последних (при соответствующих направлениях поляризации проходящего линейно-поляризованного света и оси преимущественной ориентации структурных элементов) прошедший через систему свет имеет то или иное, но определенное состояние эллиптической поляризации, экспериментально обнаруживаемое с помощью подходящих компенсаторов. Для мезоморфных систем сказанное относится лишь к прохождению светом каждого отдельного микрэлемента структуры или области упорядочения (роя). После прохождения параллельным пучком линейно-поляризованного света слоя вещества поликристаллического типа с хаотическим распределением осей отдельных микрэлементов (сравнимых по размерам с длиной световой волны) световой пучок будет представлять смесь волн со всевозможными состояниями эллиптической поляризации, т. е. станет практически неполяризованным. Таким образом, линейно-поляризованный свет, проходя через мезоморфную систему, в результате преломления на множестве ее структурных элементов утрачивает состояние поляризации – «деполяризуется» в указанном выше смысле.

Такого рода деполяризацию проходящего мезоморфную систему света не следует смешивать с истинной деполяризацией света при его рассеянии в тех же объектах.

Количественной мерой изменения состояния поляризации линейно-поляризованного света, прошедшего мезоморфную среду, помещенную между скрепленными николями, может служить, например, его интенсивность. Для того чтобы подчеркнуть физический механизм явления, мы сохраним за этой величиной наименование «суммарное двойное лучепреломление» (обозначаемое далее $[\Delta n]_z$), хотя применительно к мезоморфным системам такая терминология в силу вышеприведенных соображений является условной.

Для измерения $[\Delta n]_2$ в данной работе использовали несложную установку, которая состоит из лампы накаливания с линейчатой спиралью, поляризатора и анализатора, укрепленных на оптической скамье. Регистрацию проводили с помощью фотоэлемента ЦГ-3, подключенного к микроамперметру М-95. Раствор готовили непосредственно в измерительной юквете, представляющей собой стеклянный цилиндр диаметром 17 и толщиной 5 мм.

Следует заметить, что при измерениях двойного лучепреломления в лиотропной мезоморфной системе не было сделано попытки отделить от двойного лучепреломления деполяризованное рассеяние в направлении первичного светового пучка.

Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния исследованных растворов сopolимеров имели два или три весьма узких максимума (рис. 1),

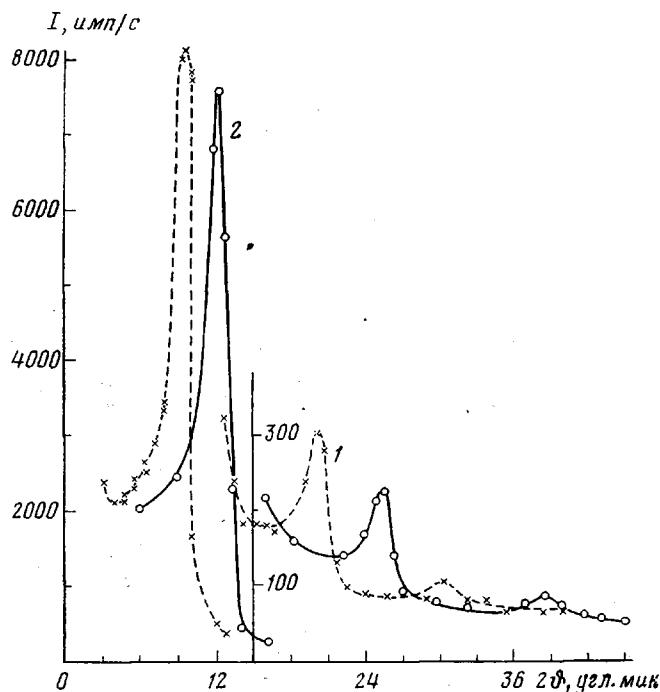


Рис. 1. Кривые рентгеновского рассеяния для растворов ПБ — ПС в толуоле (1) и ПИ — ПМС в диоксане (2). Для второго и третьего максимумов масштаб по оси ординат увеличен в 10 раз

что свидетельствует об образовании в них регулярной жидкокристаллической структуры. Обратные межплоскостные расстояния, соответствующие этим максимумам, относятся как 1:2:3. Это характерно для одномерной слоистой (пластиначатой) структуры, образующейся вследствие чередования слоев, состоящих из блоков ПБ или ПИ, из которых практически вытеснен растворитель (слой В), и блоков ПС или ПМС, растворенных соответственно в толуоле или диоксане (слой А). Такие чередующиеся слои образуют домены, имеющие произвольную ориентацию в пространстве, в результате чего подобная мезоморфная система может быть охарактеризована как «поликристаллическая». Схематическая структура домена представлена на рис. 2.

Межплоскостные расстояния d максимумов, рассчитанные по формуле Вульфа — Брэгга $d = n\lambda / 2 \sin \vartheta$ (где n — порядок отражения), соответствуют суммарной толщине двух слоев, т. е. $d = d_A + d_B$. Толщина d_A и d_B каждого слоя может быть рассчитана из d по формуле, основанной на простой геометрии [8]

$$d_B = d \left[1 + \frac{1 - cx_B}{cx_B} \frac{\rho_B}{\rho_{Ap}} \right]^{-1}, \quad (2)$$

где $\rho_{Ap} = \rho_A \rho_p (1 - cx_B) / [\rho_A + c(\rho_p - \rho_A - x_B \rho_p)]^{-1}$; c — концентрация полимера в растворе; x_B — весовая доля нерастворимого блока в сополимере; ρ_A — плотность растворимого блока (1,05 для ПС и 1,1 г/см³ для ПМС); ρ_B — плотность нерастворимого блока (0,885 для ПБ и 0,906 г/см³ для ПИ);

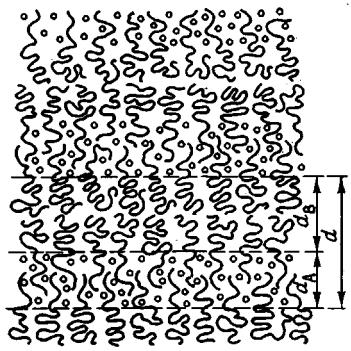


Рис. 2

Рис. 2. Схематическое изображение расположения слоев в домене: d_A — толщина слоя растворимого, а d_B — нерастворимого блока; d — суммарная толщина обоих слоев

Рис. 3. Зависимость d (1), d_A ПМС (2) и d_B ПИ (3) от концентрации раствора ПИ — ПМС в диоксане

ρ_p — плотность растворителя (0,867 для толуола и 1,035 г/см³ для диоксана).

Формула (2) справедлива при условии, что растворитель входит только в слои ПС или ПМС и не проникает в слои, состоящие из нерастворимых блоков (ПБ или ПИ). Справедливость этого условия для растворов ПИ — ПМС в диоксане подтверждается тем, что гомополимер ПИ соот-

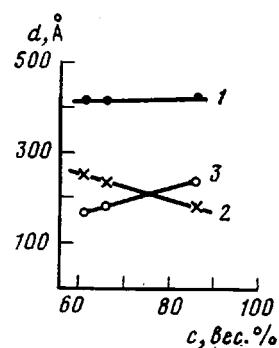


Рис. 3

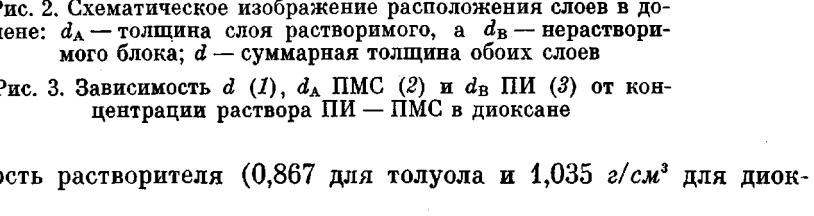


Рис. 4. Зависимость коэффициента деполяризации Δu рассеянного света от концентрации раствора ПБ — ПС в толуоле (а) и ПИ — ПМС в толуоле (1) и в диоксане (2) (б)

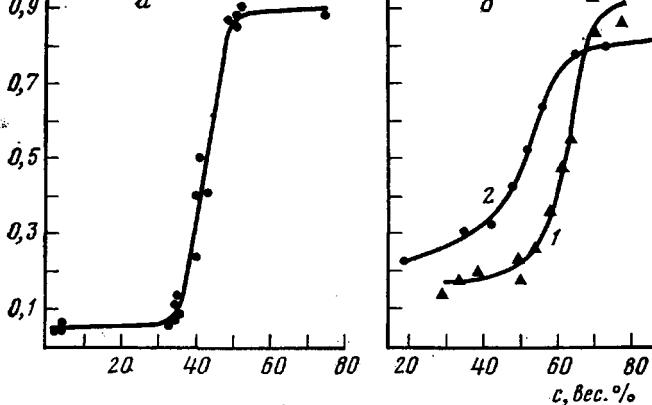


Рис. 4. Зависимость коэффициента деполяризации Δu рассеянного света от концентрации раствора ПБ — ПС в толуоле (а) и ПИ — ПМС в толуоле (1) и в диоксане (2) (б)

ветствующей молекулярной массы не растворяется и не набухает в диоксане. Растворимость ПБ в толуоле нами не проверялась, но, согласно лит. данным [10], толуол не проникает в слои, состоящие из блоков ПБ. Следует, однако, отметить, что ПИ частично растворяется в толуоле.

Результаты измерений приведены в таблице. Полученные данные показывают, что с изменением концентрации сополимера в растворе происходит изменение толщины обоих слоев. При этом с возрастанием концентрации раствора происходит увеличение толщины слоев, состоящих из нерастворимых блоков, и уменьшение ее для слоев, содержащих растворитель. Эта зависимость представлена на рис. 3.

Деполяризация рассеянного света была измерена для растворов ПБ — ПС в толуоле и ПИ — ПМС в толуоле и диоксане в области концент-

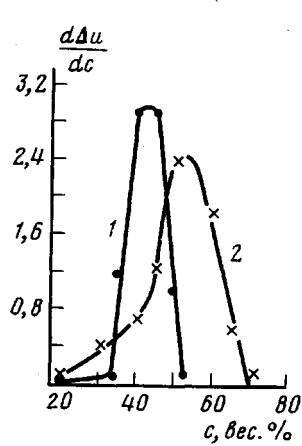


Рис. 5

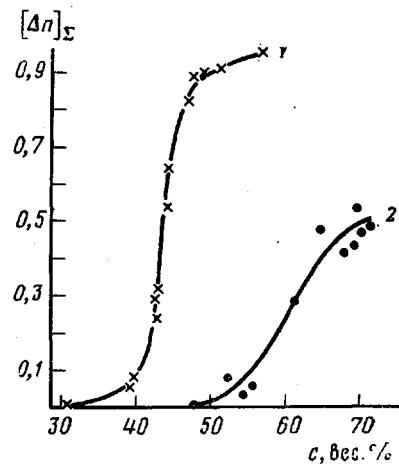


Рис. 6

Рис. 5. Дифференциальные кривые деполяризации рассеянного света для растворов ПБ — ПС в толуоле (1) и ПИ — ПМС в диоксане (2)

Рис. 6. Зависимость суммарного двойного лучепреломления $[\Delta n]_{\Sigma}$ от концентрации растворов ПБ — ПС (1) и ПИ — ПМС (2) в толуоле

раций от 20 до 70%. Коэффициент деполяризации

$$\Delta u = \frac{H_v + H_h}{V_v + V_h},$$

где H_v и H_h — горизонтальные компоненты рассеянного света, а V_v и V_h — его вертикальные компоненты.

Полученные кривые представлены на рис. 4. Из рисунка видно, что с увеличением концентрации растворов их деполяризация резко возрастает и достигает насыщения при концентрации $\sim 70\%$. (Измерения при более высоких концентрациях были затруднены вследствие очень высокой вязкости растворов, препятствующей их гомогенизации.) Деполяризация концентрированных растворов блок-сополимеров свидетельствует об их оптической анизотропии, обусловленной образованием слоистой структуры, вызывающей появление максимумов на кривых малоуглового рентгеновского рассеяния. Результат дифференцирования экспериментальных кривых $\Delta u = f(c)$ представлен на рис. 5. Из этого рисунка видно, что скорость нарастания анизотропии для растворов ПБ — ПС в толуоле (кривая 1) максимальна при концентрациях 40—45%, а для растворов ПИ — ПМС в диоксане (кривая 2) — при концентрациях 50—55%.

Результат измерений суммарного двойного лучепреломления исследованных мезоморфных систем представлен на рис. 6.

Как и в случае деполяризации, двойное лучепреломление растет с увеличением концентрации раствора. Кривые имеют S-образный вид и коррелируют с кривыми деполяризации.

Форма кривых $\Delta u = f(c)$ и $[\Delta n]_{\Sigma} = f(c)$ может служить основанием для некоторых предварительных соображений о характере генезиса мезоморф-

ных систем исследованного типа. При малых и умеренных концентрациях наблюдаемый эффект пропорционален числу доменов, образующихся в системе. При дальнейшем увеличении концентрации одновременно с чис-

**Результаты измерений малоуглового рентгеновского рассеяния растворов
ПБ – ПС и ПИ – ПМС**

Сополимер	Растворитель	c, вес. %	Тип структуры	d, Å	d_A , Å	d_B , Å
ПБ – ПС	Толуол	28	Структуры нет	—	—	—
		47	Слоистая	490	375	115
		50	»	510	375	135
		56	»	530	375	155
ПИ – ПМС *	Толуол	51	Слоистая	400	276	124
		64		400	247	153
		98		395	146	249
ПИ – ПМС	Диоксан	61	Слоистая	416	248	168
		66		416	236	180
		86		423	186	237

* Величины d_A и d_B приближенные, так как толуол для ПИ не является полностью селективным растворителем.

лом доменов растут, по-видимому, и их размеры. При концентрациях ~50–70% S-образные кривые рис. 4 и 6 выходят на «насыщение», когда весь объем системы заполнен мезоморфной фазой «поликристаллического» типа. Последующие изменения в системе состоят в перераспределении толщины слоев в доменах (рис. 3).

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11 V 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Ch. Sadron, B. Gallot, Makromolek. Chem., 164, 301, 1973.
2. С. П. Панков, Высокомолек. соед., A19, 3, 1977.
3. В. П. Шибаев, Я. С. Фрейдзон, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., A20, 82, 1978.
4. B. Gallot, R. Mayer, Ch. Sadron, C. r. Acad. sci., C263, 42, 1966.
5. A. Douy, J. Rossi, B. Gallot, C. r. Acad. sci., 267, 1392, 1968.
6. A. Douy, R. Mayer, J. Rossi, B. Gallot, Molec. Cryst. Liq. Cryst., 7, 103, 1969.
7. M. Gervais, A. Douy, B. Gallot, Molec. Cryst. Liq. Cryst., 13, 289, 1971.
8. A. Douy, B. Gallot, C. R. Acad. Sci., C272, 440, 1478, 1971.
9. H. Ailhaud, Y. Gallot, A. Scoulios, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 248, 889, 1971.
10. A. Douy, B. Gallot, Makromolek. Chem., 156, 81, 1972.
11. A. F. Podolsky, R. Ch. Daschkin, A. A. Korotkov, J. Polymer Sci., 9, A-1, 2259, 1971.
12. М. Шварц, Анионная полимеризация, «Мир», 1971.
13. M. I. Bitsenko, A. F. Podolsky, G. M. Khvostik, V. N. Sokolov, J. Polymer Sci., 10, A-1, 3205, 1972.

THE STUDY OF MESOMORPHIC PROPERTIES FOR SOLUTIONS OF BLOCK COPOLYMERS OF BUTADIENE WITH STYRENE AND OF ISOPRENE WITH α -METHYLSTYRENE

Volkova L. A., Grigor'yev A. I., Andreyeva N. A.,
Podolskii A. F., Orlova N. G., Eskin V. Ye.

Summary

"Lyotropic mesomorphic systems produced on the basis of diblock copolymers of butadiene with styrene and of isoprene with α -methylstyrene in selective solvents (toluene, dioxane), have been studied. Molecular masses of the copolymers ($M_w=120 \cdot 10^3$ and $80 \cdot 10^3$, respectively) as well as the ratio of block masses (1:1 and 3:2) were determined. It was shown that the block copolymers of the concentrations more than 40%, form the layer-type structures with periods of identity 530 and 400 Å, respectively. The plots of scattered light depolarization and «summarised birefringence» against concentration of the system have S-type shape that allows to utter some considerations about the genesis of such systems.