

УДК 541.64:547 (315+538.141)

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЗОМОРФНЫХ СВОЙСТВ  
РАСТВОРОВ ТРЕХБЛОЧНОГО СОПОЛИМЕРА  
ИЗОПРЕН —  $\alpha$ -МЕТИЛСТИРОЛ — ИЗОПРЕН

*Волкова Л. А., Андреева Н. А., Подольский А. Ф.,  
Виценко М. И., Эскин В. Е.*

Изучены мезоморфные свойства растворов трехблочного сополимера изопрен —  $\alpha$ -метилстирол — изопрен в селективных растворителях (диоксан, декалин). Определены молекулярная масса ( $M=220 \cdot 10^3$ ) и соотношение масс блоков полиизопрен — поли- $\alpha$ -метилстирол, равное 63:37. Установлено, что в диоксане в интервале концентраций 43–84% блок-сополимер образует слоистую структуру с периодами повторяемости  $540 \cdot 10^{-10}$  —  $610 \cdot 10^{-10}$  м. В декалине при высоких концентрациях (53–62%) образуется слоистая структура, а при концентрациях ниже 51% цилиндрическая (гексагональная) структура. Кривые зависимости деполаризации рассеянного света и «суммарного двойного лучепреломления» от концентрации раствора блок-сополимера в диоксане имеют S-образную форму.

Изучению мезоморфных свойств растворов блок-сополимеров посвящено значительное количество работ [1–7]. Ранее мы исследовали лиотропные мезоморфные системы на основе двублочных сополимеров бутадиена со стиролом (ПБ—ПС) и полиизопрена с поли- $\alpha$ -метилстиролом (ПИ—ПМС) [8].

В настоящей работе приведены результаты изучения мезоморфных свойств трехблочного сополимера изопрен —  $\alpha$ -метилстирол — изопрен (ПИ — ПМС — ПИ) методами рентгеновского малоуглового рассеяния, деполаризации рассеянного света  $\Delta n$  и суммарного двойного лучепреломления  $(\Delta n)_\Sigma$  в том значении, как это было указано в статье [8].

Синтез блок-сополимеров изопрена с  $\alpha$ -метилстиролом типа ПИ — ПМС — ПИ проводили с использованием двух катализаторов: динатрийтетрамера  $\alpha$ -метилстирола, синтезируемого взаимодействием 0,7 мольного раствора  $\alpha$ -метилстирола в ТГФ при 298 К с зеркалом натрия [9], и нафталенинатрия, полученного взаимодействием нафталина, предварительно очищенного возгонкой, в ТГФ с натрием при 298 К. Методика очистки мономеров и растворителей, а также методика проведения полимеризации аналогична описанной для синтеза сополимеров типа ПИ — ПМС [8]. К реакционному сосуду, заполненному дозированным количеством  $\alpha$ -метилстирола в ТГФ, припаивали ампулы с переконденсированным изопреном и заранее приготовленным катализатором. Получение блок-сополимера начинали с проведения гомополимеризации  $\alpha$ -метилстирола, для чего путем разбивания перегородки смешивали катализатор с раствором  $\alpha$ -метилстирола в ТГФ. Появление ярко-красной окраски свидетельствовало об образовании поли- $\alpha$ -метилстирилнатрия. Часть реакционного раствора отливали в специальный отвод, припаянный к реакционному сосуду, который затем отсоединяли. Далее полимеризующую смесь охлаждали в реакционном сосуде при отпаянном отводе до 195 К и продолжали полимеризацию в течение ~1,5 ч. Затем полимеризацию в отводе прекращали, гомополимер высаживали в метанол. Второй мономер — изопрен вводили в реакционный объем путем медленной переконденсации из мерной ампулы, при этом красная окраска раствора постепенно сменялась лимонной. Через 2 ч полимеризацию прекращали введением этилового спирта. Блок-сополимер пересаждали этиловым спиртом из раствора в бензоле (2 раза) и сушили до постоянного веса в вакууме при 333 К. Начальные концентрации катализатора,  $\alpha$ -метилстирола и изопрена были равны 0,0025; 2,0 и 1,5 моль/л соответственно.

Среднечисленную ММ блок-сополимера определяли на осмометре «Hewlett Packard» ( $M_n=190\,000$ ) и по радиоактивности на приборе CL-3 фирмы «Intertechinc» ( $M_n=200\,000$ ). Были измерены характеристическая вязкость  $[\eta]=0,095$  м<sup>3</sup>/кг в циклогексане при 298 К и ММ сополимера  $M_w=220\,000$  методом светорассеяния (в циклогексане с помощью фотоэлектрического нефелометра ФПС-2);  $M_w/M_n=1,11$ .

Состав сополимера определяли по инкрементам показателей преломления при  $\lambda=546 \cdot 10^{-9}$  м согласно формуле

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

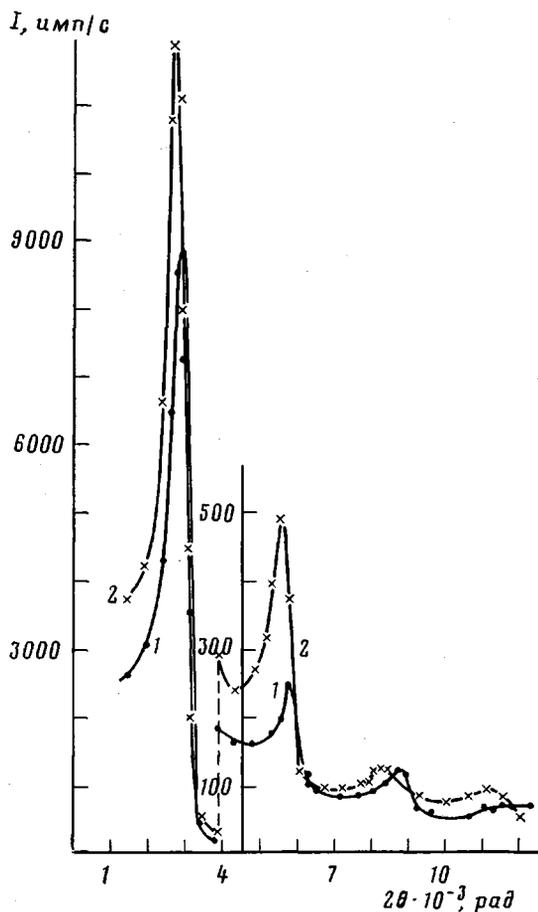


Рис. 1. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния для растворов ПИ — ПМС — ПИ в диоксане при концентрации блок-сополимера 48,5 (1) и 63,7% (2). Здесь и на рис. 2 для 2-го и последующих максимумов масштаб увеличен в 10 раз

где  $v$ ,  $v_A$  и  $v_B$  — инкременты ( $dn/dc$ ) сополимера, гомополимеров А и В соответственно, а  $x$  — весовая доля блоков типа А. Соотношение масс блоков ПИ : ПМС = 63 : 37. В качестве растворителей использовали перегнанные 1,4-диоксан и *транс*-декалин; первый является термодинамически предпочтительным для блоков ПМС, второй для блоков ПИ.

Установки и методики измерений описаны в работе [8].

На рис. 1 представлены кривые малоуглового рентгеновского рассеяния растворов блок-сополимеров ПИ — ПМС — ПИ в диоксане. На этих кривых видны 4 достаточно четкие максимума, что свидетельствует об образовании в этих растворах регулярной жидкокристаллической структуры. Обратные межплоскостные расстояния  $1/d$ , соответствующие этим максимумам, относятся как 1 : 2 : 3 : 4. Это соответствует одномерной слоистой (пластинчатой) структуре, представляющей собой чередование слоев из блоков ПИ (слой В) и блоков ПМС, растворенных в диоксане (слой А).

Межплоскостные расстояния  $d$  максимумов рассчитывали по формуле Вульфа — Брэгга  $d = n\lambda / 2 \sin \theta$  ( $n$  — порядок отражения,  $\lambda$  — длина волны для  $K_\alpha$  излучения меди  $\lambda = 1,54 \cdot 10^{-10}$  м),  $d = d_A + d_B$ ,  $d_A$ ,  $d_B$  — толщины слоев. А и В рассчитывали из данных по  $d$  по формуле [9]

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

где

$$\rho_{AP} = \rho_A \rho_P (1 - cx_B) [\rho_A + c(\rho_P - \rho_A - x_B \rho_P)]^{-1}, \quad (3)$$

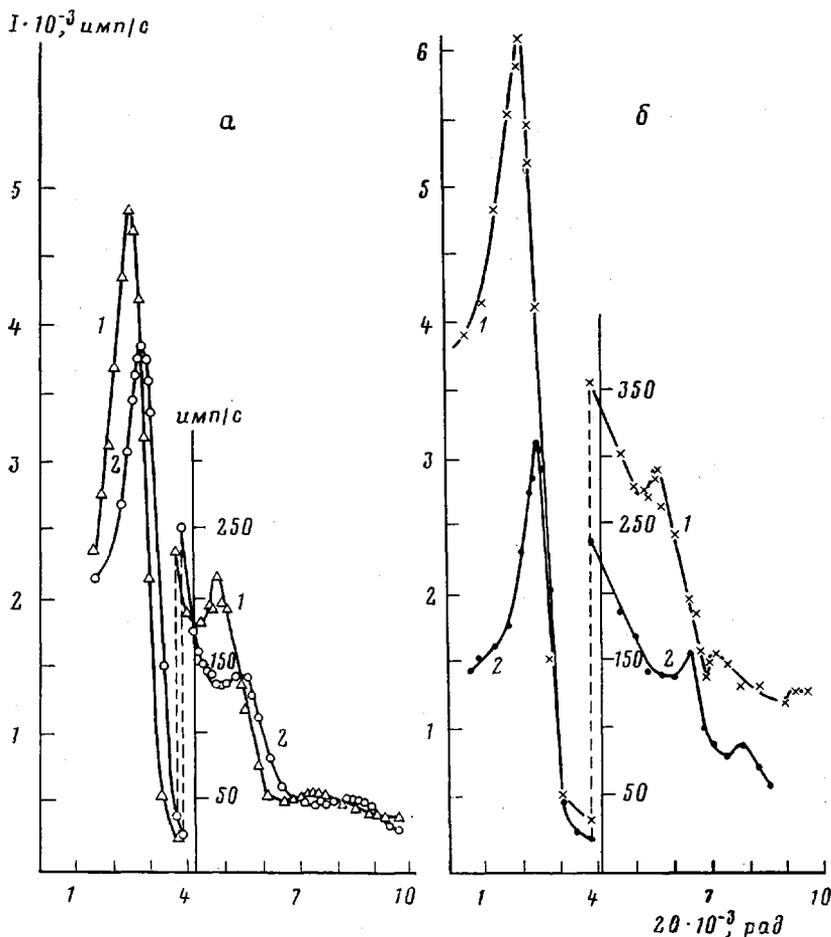


Рис. 2

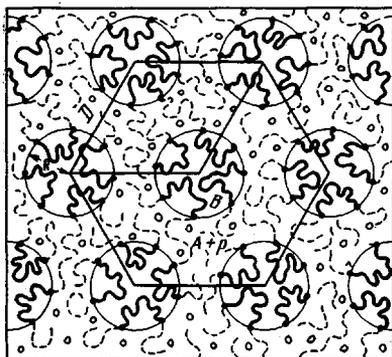


Рис. 3

Рис. 2. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния для растворов ПИ — ПМС — ПИ в декалине. *а* — слоистая структура:  $c=62,3$  (1) и  $53,6\%$  (2); *б* — цилиндрическая структура:  $c=50,2$  (1) и  $34\%$  (2)

Рис. 3. Схематическое изображение цилиндрической структуры: В — нерастворимые блоки, А+р — растворимые блоки с растворителем, R — радиус цилиндров, D — расстояние между осями соседних цилиндров

где  $c$  — концентрация полимера в растворе;  $x_B$  — весовая доля нерастворимых блоков в сополимере;  $\rho_A$  — плотность растворимого блока ( $1,1 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> для ПМС);  $\rho_B$  — плотность нерастворимого блока ( $0,906 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> для ПИ);  $\rho_p$  — плотность растворителя ( $1,035 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> для диоксана и  $0,89 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> для декалина). При этих расчетах полагали, что диоксан практически не проникает в слои из блоков ПИ.

На рис. 2 приведены кривые рентгеновского малоуглового рассеяния для растворов ПИ — ПМС — ПИ в декалине, которые также имеют несколько максимумов. Следует отметить, что характер этих кривых зави-

сит от концентрации раствора. При высоких концентрациях полимера (выше 53 вес. %) величины  $1/d$  последовательных максимумов относятся как 1:2:3, т. е. образуется слоистая структура, как в случае растворов в диоксане. При более низких концентрациях (ниже 51 вес. %) величины  $1/d$  относятся как 1:  $\sqrt{3}$ :  $\sqrt{4}$ :  $\sqrt{7}$ , что характерно для двумерной цилиндрической структуры в гексагональной упаковке. Такая структура возникает, когда объемы фаз нерастворимого и растворимого (включая растворитель) блоков становятся существенно различны [7]. При этом происходит

Параметры структуры растворов блок-сополимера ПИ – ПМС – ПИ по данным малоуглового рентгеновского рассеяния

Растворитель	c, вес. %	Тип структуры	$d \cdot 10^{10}$ , м	$d_A \cdot 10^{10}$ , м	$d_B \cdot 10^{10}$ , м	$R \cdot 10^{10}$ , м	$D \cdot 10^{10}$ , м	$S \cdot 10^{20}$ , м <sup>2</sup>
Диоксан, преимущественный для ПМС	43,0	Слоистая	542	379 *	163 **	—	—	1560
	48,5		544	350 *	184 **	—	—	1380
	63,7		575	323 *	252 **	—	—	1010
	81,0		608	272 *	336 **	—	—	760
Декалин, преимущественный для ПИ	34,0	Цилиндрическая (гексагональная)	475	—	—	94 *	549	1300
	35,0		481	—	—	96 *	556	1260
	37,6		487	—	—	102 *	563	1210
	50,2		506	—	—	122 *	585	1000
	50,6	524	—	—	127 *	606	960	
	53,6	Слоистая	900	749 **	151 *	—	—	815
	55,3		987	816 **	171 *	—	—	720
	56,6		994	817 **	177 *	—	—	690
	62,1		1010	812 **	198 *	—	—	620

\* Для ПМС; \*\* для ПИ.

Примечание.  $d$  — межплоскостное расстояние;  $d_A$  — толщина слоя растворимого блока;  $d_B$  — толщина слоя нерастворимого блока;  $R$  — радиус цилиндра;  $D$  — расстояние между осями соседних цилиндров;  $S$  — удельная поверхность.

искривление поверхностей раздела между доменами из нерастворимых блоков и матрицей, включающей растворимые блоки вместе с растворителем. Нерастворимые блоки сегрегируют, образуя цилиндрические домены, упакованные в матрице в гексагональную решетку [7] (рис. 3). Из рентгеновских данных были рассчитаны геометрические параметры цилиндрической структуры, а именно радиус цилиндров  $R$  и расстояние  $D$  между осями двух соседних цилиндров. Расчеты проводили по формулам [10]

$$R^2 = \frac{D^2 \sqrt{3}}{2\pi} \left[ 1 + \frac{1 - cx_B}{cx_B} \cdot \frac{\rho_B}{\rho_{AP}} \right]^{-1}, \quad (4)$$

где  $D = 2d/\sqrt{3}$  (обозначения и выражение для  $\rho_{AP}$  приведены выше). Нерастворимым блоком в этом случае является ПМС.

Для слоистой и цилиндрической структуры была рассчитана также удельная поверхность  $S$  — средняя площадь, приходящаяся на молекулу нерастворимого блока на поверхности раздела микродоменов. Этот параметр дает представление о конформации полимерных цепей. Чем больше  $S$ , тем дальше распространяются полимерные цепи вдоль поверхности раздела, чем меньше  $S$ , тем больше распространение блоков перпендикулярно слою (или поверхности цилиндра). Для расчета  $S$  использовали следующие выражения [10]:

для слоистой структуры

$$S = \frac{\bar{M}_B}{N_A \rho_B d_B}, \quad (5)$$

для цилиндрической структуры

$$S = \frac{\bar{M}_B}{N_A \rho_B R}, \quad (6)$$

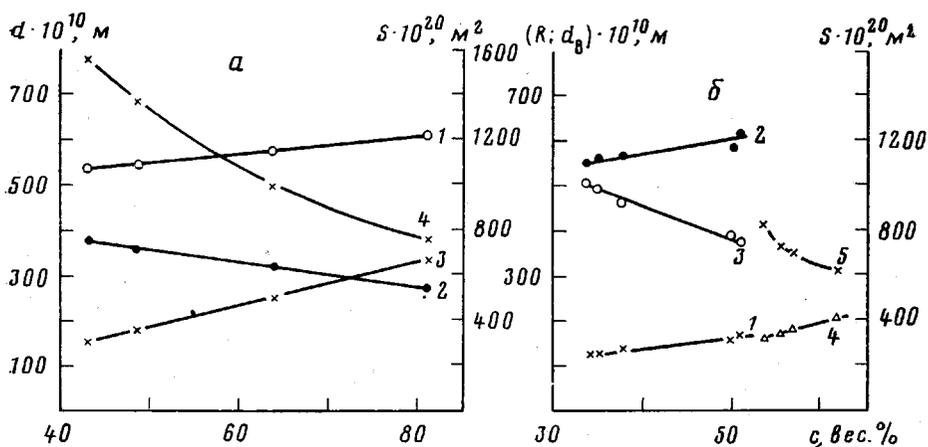


Рис. 4. Зависимость геометрических параметров от концентрации растворов блок-сополимеров в диоксане (а) и декалине (б). а - d (1),  $d_A$  (2),  $d_B$  (3) и S (4); б - R (1), D (2),  $S_{\text{ц}}$  (3) - цилиндрическая структура;  $d_B$  (4) и  $S_c$  (5) - слоистая структура

где  $\bar{M}_B$  - MM нерастворимого блока,  $\rho_B$  - плотность нерастворимого блока,  $N_A$  - число Авогадро.

Полученные результаты приведены в таблице. Из таблицы видно, что с изменением концентрации сополимера в растворе происходит изменение геометрических параметров наблюдаемых структур. При этом с увеличением концентрации раствора в слоистой структуре увеличивается суммарная толщина слоев  $d$  и толщина слоя нерастворимого блока  $d_B$ , тогда как толщина слоя с растворимым блоком  $d_A$  уменьшается. В цилиндрической структуре увеличиваются значения  $R$  и  $D$ . Для обоих типов структур с увеличением концентрации растворов происходит уменьшение удельной поверхности  $S$ . Характер этих изменений представлен на рис. 4.

Деполяризация рассеянного света была измерена для раствора блок-сополимера в диоксане в широком интервале концентраций (от 1 до 67%). Коэффициент деполяризации  $\Delta u$  рассчитывали по формуле

$$\Delta u = \frac{H_v + H_h}{V_v + V_h}, \quad (7)$$

где  $H_v$  и  $H_h$  - горизонтальные компоненты рассеянного света, а  $V_v$  и  $V_h$  - его вертикальные компоненты. Полученная кривая представлена на рис. 5. Она имеет ступенчатый S-образный вид. При концентрации ~1% степень деполяризации ниже 0,1, с увеличением концентрации раствора до 20% деполяризация возрастает до ~0,35, а затем в интервале концентраций от 20 до 45% растет до значения 0,4. Далее начинается резкое возрастание величины  $\Delta u$ , которая достигает значения ~0,7 при концентрации раствора 55%, а затем стремится к насыщению. Такой ход кривой можно объяснить следующим образом: при низких концентрациях ( $c \sim 1\%$ ) деполяризация раствора имеет молекулярную природу и очень мала. С ростом концентрации происходит агрегация макромолекул, что вызывает увеличение оптической анизотропии и заметный рост степени деполяризации. При концентрациях свыше 20% происходит образование зародышей (микродоменов) жидкокристаллической фазы, число которых растет с увеличением концентрации. Это приводит к некоторому возрастанию деполяризации. Далее при концентрациях выше 45% начинается быстрый рост размеров образовавшихся микродоменов, что снова приводит к резкому возрастанию степени деполяризации в узком интервале концентраций (45-55%). При этом на кривых малоуглового рентгеновского рассеяния наблюдаются четкие максимумы, обусловленные слоистой структурой этих микродоменов. При концентрациях выше 60% кривая  $\Delta u$  выходит на «насыщение», когда практически весь объем системы заполнен мезоморфной фазой «поликристаллического» типа.

Результат измерений суммарного двойного лучепреломления [8] растворов блок-сополимера в диоксане представлен на рис. 6. Видно, что при

концентрации ниже 25%  $(\Delta n)_z$  отсутствует, в отличие от степени деполяризации, которая имеет при этой концентрации уже заметную величину. В области концентраций 35–45% значение  $(\Delta n)_z$  резко растет, а далее (при  $c > 50\%$ ) выходит на «насыщение». В целом кривая имеет S-образный

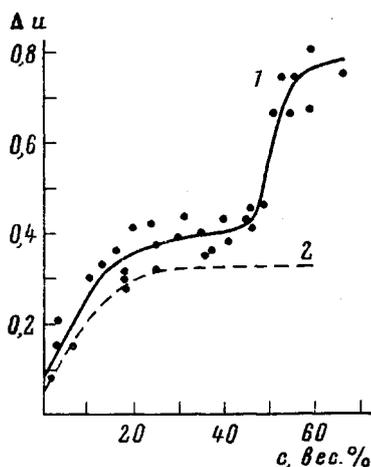


Рис. 5

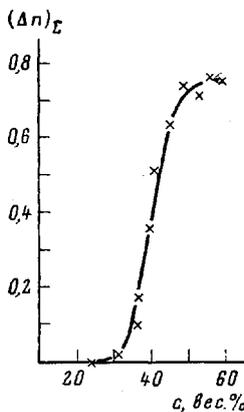


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость коэффициента деполяризации  $\Delta u$  рассеянного света от концентрации раствора блок-сополимера в диоксане (1) и гомополимера ПМС с молекулярной массой  $M_w = 140 \cdot 10^3$  в диоксане (2)

Рис. 6. Зависимость суммарного двойного лучепреломления  $(\Delta n)_z$  от концентрации раствора блок-сополимера в диоксане

вид, подобно кривой деполяризации, но интервал резкого возрастания  $(\Delta n)_z$  сдвинут в сторону меньших концентраций.

Таким образом, трехблочные сополимеры ПИ — ПМС — ПИ в соответствующих растворителях способны образовывать жидкокристаллическую фазу, структура которой определяется составом блок-сополимера и концентрацией раствора.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Skoulios A., Finaz G., Parrod I. C. r. Acad. sci., 1960, v. 251, p. 739.
2. Douy A., Rossi J., Gallot B. C. r. Acad. sci. C, 1968, v. 267, № 21, p. 1392.
3. Grosius P., Gallot B., Skoulios A. Makromolek. Chem., 1969, B. 127, S. 94.
4. Ailhaud H., Gallot Y., Skoulios A. Kolloid Z. und Z. für Polymere, 1971, B. 248, S. 889.
5. Gallot B., Mayer R., Keller A. J. Polymer Sci., 1973, v. 11, p. 929.
6. Sadron Ch., Gallot M. Makromolek. Chem., 1973, B. 164, S. 301.
7. Skoulios A. Adv. Liquid Cryst., 1975, v 1, p. 169.
8. Волкова Л. А., Григорьев А. И., Андреева Н. А., Подольский А. Ф., Орлова Н. Г., Эскин В. Е. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 6, с. 1393.
9. Podolsky A. F., Daschkin R. Ch., Korotkov A. A. J. Polymer Sci., A, 1971, v. 9, № 1, p. 2259.
10. Douy A., Gallot B. Makromolek. Chem., 1972, B. 156, S. 81.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию 9.XII.1980

#### STUDY OF MESOMORPHIC PROPERTIES OF SOLUTIONS OF TRIBLOCK COPOLYMER: POLYISOPRENE — POLY- $\alpha$ -METHYL STYRENE — POLYISOPRENE

Volkova L. A., Andreeva N. A., Podol'skii A. F., Bitsenko M. I., Eskin V. Ye.

#### Summary

The mesomorphic properties of solutions of triblock copolymer polyisoprene — poly- $\alpha$ -methyl styrene — polyisoprene in selective solvents (dioxane, decalin) have been studied. The molecular mass ( $M_w = 220 \cdot 10^3$ ) and the mass ratio of blocks polyisoprene: poly- $\alpha$ -methyl styrene being equal to 63:37 were determined. The formation of the layered structure with repeating periods  $540 \cdot 10^{-10}$ — $610 \cdot 10^{-10}$  m was observed in dioxane in the 43–81% concentration range. In decalin at high concentrations (53–62%) the layered structure is formed, while below 54% — the cylindrical (hexagonal) structure. The curves of dependences of the depolarization of scattered light and «summarized birefringence» on the concentration of solutions of block copolymer in dioxane have the S-like shape.