

УДК 541.64:539.2

МОРФОЛОГИЯ ПЛЕНОК ПОЛИАРИЛЕНСУЛЬФОНОКСИД-ПОЛИБУТАДИЕНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

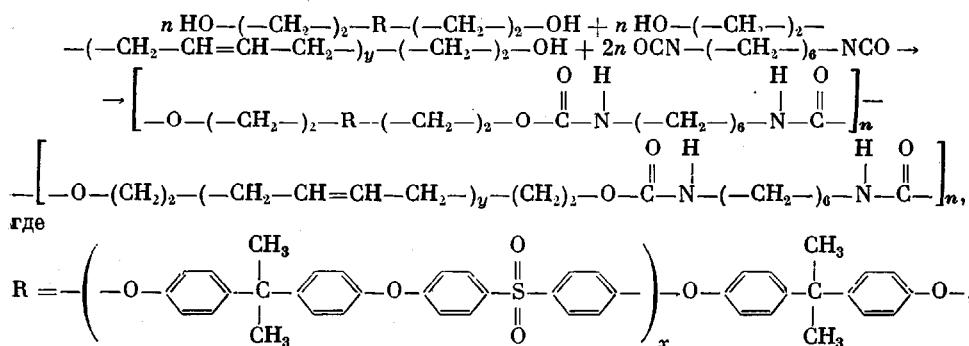
*Бабчинцев Т. М., Генин Я. В., Сторожук И. П.,
Каменский А. Н., Коршак В. В.*

Методами электронной микроскопии и малоугловой рентгеновской дифракции изучена доменная структура пленок полиариленсульфоноксид-полибутадиеновых блок-сополимеров различного состава. Сопоставлены электронные микрофотографии тонких пленок и ультратонких срезов. Показана применимость электронной микроскопии для определения композиционной неоднородности полиблочных сополимеров.

В последние годы синтезируется большое число блок-сополимеров различных классов. Однако с точки зрения их структуры исчерпывающие охарактеризованы лишь стирол-диеновые блок-сополимеры, получаемые контролируемой анионной полимеризацией [1]. Структура многих других блок-сополимеров может быть охарактеризована лишь как гипотетическая (на основании использованных методов синтеза), что объясняется дополнительными сложностями в их характеристике по сравнению с гомополимерами [2]. Особенно это присуще полиблочным сополимерам поликонденсационного типа.

Ранее нами на примере полиарилат-полибутадиеновых блок-сополимеров было показано, что использование прямого структурного метода исследования (каким является просвечивающая электронная микроскопия) тонких пленок в сочетании с малоугловой рентгеновской дифракцией позволяет подтвердить блочное строение сополимеров и, кроме того, исследовать влияние метода синтеза на композиционную однородность продуктов реакции [3].

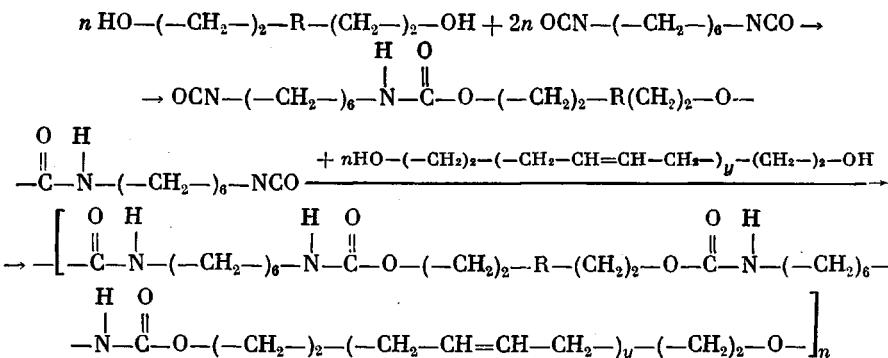
В настоящей работе указанные структурные методы применены для изучения полиариленсульфоноксид-полибутадиеновых (ПАСО-ПБ) блок-сополимеров, синтез которых осуществляли двумя методами. Первый из них (метод А) заключался во взаимодействии эквимольной смеси олигоариленсульфоноксида и олигобутадиена с концевыми спиртовыми группами со стехиометрическим количеством 1,6-гексаметилендиизоцианата. Реакцию проводили в среде 1,2-дихлорэтана при 80° в течение 3 ч в присутствии 0,01 вес. % (по отношению к весу сополимера) диэтилдикаприлатолова согласно схеме



$x=5,10,30$; $y=36,72$; n — соответствует нерегулярному распределению блоков в макромолекуле.

Полученный блок-сополимер осаждали метанолом, переосаждали из метиленхлорида и стабилизировали ионолом (1% от веса продукта реакции).

Реакцию по второму методу (метод Б) проводили в две стадии. На первой из них олигоариленсульфоноксид с концевыми спиртовыми группами взаимодействовал с мольным избытком 1,6-гексаметилендиизоцианата, а на второй (через 15 мин после начала реакции) — в реакционную смесь добавляли олигобутадиен с концевыми спиртовыми группами и продолжали процесс в течение 2,5 ч. Условия реакции, а также выделение продукта аналогичны методу А. Ниже приводится схема получения сополимеров по методу Б.



Используя для синтеза блок-сополимеров ПАСО-ПБ методы А и Б, мы предполагали, что второй из них позволит получать сополимеры с более регулярным чередованием блоков, как это следует из схем приведенных реакций.

Полученные блок-сополимеры типа А и Б были охарактеризованы данными элементного анализа, методами ИК-спектроскопии, вискозиметрии и термомеханических испытаний. Однако ни один из этих методов не позволил сделать заключение о степени регулярности и композиционной однородности полученных сополимеров.

Морфологию пленок сополимеров типа А и Б исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе БС-540 и с помощью малоугловой рентгенографии на специальной камере. Пленки для испытаний отливали из 0,25%-ных растворов в 1,2-дихлорэтане и контрастировали на сеточках-держателях в парах OsO_4 ; для рентгеновских исследований готовили пленки толщиной ≈ 50 мкм.

Электронные микрофотографии контрастированных пленок блок-сополимеров ПАСО-ПБ одинакового состава, полученных по методу А и Б, показали, что они отличаются по структуре. Как можно видеть на рис. 1, в блок-сополимере состава 2500 : 4000, полученном методом А, имеются два уровня морфологических образований: включения с диаметром 2000–5000 Å и доменная структура размером ~ 200 Å. Как будет показано ниже, в пленках блок-сополимера типа Б макроКлючения отсутствовали. На малоугловых рентгенограммах пленок блок-сополимеров, полученных

Состав и некоторые свойства блок-сополимеров ПАСО-ПБ, полученных по методу Б

| Блок-сополимер, № | ММ блоков | | Содержание блоков ПБ, вес. % | $\eta_{\text{пр}}$ (25°, CHCl_3), дл/г | T^* размягч | Расстояние между центрами доменов, Å |
|-------------------|-----------|------|------------------------------|--|---------------|--------------------------------------|
| | ПАСО | ПБ | | | | |
| 1 | 13 600 | 4000 | 23 | 1,08 | —, +180 | 300 |
| 2 | 4700 | 2000 | 30 | 0,67 | —90, +150 | 270 |
| 3 | 2500 | 2000 | 44 | 0,58 | —90, +130 | 210 |
| 4 | 2500 | 4000 | 60 | 0,82 | —90, +140 | 260 |

Примечание. Термомеханический анализ стабилизированных образцов проводили под нагрузкой 1 МПа на воздухе при скорости повышения температуры 2,5 град/мин.

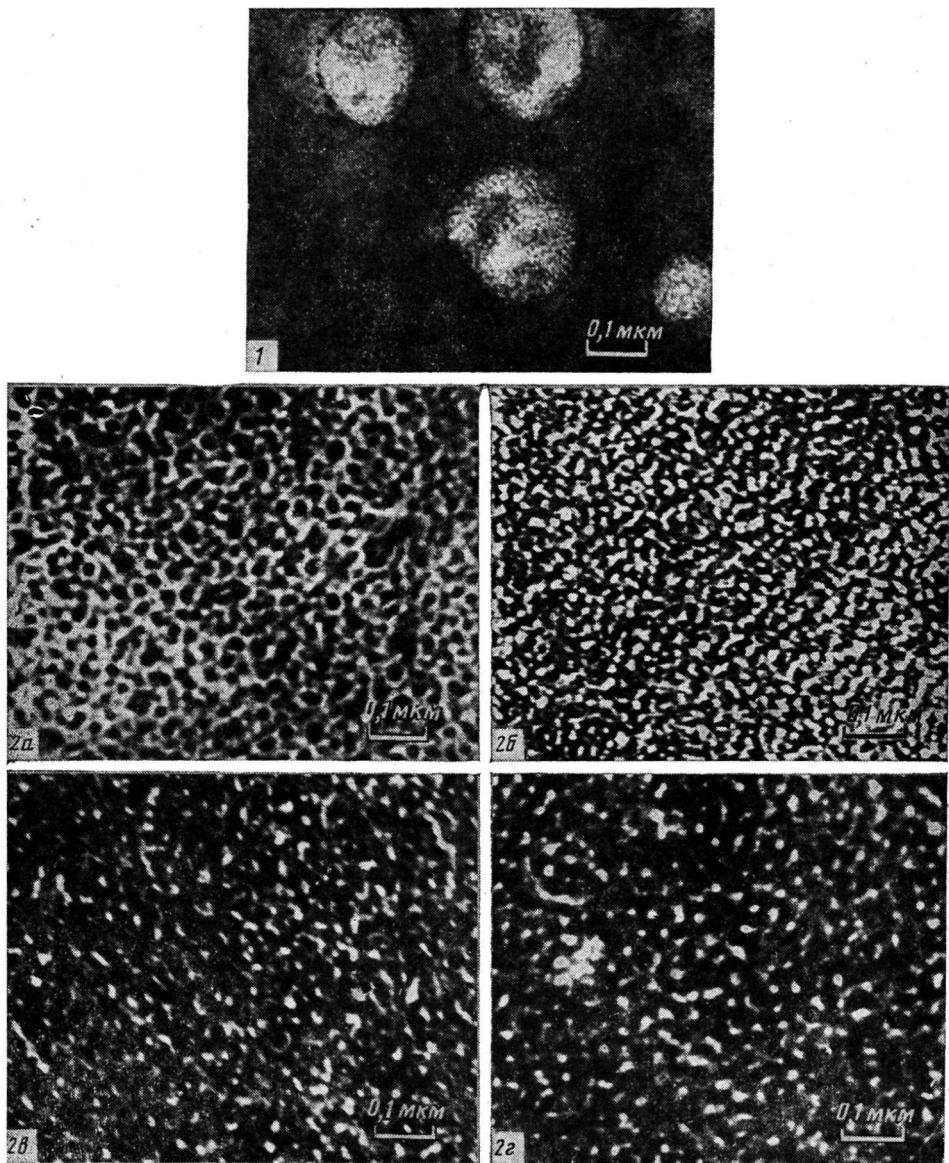


Рис. 1. Электронно-микроскопическая фотография пленки блок-сополимера 4, синтезированного по методу А

Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии блок-сополимеров 1 (а), 3 (б), 4 (в, г). а-в – пленка, г – ультратонкий срез

методом А, наблюдали либо диффузное рассеяние, либо (после выдержки в парах 1,2-дихлорэтана) рефлекс, соответствующий большому периоду 150–200 Å. При трактовке электронных микрофотографий, подобных рис. 1, следует принять во внимание уже известные из литературы сведения о способности блок-сополимеров к фазовому разделению при отливке пленок, причем из-за ограничений энтропийного характера при наличии даже одной химической связи между блоками это разделение происходит только на микроуровне с образованием доменов, не превышающих в диаметре 1000 Å [2, 4, 5]. В связи с этим наличие в пленках образований с размером, намного превышающим указанный предел, свидетельствует, по нашему мнению, о композиционной неоднородности продуктов реакции, приводящей при отливке пленок к фазовому разделению фракций, значительно отличающихся по составу. Поскольку в пленках сополимеров типа Б такого явления не наблюдалось, было сделано заключение о том,

что метод Б приводит к образованию блок-сополимеров, обладающих более высокой композиционной однородностью.

Для блок-сополимеров ПАСО-ПБ, полученных по методу Б, было проведено детальное изучение влияния их состава на морфологию пленок и некоторые их свойства. Полученные данные приведены в таблице, а также на электронных микрофотографиях (рис. 2).

Данные термомеханического анализа (таблица), проведенного на таблетках холодного прессования, свидетельствуют о двухфазности блок-сополимеров ПАСО-ПБ. В области отрицательных температур при -90° наблюдается размягчение полибутадиеновой фазы, а в области положительных температур — полиариленсульфоноксидной фазы. При этом температура размягчения зависит от ММ блоков ПАСО.

Все исследованные пленки блок-сополимеров дают на малоугловых рентгенограммах четкий изотропный рефлекс, указывающий на наличие большого периода, характеризующего среднее расстояние между центрами доменов. Наибольшая величина периода наблюдается для блок-сополимера 1, наименьшая — для блок-сополимера 3 (таблица).

На микрофотографиях рис. 2 видно, что для пленок всех блок-сополимеров характерна доменная структура с размером доменов 200–400 Å (в зависимости от состава). Сплошной фазой в блок-сополимере 1 является фаза, образованная блоками ПАСО. В матрице наблюдаются контрастированные OsO_4 домены боков ПБ (рис. 2, а). При переходе к блок-сополимерам, содержащим 30 и более вес.% блоков ПБ, происходит обращение фаз, и в пленках этих блок-сополимеров на фоне контрастированной матрицы ПБ видны светлые домены блоков ПАСО (рис. 2, б–г).

Сравнение полученных нами электронно-микроскопических фотографий для полиблочных блок-сополимеров ПАСО-ПБ с лит. данными [5] для полистирол-полибутадиеновых блок-сополимеров типа стирол — бутадиен (СБ) и стирол — бутадиен — стирол (СБС) показывает, что микрофазовое разделение в обоих случаях происходит, по-видимому, аналогичным образом, по крайней мере при образовании доменов шарообразной формы.

Известно [2, 5], что на морфологию блок-сополимеров типа СБ и СБС значительное влияние оказывает способ приготовления образцов для просвечивающей электронной микроскопии. В частности, более совершенная доменная структура у блок-сополимера СБС наблюдается в случае медленного испарения растворителя при отливке из раствора относительно толстых образцов и с последующим получением ультратонких срезов. С целью выявления в пленках блок-сополимеров ПАСО-ПБ более регулярной доменной структуры мы также использовали метод ультратонких срезов с замораживанием образцов толщиной 0,5 мм, полученных испарением в течение 3 сут 5%-ных растворов блок-сополимеров в 1,2-дихлорэтане с последующей сушкой в вакууме. Микрофотография среза образца блок-сополимера 4 (таблица) приведена на рис. 2, г. При сопоставлении рис. 2, в и 2, г можно видеть, что при некотором улучшении микрофазового разделения в последнем случае общий характер доменной структуры и ее размеры не изменились. Таким образом, относительная простота и меньшая затрата времени при приготовлении образцов в виде тонких пленок по сравнению с методом получения ультратонких срезов делают первый метод вполне приемлемым для изучения морфологии полиблочных сополимеров, синтезируемых поликонденсацией, и установления их композиционной однородности.

Исследования блок-сополимеров ПАСО-ПБ показали, что наблюдаемая доменная структура характеризуется малой упорядоченностью (рис. 1, 2). Помимо этого во всем исследованном диапазоне составов не обнаружена слоевая структура, подобная найденной для блок-сополимеров СБ и СБС. По-видимому, в этом проявляется полиблочное строение макромолекул, при котором, как это было показано в работе [6], микрорасслаивание затрудняется в результате увеличения поверхностной свободной энергии и возрастания числа сегментов на границе микрофазных областей. В то же время мы полагаем, что усовершенствование метода синтеза, в част-

ности увеличение регулярности чередования блоков и сужение ММР, будет способствовать образованию более совершенной и упорядоченной доменной структуры в полиблочных сополимерах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Dlugosz A., Keller A., Pedemonte E.* Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 1970, B. 242, № 2, S. 1125.
2. *Ношай А., Мак-Грат Дж.* Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980, с. 53, 72.
3. *Коршак В. В., Бабчинцер Т. М., Генин Я. В., Виноградова С. В., Валецкий П. М., Ким В. А., Левин Е. И., Абдаулов М. Т.* Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 10, с. 759.
4. *Helfand E., Wasekman J. K.* Polymer Engng Sci., 1970, v. 17, № 8, p. 582.
5. *Aggarwal S. L.* Polymer, 1976, v. 17, № 11, p. 938.
6. *Krause S.* Macromolecules, 1970, v. 3, № 1, p. 84.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию
5.III.1982

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

MORPHOLOGY OF POLYARYLENESULFONOXIDE-POLYBUTADIENE BLOCK-COPOLYMER FILMS

*Babchinitzer T. M., Gentin Ya. V., Storozhuk I. P.,
Kamenskii A. N., Korshak V. V.*

S u m m a r y

Domain structure of the films of polyarylenesulfonoxide – polybutadiene block copolymers of various compositions were examined by the methods of electron microscopy and low-angle X-ray diffraction. Electron microphotographs of their films and of ultra-thin slices are compared. The applicability of electron microscopy for the purposes of evaluation of compositional non-uniformity of polyblock copolymers is demonstrated.