

УДК 541.64:539.2

**МОРФОЛОГИЯ  
ПОЛИКАРБОНАТ-ПОЛИУРЕТАН-ПОЛИСИЛОКСАННЫХ  
СОПОЛИМЕРОВ**

***Оболонкова Е. С., Левин В. Ю., Жданов А. А.,  
Слонимский Г. Л., Макарова Л. И.***

Проведено электронно-микроскопическое исследование морфологии поликарбонат-полиуретан-полисилоксанового блок-сополимера и его смесей с гомополикарбонатом. Показано, что в процессе микрорасслоения могут реализоваться неравновесные структуры, образованные гетерогенными областями различных размеров. Проведено сравнение различных методик препарирования.

Морфологию поликарбонат-полиуретан-полисилоксановых блок-сополимеров, представляющих определенный практический интерес [1], изучали просвечивающей электронной микроскопией с использованием различных методик препарирования.

Исследованию морфологии блок-сополимеров ПДМС и ПК посвящено большое количество работ, в которых прослеживался характер изменения распределения микрофаз при изменении соотношения ПК- и ПДМС-блоков [2, 3]. В настоящей работе морфологию блок-сополимеров с последовательно изменяющимся соотношением блоков не изучали, а остановились на подробном исследовании сополимеров с примерно одинаковым количеством гибких и жестких фрагментов. Блок-сополимеры, содержащие в качестве одного из блоков органосилоксановые фрагменты, в отличие от других, при электронно-микроскопическом исследовании не требуют дополнительного контрастирования. Электронно-микроскопические фотографии таких сополимеров обычно дают четкое представление о существовании в них двух фаз.

В работе изучена морфология сополимера, содержащего 45 вес.% ПК-блоков с молекулярной массой 2800, 45 вес.% ПДМС-блоков с молекулярной массой 2800 и 10 вес.% уретановых блоков и его смесей с гомо-ПК ( $M_M=116\ 000$ ). Исследования проводили на пленках двух типов, полученных испарением растворителя из раствора сополимера в хлористом метилене. Тонкие пленки толщиной 200–500 Å, образовавшиеся быстрым испарением капли 0,2%-ного раствора по поверхности воды, вылавливали на опорные медные сетки без подложки и просматривали методом просвечивающей электронной микроскопии без дальнейшей обработки. Часть пленок предварительно выдерживали в парах водного раствора  $OsO_4$  (7 суток) или кристаллического иода (2 суток). Методика исследования морфологии тонких пленок в дальнейшем изложении работы именуется для краткости «на просвет». Из 1%-ных растворов полимеров поливом на целлофановой подложке получены также пленки толщиной до 100 мкм, свободную поверхность которых использовали для исследования морфологии методом углеродно-платиновых реплик. Просмотр образцов осуществляли в электронном микроскопе УЭМВ-100 Л при рабочем увеличении 10 000–22 000 и ускоряющем напряжении 75 кВ.

На рис. 1, а, б приведен электронно-микроскопический снимок, полученный на тонкой пленке на просвет образца, содержащего 45% ПК. На снимке отчетливо видны темные области, расположенные на светлом фоне. Полученная картина характерна для блок-сополимеров двухфазного строения, в которых одна из фаз представлена доменами, расположеннымими в другой непрерывной фазе. Прежде всего необходимо установить, какая из фаз отвечает ПК и какая – ПДМС, поскольку априорное заключение об этом затруднительно, так как основные параметры,

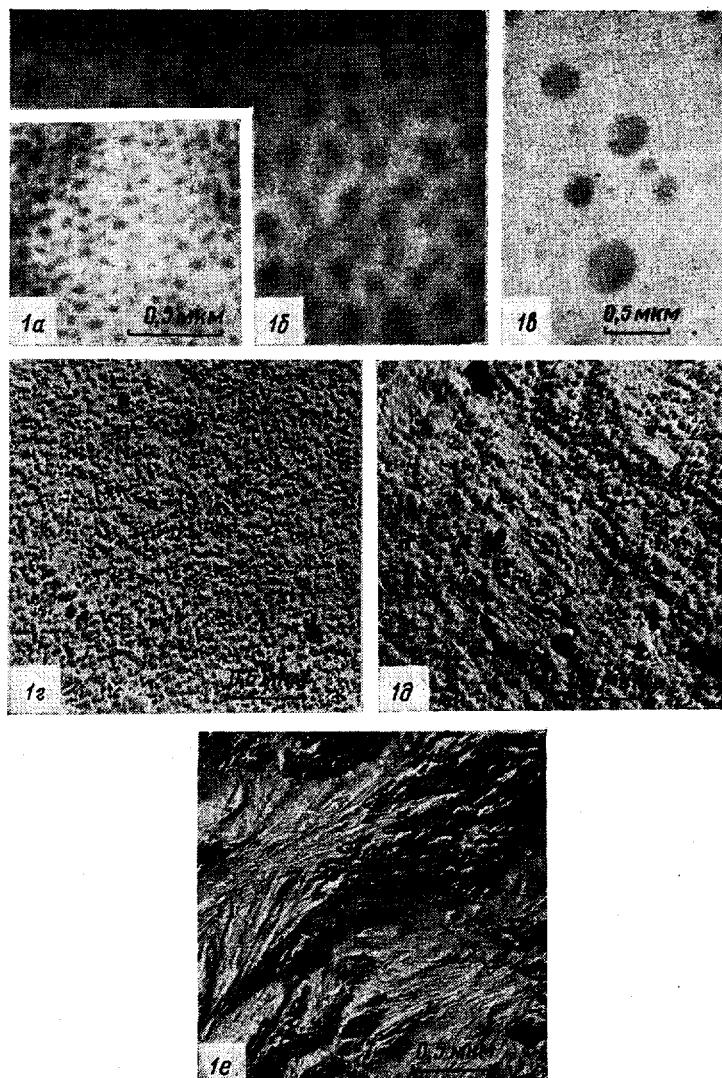


Рис. 1. Микрофотографии сополимера (а, б, г-е) и модельной смеси ПК: ПДМС в соотношении 5 : 1 (е). а-в - съемка на просвет, г-е - метод реплик (г - поверхность пленки, д - растянутая пленка, е - пленка, полученная из раствора в ТГФ). а -  $\times 30\,000$ , б -  $\times 70\,000$ , г-е -  $\times 25\,000$

определенные рассеивающую способность фаз, а именно, сечение захвата  $Z$  и макроскопическая плотность  $\rho$  действуют в противоположные стороны: величина  $Z$  атомов Si выше  $Z$  атомов C [4], в силу чего большей рассеивающей способностью должны обладать области, образованные ПДМС. В то же время величина  $\rho$  ПК выше  $\rho$  ПДМС, поэтому большей рассеивающей способностью должны обладать области, образованные ПК. Какой из факторов является определяющим, неизвестно.

С целью трактовки полученных микрофотографий было проведено электронно-микроскопическое исследование тонких пленок модельных смесей ПК и ПДМС с заведомо малым содержанием того или иного компонента. На рис. 1, в в качестве примера приведена микрофотография тонкой пленки модельной смеси, содержащей 5 вес. ч. ПК и 1 вес. ч. ПДМС. Из рис. 1, в видно, что формирование темных областей на электронно-микроскопическом изображении обусловлено присутствием в блок-сополимере областей, образованных ПДМС-фрагментами. Определяющим в формировании электронно-микроскопического изображения в данном слу-

чае является различие величин  $Z$  атомов Si и C, а не различие макроскопической плотности.

Возвращаясь к рис. 1, *a*, *b*, можно считать, что на фоне светлой матрицы, образованной ПК-фрагментами, расположены крупные области, близкие к сферической форме, образованные ПДМС-блоками. Диаметр темных областей составляет  $\sim 450$  Å и расстояние между ними —  $\sim 400$ – $500$  Å, что по величине существенно превышает размеры дискретных доменов и расстояния между ними для большинства исследованных блок-сополимеров [5]. Однако детальный анализ приведенной микрофотографии, в частности рассмотрение при большом увеличении ( $\times 65000$ ), свидетельствует об определенной специфике морфологии рассматриваемого сополимера. Оказывается, что в крупных темных областях (ПДМС) вкраплены мелкие светлые близкие к сферической форме области, образованные ПК-фрагментами; в то же время светлая матрица состоит из образованных ПК небольших областей, разделенных тонкими прослойками ПДМС-фазы. Средний размер мелких областей, состоящих из ПК-блоков —  $100$ – $150$  Å. Расстояние между ними, когда они находятся в крупных темных ПДМС-областях, составляет  $150$ – $200$  Å, а когда они расположены между этими областями,  $\sim 30$  Å и менее (в ряде случаев они сливаются). Согласно работе [6], когда непрерывной фазой является ПДМС, а ПК образует дискретные области (домены), в непрерывной ПДМС-фазе присутствуют блоки ПК, не выделившиеся в гетерофазу при микрорасслоении. В остальных работах, посвященных изучению морфологии блок-сополимеров ПК–ПДМС, показано наличие фазового расслоения с выделением в дискретную фазу тех или иных блоков в зависимости от соотношения компонентов [3]. Размеры дискретных доменов при одном и том же соотношении компонентов примерно одинаковы; это касается и расстояний между ними.

В отличие от указанных работ предполагаем, что морфология изучаемых блок-сополимеров характеризуется двухступенчатым расслоением или существованием грубой и тонкой структуры. При определенном соотношении ПК- и ПДМС-фрагментов грубая структура представляет собой матрицу ПК, в которой располагаются области ПДМС большого размера. Однако в ПК-областях имеются тонкие прослойки ПДМС-фазы. В свою очередь в крупных образованиях ПДМС расположены небольшие области ПК-фазы (тонкая структура). Разумеется, предлагаемая модель может не отражать некоторых специфических деталей структуры, однако в ряде случаев фазовое расслоение может сопровождаться возникновением неравновесных структур подобного типа, в которых, несмотря на отчетливое фазовое разделение, понятие непрерывной фазы становится неоднозначным, а размеры и форма гетерогенных областей, образованных одними и теми же блоками, могут сильно различаться. (Распределение по размерам в первом приближении становится неоднородным.) Следует подчеркнуть, что фрагменты ПДМС образуют в предлагаемой модели достаточно протяженные области, макроскопические свойства которых могут быть близкими к свойствам гомо-ПДМС, и очень небольшие области с размерами  $\leq 30$  Å. Вероятно, некоторые свойства таких областей могут отличаться не только от свойств гомо-ПДМС, но и от свойств, присущих микрофазе в сополимере. Некоторые свойства ПК-фазы могут определяться характером распределения ПДМС-фазы. Получены данные, свидетельствующие о нетривиальном взаимовлиянии свойств ПДМС-и ПК-фаз [7].

Тот же сополимер исследовали электронно-микроскопическим методом с использованием методики реплик. Интересно сравнение характера электронно-микроскопических снимков одного и того же сополимера, полученных с использованием просмотра тонкой пленки и реплики с поверхности образца. На рис. 1, *г* приведена микрофотография исследуемого сополимера, полученная методом реплик. На первый взгляд она отличается от полученной при исследовании тонкой пленки. Однако детальное сравнение полученных снимков позволяет заключить, что наблюдаемое различие обусловлено не отличающейся морфологией поверхностного слоя толстой пленки и структуры тонкой пленки, исследуемой на просвет,

а различием методик, поскольку при использовании напыления в качестве структурных элементов фиксируются только выступающие над поверхностью пленки области. Как видно из рис. 1, г, на фоне бесструктурной (по рассматриваемой методике) поверхности наблюдаются сферические образования диаметром 140–200 Å, что с учетом увеличения размера структурных образований при напылении отвечает размеру доменов, образованных ПК-фрагментами, выявленных при изучении тонких пленок методом просвечивающей электронной микроскопии (100–150 Å).

Наблюдаемые на рис. 1, г гетерогенные образования отвечают светлым сферическим образованиям на рис. 1, а, б и являются областями, состоящими из ПК-фрагментов в сополимере. Обращает внимание нерегулярность расположения этих областей на рис. 1, г. Можно предположить, что находящиеся между ними бесструктурные области соответствуют наблюдаемым на рис. 1, а, б темным областям, обогащенным, согласно приведенным соображениям, ПДМС-фрагментами.

При подобном сравнении возникает вопрос: каким образом выступающие над поверхностью пленки области, построенные из ПК-фрагментов, отражаются на характере снимков, получаемых для тонких пленок с использованием просвечивающей электронной микроскопии. Если бы области, обогащенные ПДМС, выступали над поверхностью, подобный вопрос не возник, поскольку в этом случае увеличение толщины этих областей (или что же самое при подобном рассмотрении – увеличение их плотности) сравнительно с областями, обогащенными ПК, влияло бы на характер контраста аналогично влиянию  $Z$  и, следовательно, характер контраста не изменился. Увеличение толщины областей, обогащенных ПК, относительно толщины областей, обогащенных ПДМС, может привести к нивелированию влияния различия  $Z$  Si и C и соответственно характер контраста может измениться. Однако простой расчет, учитывающий влияние  $Z$  и  $\rho$  на условное сечение захвата  $1 \text{ см}^3$  ПДМС и ПК, показывает, что изменение характера контраста, т. е. изменение преобладающего влияния  $Z$  на  $\rho$  возможно при увеличении  $\rho$  ПК в  $\sim 8$  раз, так как сечение захвата  $1 \text{ см}^3$  ПДМС в  $\sim 8$  раз превосходит сечение захвата  $1 \text{ см}^3$  ПК. Исходя из этого, обратный контраст за счет неравномерной толщины тонкой пленки может наблюдаться в случае, если толщина областей, образованных ПК-фрагментами будет в  $\sim 8$  раз превышать толщину областей, обогащенных ПДМС-фрагментами, что, очевидно, нереально. Таким образом электронно-микроскопические снимки, полученные с применением различных методик препарирования, несут в себе различную взаимодополняющую информацию о морфологии блок-сополимеров, интерпретация которой возможна лишь при их детальном сравнении.

Микрофотография, полученная напылением реплики на предварительно растянутую пленку исследованного сополимера (рис. 1, д), свидетельствует о выстраивании наблюдавшихся гетерогенных образований в направлении, перпендикулярном направлению растяжения, что отвечает общепринятым представлениям [8].

Морфология пленок сополимеров значительно изменяется с изменением типа растворителя, из которого получена пленка. На рис. 1, е приведена микрофотография, полученная методом реплик, для пленки сополимера из раствора в ТГФ. На снимке видны отчетливые спиралевидные образования, характерные для кристаллического состояния ПК. Протяженность размеров кристаллических образований существенно превышает размеры гетерогенных образований, наблюдавшихся в пленках, полученных из раствора в хлористом метилене. Очевидно, в условиях кристаллизации ПК при получении пленок сополимеров из ТГФ или диоксана происходит частичное объединение структурных образований ПК, наблюдавшихся в пленках, полученных из хлористого метилена. Система в этом случае становится макрогетерофазной, во всяком случае по сравнению с масштабом гетерофазности, наблюдавшимся в пленках из хлористого метилена. Подобное изменение морфологии сопровождается катастрофическим ухудшением механических свойств пленок.

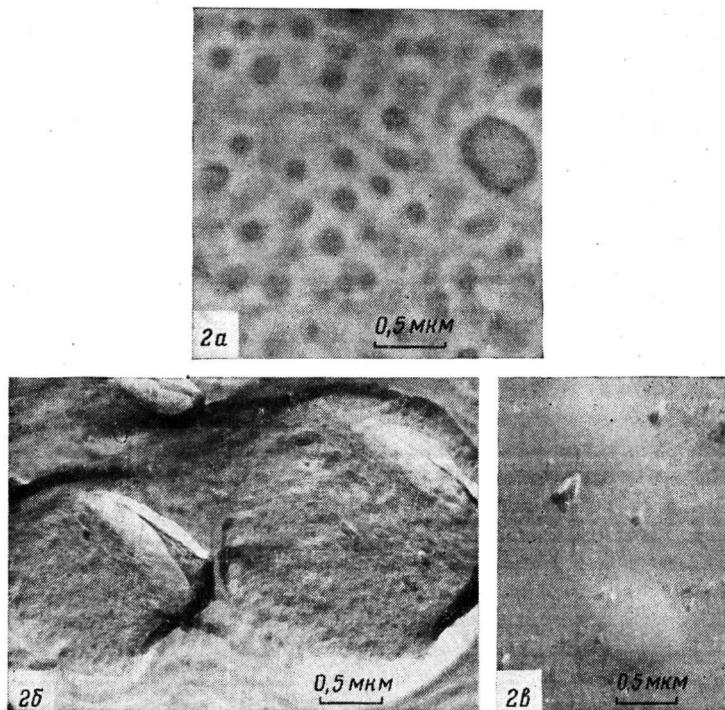


Рис. 2. Микрофотографии смеси сополимера и гомо-ПК в соотношении 1:1. *a* – обработанная  $\text{OsO}_4$  тонкая пленка; *б* – поверхность скола толстой пленки; *в* – поверхность толстой пленки

До сих пор мы рассматривали сополимер как двухфазную систему, не учитывая присутствия в нем незначительного количества ( $\sim 10\%$ ) коротких полиуретановых блоков, играющих специфическую роль в процессе синтеза. На основании данных, полученных различными методами (диэлектрический, динамический, механический, рентген), можно заключить, что уретановые фрагменты не выделяются в отдельную фазу, а распределены статистически по объему сополимера. Поскольку в уретановых блоках присутствует двойная связь, можно было воспользоваться классической методикой контрастирования, выдерживая пленки полимера в парах  $\text{I}_2$  или  $\text{OsO}_4$  [9]. На полученных таким образом микрофотографиях наблюдается некоторое затемнение, что может свидетельствовать о том, что короткие полиуретановые фрагменты, не выделяясь в отдельную фазу, частично проникают в фазы, образованные ПДМС- и ПК-фрагментами, а частично находятся на их границе.

В последнее время большое внимание уделяется смесям различных полимеров и блок-сополимеров. Представляет интерес также исследование свойств смесей с гомополимерами, входящими в состав этих блоков. Нами, в частности, были обнаружены некоторые аномалии свойств смесей с гомо-ПК [10]. Исходя из этого, проведено исследование морфологии смесей с гомо-ПК с молекулярной массой 116000. Можно предполагать, что гомо-ПК со столь высокой (по сравнению с входящими в состав сополимера блоками) ММ не должен совмещаться, во всяком случае полностью, с микрофазой, образованной этими блоками [11]. Однако разделение введенного в смесь гомо-ПК и фазы, образованной в СПЛ ПК-блоками, в силу их одинаковой природы электронно-микроскопическими методами невозможно. Исходя из того, что контрастирование  $\text{OsO}_4$  и  $\text{I}_2$  приводит к окрашиванию сополимера, можно этим способом выделить ПК-фазу, образованную гомо-ПК. Контрастирование  $\text{OsO}_4$  и  $\text{I}_2$  пленки гомо-ПК не приводит к какому бы то ни было изменению характера снимка. На рис. 2, *a* приведена микрофотография пленки смеси сополимера и гомо-ПК в соотношении 1:1, полученной из раствора в хлористом метилене. Как

видно из снимка, на светлом фоне расположены достаточно крупные (1600–3000 Å) темные области, представляющие собой, по-видимому, агрегаты сополимера, находящиеся на светлом фоне, образованном непрерывной матрицей гомо-ПК. Диспергирование сополимера достаточно равномерно, и среднее расстояние между образованными им гетероблестями составляет 0,1–1 мкм.

Как и в случае исходного сополимера, интересно сравнить характер морфологии смесей с использованием двух методик просвечивающей электронной микроскопии: тонких пленок и реплик, полученных со свободной поверхности и со свежего скола образца. На рис. 2, б приведена микрофотография, полученная методом напыления реплики на поверхность скола пленки смеси полимеров. Общая картина снимков аналогична наблюдаемой при изучении тонких пленок на просвет. На бесструктурном фоне гомо-ПК матрицы наблюдаются крупные ( $d=0,3$ – $3$  мкм) образования, построенные, по-видимому, макромолекулами сополимера. При этом достаточно отчетливо выявляется морфология образований, свидетельствующая об их гетерогенной структуре. Размер структурных образований в этих областях примерно равен размеру ранее наблюдавшихся при исследовании исходного сополимера. Аналогичная картина получается при напылении реплики на поверхность толстой пленки образца (рис. 2, в). Следует подчеркнуть, что средний размер гетерогенных областей, образованных в смесях сополимером в блоке, примерно на порядок превосходит размер образований в тонкой пленке, что свидетельствует о большем диспергировании сополимера в ПК в случае получения из растворов тонких пленок.

Таким образом исследована морфология поликарбонат-полиуретан-полисилоксановых сополимеров, несомненно определяющая во многом специфику их свойств.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Левин В. Ю., Макарова Л. И., Мисина В. П., Жданов А. А. В кн.: Тез. докл. V Всес. науч. симп. «Синтетические полимеры медицинского назначения». Рига: Ин-т механики полимеров АН ЛатвССР, 1981, с. 29.
2. Kambour R. P. Polymer Preprints, 1969, v. 10, № 2, p. 885.
3. Ward T. C., Shellhy D. P., Riffle J. S., McGrath J. E. Macromolecules, 1981, v. 14, № 6, p. 1791.
4. Белавцева Е. М., Гумаргалиева К. З. Успехи химии, 1968, т. 37, № 4, с. 712.
5. Hendus H., Illers H.-H., Rothe E. Kolloid-Z und Z für Polymere, 1967, B. 216, S. 110.
6. LeGrand J. L. J. Polymer Sci., 1969, v. B7, № 8, p. 579.
7. Мартиролосов В. А., Квачев Ю. П., Литвинов В. М., Макарова Л. И., Слонимский Г. Л., Жданов А. А., Левин В. Ю. Высокомолек. соед. Б., 1982, т. 25, № 9, с. 698.
8. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979, с. 140.
9. Kato K. Polymer Letters, 1966, v. 4, № 1, p. 35.
10. Левин В. Ю., Слонимский Г. Л., Жданов А. А., Макарова Л. И., Оболонкова Е. С., Мартиролосов В. А., Мисина В. П. Высокомолек. соед. Б., 1981, т. 23, № 3, с. 163.
11. Skoulios A., Helffer P., Gallot Y., Selb I. Makromolek. Chem., 1971, v. 148, p. 305.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
1.II.1984

#### MORPHOLOGY OF POLYCARBONATE-URETHANE-SILOXANE COPOLYMERS

Obolonkova Ye. S., Levin V. Yu., Zhdanov A. A.,  
Slonimskii G. L., Makarova L. I.

#### Summary

The morphology of polycarbonate-urethane-siloxane block copolymer and its blends with homopolycarbonate have been studied by electron microscopy method. The possibility of realization of unequilibrium structures formed by heterogeneous regions of various size during microphase separation is shown. The various techniques of preparation are compared.