

МЕТОД КОНТРАСТИРОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ,
СОДЕРЖАЩИХ ЖЕСТКИЙ БЛОК, ПРИ ИЗУЧЕНИИ ИХ ДОМЕННОЙ
СТРУКТУРЫ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Возняковский А. П., Генкин А. Н., Плющ А. В., Петрова Н. А.

Явление адсорбции непредельных соединений на поверхности доменов жесткого блока блок-сополимера использовано для контрастирования образцов полиарилат-полидиметилсилоксана тетраоксидом осмия с целью исследования их фазовой структуры методом электронной микроскопии. Полученные электронные микрофотографии использованы для расчета распределения доменов полиарилата по размерам.

Как известно [1], метод электронной микроскопии достаточно широко используют при изучении структуры блок-сополимеров. Однако часто незначительное различие в оптических плотностях компонентов затрудняет получение достаточно качественных электронно-микроскопических снимков с хорошей проработкой деталей. Для повышения качества микрофотографий в настоящее время применяют ряд методов [2]. Среди них наиболее распространенный достаточно трудоемкий, требующий специального оборудования и навыков метод травления пленок полимеров в плазме ВЧ-кислородного разряда [3]. Проблема значительно упрощается в случае, когда один из компонентов содержит двойные связи в цепи. Для таких образцов высокая информативность микрофотографий достигается путем обработки их парами OsO₄ [4]. Молекулы OsO₄ присоединяются по двойным связям полимерных цепей, повышая тем самым оптическую плотность областей ионасыщенного компонента. Сравнительная простота этого метода и возможность изучения структуры по всему объему пленки, а не только поверхности, как в случае метода травления, составляют его существенное преимущество.

В настоящей работе показана возможность распространения этого метода и на блок-полимеры, компоненты которых не содержат двойных связей в цепи. В основе предлагаемого метода лежит обнаруженное и изученное ранее методом обращенной газовой хроматографии явление адсорбции соединений различных классов на поверхности доменов «жесткого» компонента, т. е. компонента, находящегося в исследуемой температурной области в стеклообразном состоянии [5]. В работе [6] это явление было использовано для оценки площади поверхности доменов и изучения морфологии блок-сополимеров с температурой отжига. Эти данные позволили предположить, что при использовании в качестве сорбата малолетучего непредельного соединения его молекулы также будут адсорбироваться на поверхности доменов «жесткого» блока. Следовательно, создается возможность значительно увеличить разницу оптических плотностей между доменами жесткого блока и сплошной фазой, образованной другим компонентом, путем обработки модифицированного таким образом образца парами OsO₄.

Исследовали полиблочный сополимер полиарилат-полидиметилсилоксана (ПАС), изучавшийся ранее методами обращенной газовой хроматографии [6] и электронной микроскопии с использованием методики травления пленки полимера в плазме ВЧ-кислородного разряда [7]. Синтез и строение ПАС описаны ранее [6]. В изученном образце блок-полиарилат (ПАР) содержал в среднем 10 мономерных звеньев, силиконовый блок состоял в среднем из 215 диметилсилоксановых звеньев. В качестве непредельного сорбата был выбран сквален – (2,6,10,14,19,23-гексаметилтетракозагексаен-2,6,10,15,19,23), который вследствие значительной длины цепи должен был на основании данных работ [5, 6] сильно адсорбироваться на поверхности доменов жесткого ПАР блока.

Пленки ПАС, содержащие сквален, были получены из 0,3%-ного раствора в хлороформе с добавкой сквалена в количестве 0,05 вес.% от ПАС. Пленки помещали в экскатор и выдерживали в парах 0,1%-ного водного раствора OsO₄ в течение 10 ч. Далее, по обычной методике электронной микроскопии на просвет участки этих пленок переносили на сетчатую медную подложку. Для сравнения были получены микрофотографии исходных образцов ПАС, исходного ПАС, обработанного парами OsO₄, а также модифицированного образца ПАС, не подвергшегося воздействию паров OsO₄.

Сравнение микрофотографий (рис. 1) позволяет сделать вывод о том, что введение небольшого количества сквалена в ПАС не оказывает влияния на его доменную структуру и, следовательно, полученные микрофотографии отражают реальную фазовую структуру исследуемого блок-сополимера. Обработка образца немодифицированного ПАС парами OsO₄, как и следовало ожидать, на качество микрофотографий не повлияла (рис. 1, б). Микрофотография образца ПАС, модифицированного скваленом, после обработки его парами OsO₄ представлена на рис. 1, г. Сравнение последней с микрофотографиями на рис. 1, а–в показывает, что использование предложенного метода подготовки полимеров позволяет получить четкую, контрастную, с высокой степенью разрешения картину фазовой структуры ПАС. Качество микрофотографии такое же, как при изучении методом электронной микроскопии пленок, содержащих двойные связи, например полиарилат-полибутиадиена [8].

Микрофотография 1, г показывает, что в исследуемом образце домены ПАР равномерно распределены по объему полимера. Распределение доменов ПАР по разме-

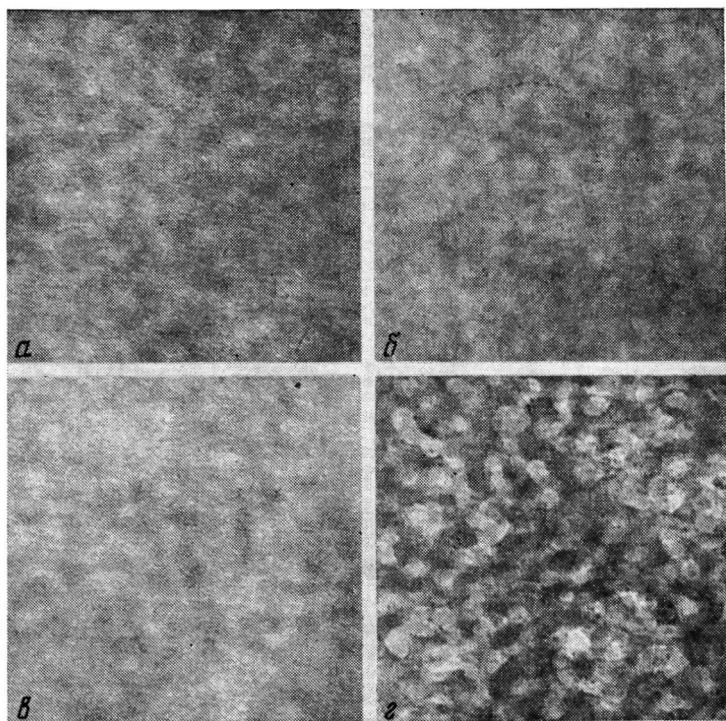


Рис. 1

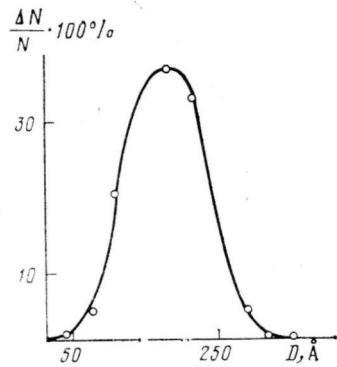


Рис. 2

Рис. 1. Микрофотографии образцов ($\times 200\ 000$) исходного ПАС (а), исходного ПАС после обработки парами OsO_4 (б); ПАС, модифицированного 0,05% скваленом (в); ПАС, модифицированного 0,05% скваленом после обработки парами OsO_4 (темная фаза — домены ПАР) (г)

Рис. 2. Распределение по размерам доменов ПАР

рам, полученное по методике работы [9], представлено на рис. 2, из которого следует, что основная доля доменов ПАР имеет размеры в интервале $100\text{--}250\ \text{\AA}$ ¹. Вид кривой распределения хорошо согласуется с аналогичным распределением, представленным в работе [7], отличаясь от последнего лишь отсутствием образований порядка $1000\text{--}1500\ \text{\AA}$.

Таким образом, явление адсорбции непредельных соединений на поверхности доменов жесткого компонента оказалось эффективным способом повышения контрастности и информативности микрофотографий в методе электронной микроскопии. Вероятно, этот способ может оказаться полезным и при изучении структуры блок-сополимеров методом малоугловой рентгенографии.

Авторы благодарны С. Б. Долгошеску за предоставление образца ПАС.

ЛИТЕРАТУРА

- Ношай А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980, с. 478.
- Шиммель Г. Методика электронной микроскопии. М.: Мир, 1972, с. 239.
- Киселев М. Р., Левко Э. И., Лукьянович В. М. Завод. лаб., 1966, т. 32, № 2, с. 201.
- Kato K. Polymer Engng Sci., 1967, v. 7, № 1, p. 38.
- Возняковский А. П., Генкин А. Н., Петрова Н. А. Журн. физ. химии, 1981, т. 55, № 10, с. 2495.

¹ При обработке микрофотографий размеры доменов ПАР определяли по размерам отдельных, четко ограниченных областей темной фазы.

6. Генкин А. Н., Петрова Н. А., Евстигнеева Т. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 2, с. 329.
7. Роговина Л. З., Чалых А. Е., Валецкий П. М., Нехаенко Е. А., Генин Я. В., Захарова Н. И., Левин Е. И., Долгоплоск С. Б., Виноградова С. В., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 383.
8. Коршак В. В., Бабчинцев Т. М., Генин Я. В., Виноградова С. В., Валецкий П. М., Ким В. А., Левин Е. И., Афаулов М. П. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 10, с. 759.
9. Салтыков С. А. Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1976, с. 216.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
29.XI.1985

**METHOD OF CONTRASTATION OF SAMPLES OF BLOCK COPOLYMERS
CONTAINING THE RIGID BLOCK TO STUDY THEIR DOMAIN
STRUCTURE BY ELECTRON MICROSCOPY METHOD**

Voznyakovskii A. P., Genkin A. N., Plyushch A. V., Petrova N. A.

Summary

The phenomenon of adsorption of unsaturated compounds on the surface of domains of the rigid block of block copolymer is used for contrastation of polyarylate-polydimethylsiloxane samples by osmium tetroxide to study their phase structure by electron microscopy method. With the aid of electronic microphotographs the size distribution of polyarylate domains is calculated.

УДК 541.64:543.544

**ОБ УНИВЕРСАЛЬНОЙ КАЛИБРОВКЕ В ЭКСКЛЮЗИОННОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА И ПОЛИСТИРОЛА
В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ**

Боймираев А. С., Нестеров В. В., Беленький Б. Г.

Установлена универсальная калибровочная зависимость при хроматографировании поливинилпирролидона и полистирола в ДМФА на микростиралиевых колонках с размерами пор 10^3 , 10^4 , 10^6 Å.

Универсальная калибровочная зависимость (УКЗ) является одной из важных особенностей эксклюзионной хроматографии (ЭХ) полимеров, используемой для определения их ММР и средних ММ [1, 2].

В простейшем случае УКЗ подчиняется соотношению $\lg(M[\eta]) = c_1 - c_2 V_R$, где $[\eta]$, M и V_R соответственно характеристическая вязкость, ММ и удерживаемый объем полимера. Условием реализации УКЗ является отсутствие или компенсация энタルпийных взаимодействий в системе полимер – растворитель – сорбент. Такие взаимодействия, как правило, связаны с наличием активных функциональных групп в полимерных цепях или на поверхности матрицы сорбента. Инактивация заряженных групп обычно достигается добавлением в элюент низкомолекулярного электролита. Этот путь реализован в ряде работ, где УКЗ выполнялась для декстранов, ПЭО, полистиролсульфонатов и полиакрилатов натрия на пористом стекле CPG-10 в водном 0,2 м. Na_2SO_4 [3], на силикагеле Сферосил в водном 0,1 м. NaNO_3 [4], на полимерном сорбенте TSKPW в водном 0,3 н. NaCl [5]. Однако добавление низкомолекулярных электролитов не всегда приводит к выполнению УКЗ. Действительно, повышение ионной силы или изменение pH элюента, подавляющие набухание полизелектролита и электроэксклюзию, может привести к возникновению гидрофобной адсорбции полимера, как это было показано при анализе сильно ионизованного полистиролсульфоната натрия на макропористом стекле CPG-10 [6], а также слабо ионизованных и нейтральных полимеров на силанизированных силикагелях и микростиралиях [7, 8].

Одной из причин нарушения УКЗ является термодинамическая несовместимость полимера с сорбентом. Этот эффект был впервые описан в работе [9] и затем обобщен в работе [10].

В работе [11] разделение по размерам ПС, поливинилпирролидона (ПВП), ПМА и нитрополистирола в ДМФА осложнялось диполь-дипольным взаимодействием макромолекул с сорбентом. На рис. 1 приведены полученные нами зависимости $\lg M[\eta]$ от коэффициента распределения K_d для ПС, ПВП и ПЭО на одной стиралиевой ко-