

УДК 541.64.539(199+2)

## ВЛИЯНИЕ ТОПОЛОГИИ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ НА СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ СОВМЕСТИМОСТЬЮ И ОБРАЗОВАНИЕМ МИЦЕЛЛ В СМЕСЯХ БЛОК-СОПОЛИМЕР-ГОМОПОЛИМЕР

© 1993 г. Р. Штадлер, К. Аушра

Институт органической химии Университета им. Дж. Гутенберга, Д-6500 Майнц

Влияние топологии полимерной цепи в смеси поли(стирол-блок-метилметакрилат) с сополимером стирол-акрилонитрил (ПСАН) высокой ММ и поли(2,6-диметил-1,4-фениловый эфир) (ПФЭ) исследовано методом динамического механического анализа. Эффективность компонентов сравнивается для дублок-сополимеров с асимметричным и симметричным соотношением длин блоков, а также для триблок-сополимера поли(ММА-блок-стирол-блок-ММА). Молекулярная структура блок-сополимера не оказывает влияния на свойства смеси, когда он расположен на границе фаз ПСАН-ПФЭ. Степень сегментального смешения ПС-блоков с ПФЭ-фазой была оценена из изменения формы и положения пика стеклования ПФЭ. Энталпия взаимодействия между ПФЭ и блоками ПС – главный фактор, определяющий фазовое поведение полимера.

### ВВЕДЕНИЕ

Механическая прочность многокомпонентных полимерных сплавов существенно зависит от морфологии и межфазовой адгезии [1, 2]. Часто трудно проконтролировать многофазную структуру из-за несовместимости многих компонентов смеси [3]. Соответствующие добавки, подобные привитым и блок-сополимерам, часто используют для регулирования свойств полимерных смесей [4 - 10].

В предыдущих статьях этой серии [11, 12] были представлены результаты исследований по влиянию положения симметричного высокомолекулярного поли(стирол-блок-ММА) или стирол-метакрилатного дублок-сополимеров в смесях поли(стирол-коакрилонитрил) (ПСАН) и поли(2,6-диметил-1,4-фениловый эфир) (ПФЭ). Детальный анализ механического поведения показал, что при содержании акрилонитрила ~20 мас. % блок-сополимеры располагаются только на границе фаз. Образование мицелл блок-сополимеров не было обнаружено вплоть до высоких концентраций добавки.

Эта система представляет модельную систему А/С-Д/В, в которой блоки компатабилизатора (С-Д) отличаются по химическому составу от компонентов смеси (А, В). Однако каждый из блоков термодинамически совместим с одним из компонентов смеси. Эта дополнительная термодинамическая движущая сила для смешения блоков с соответствующими компонентами смеси приводит к ситуации, отличной от таковой для систем А/А-В/В.

В предыдущих работах мы показали, что независимо от ММ все симметричные блок-сополимеры расположены на границе фаз, показывая при этом высокую диспергирующую способность. Даже блок-сополимер низкой ММ, который был слишком коротким, чтобы образовать

отдельную фазу, обнаружил высокую межфазную активность. Блоки ПС смешиваются с ПФЭ, а ПММА-блоки смешиваются с ПСАН-20, т.е. блок-сополимеры блокируются на стыках фаз в виде структуры "мокрой щетки". В смесях с длинноблочными сополимерами ПС-блоки смешиваются гомогенно с ПФЭ, в то время как смешение ПММА-блоков с ПСАН-20 оказывается менее однородным [12]. Исследование морфологии полимеров методом электронной микроскопии и их свойств методом динамического механического анализа (ДМА) позволило сделать вывод, что ПС-цепи значительно вытянуты, в ~2.5 раза. В случае короткоблочных блок-сополимеров ПС-блоки не проникают глубоко в ПФЭ-фазу. Поэтому наблюдается температура стеклования чистого ПФЭ. Для блок-сополимеров промежуточной ММ распределение сегментов по ПФЭ-фазе становится более широким. На рис. 1 схематически показано различие в свойствах полимеров с добавками симметричных поли(стирол-блок-ММА) дублок-сополимеров.

В настоящей работе обсуждается влияние химического состава и структуры блок-сополимеров на механическое поведение тройных смесей.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Блок-сополимеры были получены последовательной анионной полимеризацией в ТГФ. Методика получения детально описана в работе [13]. Для сравнения был взят симметричный блок-сополимер СМ-97, который был использован в предыдущей работе [12]. Для получения триблок-сополимера МСМ-210 в качестве катализатора использовали Li-нафталин.

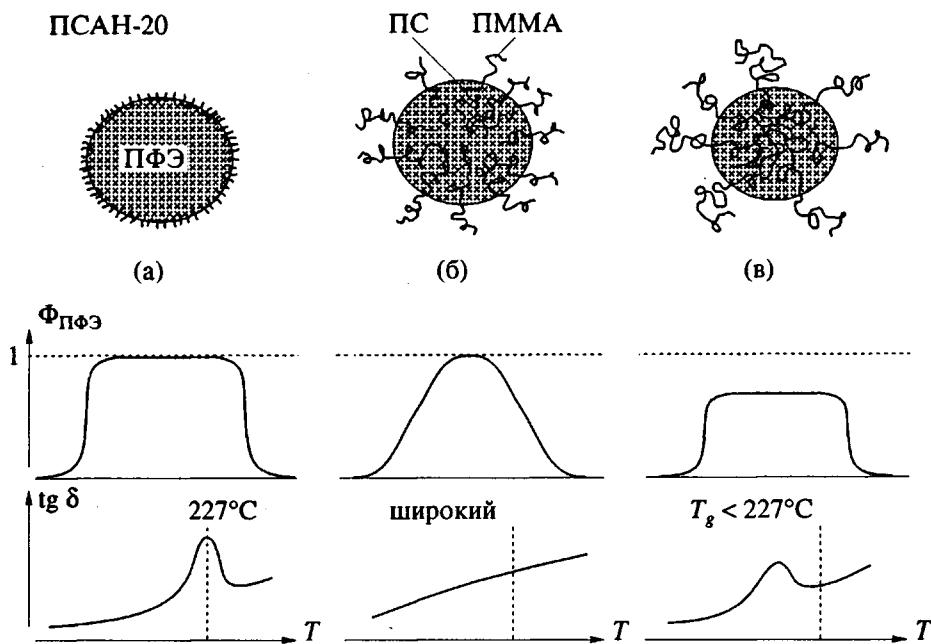


Рис. 1. Схематическое изображение возможных вариантов распределения плотности сегментов полистирольных блоков в фазе ПФЭ для симметричных блок-сополимеров различной ММ и влияние такого распределения на температуру стеклования [12].

В табл. 1 суммированы характеристики блок-сополимеров, использованных в настоящей работе.

PSAN-20 и ПФЭ, тщательно фракционированные высокомолекулярные образцы были те же, что использованы в предыдущей работе [12]. Данные аналитического исследования компонентов смеси приведены в табл. 2.

Все смеси получены соосаждением из разбавленного раствора с последующим прессованием из расплава при 240°C в течение 45 мин. Эти условия наиболее приближены к равновесным без разложения MMA. Детали даны в работе [11].

Динамические механические испытания проводили в реометрическом анализаторе твердых тел RSA11 в режиме ступенчатого изменения температуры при постоянной частоте 1 рад/с. Для выполнения измерения в широкой области изменений модуля использовали две геометрии образцов: двойная гантель и сэндвич для сдвиговых измерений. Детали см. в работе [11].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор различных блок-сополимеров определялся следующими соображениями. СМ-45 (27 мас. % ПС,  $M_{\text{ПС блок}} = 45 \times 10^3$ ) и СМ-76 (71 мас. % ПС,  $M_{\text{ПС блок}} = 76 \times 10^3$ ) – асимметричные блок-сополимеры, длины блоков которых больше по сравнению с длинами блоков симметричного сополимера СМ-97. Молекулярная масса МСМ триблок-сополимера в ~2 раза выше ММ сополимера СМ-97.

Данные по составу смесей приведены в тройной диаграмме (рис. 2) и табл. 3.

В сериях G и H отношение PSAN : ПФЭ соответственно 80 : 20 и 70 : 30 при содержании СМ 5 и 7 мас. %, в смесях J, G, K, L при фиксированном соотношении PSAN-20/ПФЭ меняется количество добавляемого блок-сополимера.

Для сравнения проводили механические испытания смесей с добавками и без них.

На рис. 3 и 4 сопоставлены результаты механических испытаний полимерных смесей составов G и H. В этих смесях соотношение блок-сополимера к ПФЭ постоянно и равно 20 : 80.

Таблица 1. Характеристика блок-сополимеров

Образец	$M_n \times 10^{-3}$ (ГПХ)*	$M_w/M_n$	Содержание ПС- блока**, %
Поли(стирол-блок-MMA) (СМ-97)	180	1.13	0.47
Поли(стирол-блок-MMA) (СМ-45)	95	1.11	0.27
Поли(стирол-блок-MMA) (СМ-76)	109	1.06	0.71
Поли(MMA-блок-стирол- блок-MMA) (MCM-210)	330	1.16	0.48

\* На основании молекулярного веса исходного ПС и состава блок-сополимера; молекулярный вес исходного ПС измеряли мембранный осмометрией и ГПХ с калибровкой по ПС.

\*\* Состав определяли  $^1\text{H}$  ЯМР.

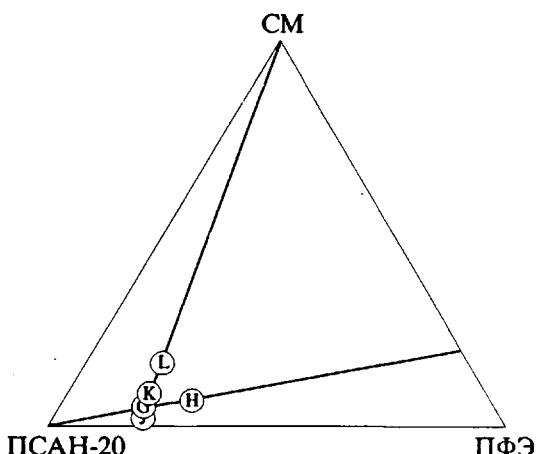


Рис. 2. Общий вид диаграммы состава смесей, используемых для изучения влияния топологии блок-сополимеров в ПФЭ–ПСАН-20 полимерных смесях. СМ соответствует различным блок-сополимерам (табл. 3).

Наблюдается характерное влияние различных блок-сополимеров в испытаниях методом ДМА. Не наблюдается никаких изменений температуры стеклования для ПСАН-20, что и ожидалось, так как добавки небольших количеств ПММА (из блока) к ПСАН-20 практически не должны вызывать

Таблица 2. Характеристика полимеров, использованных для получения смесей

Полимер	$M_n \times 10^{-3}$ (осмометрия)	$M_w / M_n$ (ГПХ)
Поли(стирол-соакрилонитрил) ПСАН-20 (20 мас. % акрилонитрила)*	90	2.0
Поли(2,6-диметил-1,4- фениловый эфир) ПФЭ**	160	1.6

\* Тщательно отфильтрованный технический ПСАН-20 в гранулах представлен фирмой BASF AG, Людвигхафен.

\*\* Получен путем полимеризации в условиях межфазного переноса 4-бром-2,6-диметилфенила. Первичный продукт был блокирован по концевым группам, чтобы избежать равновесной реакции ПФЭ. Детальное описание – в работе [11].

Таблица 3. Состав и обозначения полимерных смесей

Смесь	Содержание в смесях, мас. ч.		
	ПСАН-20	ПФЭ	СМ-45, СМ-76, СМ-97, MCM-210*
G	80	20	5
H	70	30	7.5
J	80	20	2.5
K	80	20	10
L	80	20	20

\* Пояснения в тексте.

изменений температуры стеклования ПСАН-20. В этих смесях отношение блок-ПС (ПС в блок-сополимере) к ПФЭ составляет 6.3 : 93.7. Ожидаемая температура стеклования для гомогенных смесей ПС в ПФЭ – 218°C.

Блок-сополимер СМ-45 с относительно короткими ПС-блоками не вызывает понижения температуры стеклования ПФЭ. И наоборот, добавки СМ-76 приводят к значительному понижению температуры стеклования ПФЭ.

В то время как смеси ПФЭ–ПСАН-20 и с СМ-76 и с СМ-45 прозрачные, бинарные смеси СМ-45 и ПФЭ слегка мутные, что указывает на фазовое разделение.

Методом электронной микроскопии показано, что и СМ-45 и СМ-76 являются эффективными эмульгаторами, образующими сильно диспергированную фазу ПФЭ в матрице ПСАН-20. При этом образования мицелл блок-сополимера не наблюдали.

Все эти экспериментальные результаты показывают, что несимметричные блок-сополимеры, как и их симметричные аналоги, располагаются на границе фаз. Изменение температуры стеклования ПФЭ является следствием изменения длины ПС-блоков и может объясняться изменением плотности сегмента на границе фаз (рис. 5 по аналогии с рис. 1). В зависимости от глубины проникновения ПС-блоков в ПФЭ-фазу, т.е. в зависимости от средних размеров частиц ПФЭ, температура стеклования понижается до различной степени. В случае СМ-45 короткие ПС-блоки не проникают достаточно глубоко в ПФЭ-домены, чтобы вызывать существенное изменение температуры стеклования. ПС-блоки и ПФЭ достаточно хорошо перемешиваются только на границе фаз и основная часть ПФЭ-фазы содержит чистый ПФЭ с  $T_g$  около 226 – 227°C. В случае блок-сополимера СМ-76 длинные ПС-блоки могут глубоко проникать в ПФЭ-домены. Для полностью гомогенного смешения ожидаемая температура стеклования – 205°C, в то время как экспериментальное значение  $T_g = 216^\circ\text{C}$ . Это указывает на то, что взаимное проникновение ПС в ПФЭ не является полностью гомогенным. Симметричный блок-сополимер той же длины ПС-блока (СМ-78 в предыдущих работах) показывает точно такой же сдвиг температуры стеклования. Эти результаты свидетельствуют о том, что длина ПС-блока определяет гомогенность смесей ПС–ПФЭ при низких концентрациях блок-сополимера.

Влияние триблок-сополимера МСМ-210 аналогично влиянию симметричного дилектрика СМ-97, ММ которого примерно вдвое меньше. Явно выраженное понижение температуры стеклования ПФЭ указывает на достаточно гомогенное перемешивание.

В сериях J, G, K, L меняли количество компатibilизатора, используя различные блок-сополимеры. Для этих систем ДМА-испытания проводили только на образцах геометрии сэндвич. На рис. 6 приведены данные по изменению  $\tan \delta$  от температуры для различных смесей. Эти резуль-

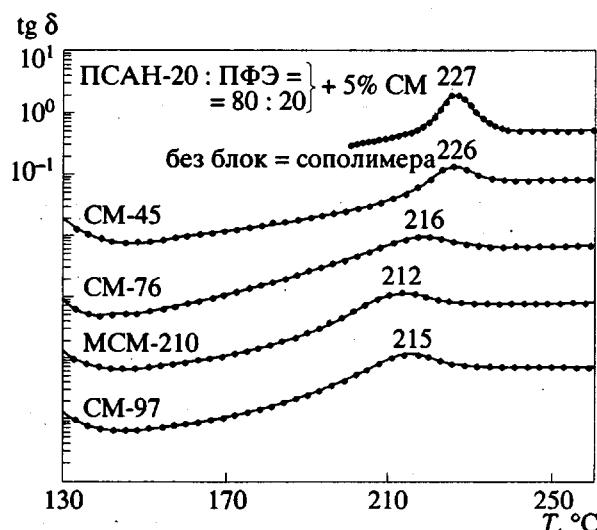


Рис. 3. DMA анализ смесей состава G (ПСАН-20 : ПФЭ = 80 : 20) + 5% CM, содержащих блок-сополимеры CM-45, CM-76, MCM-210, CM-97. Верхняя кривая соответствует смеси без добавок. Шкала оси ординат справедлива для верхней кривой. Все другие данные сдвинуты по вертикали на один порядок. Условия испытания: сдвиг, геометрия сандвича 1 рад/с.

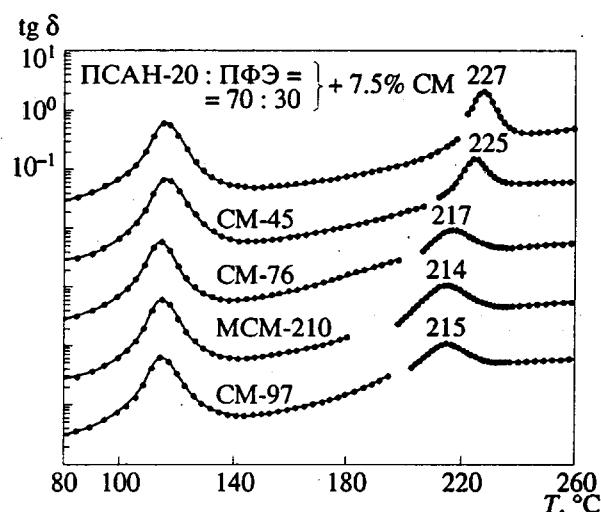


Рис. 4. DMA анализ смесей состава H (ПСАН-20 : ПФЭ = 70 : 30) + 7.5 % CM, содержащих блок-сополимеры CM-45, CM-76, MCM-210, CM-97. Верхняя кривая соответствует смеси без добавок. Шкала оси ординат справедлива для верхней кривой. Все другие данные сдвинуты по оси ординат на порядок. Условия испытания: для низких температур – геометрия двойной гантели, для высоких температур – геометрия сандвича, 1 рад/с.

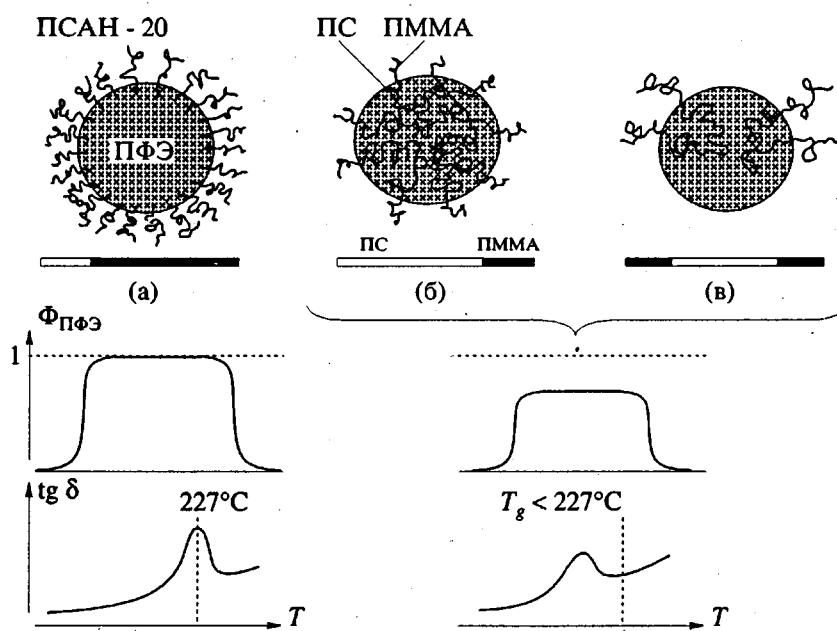
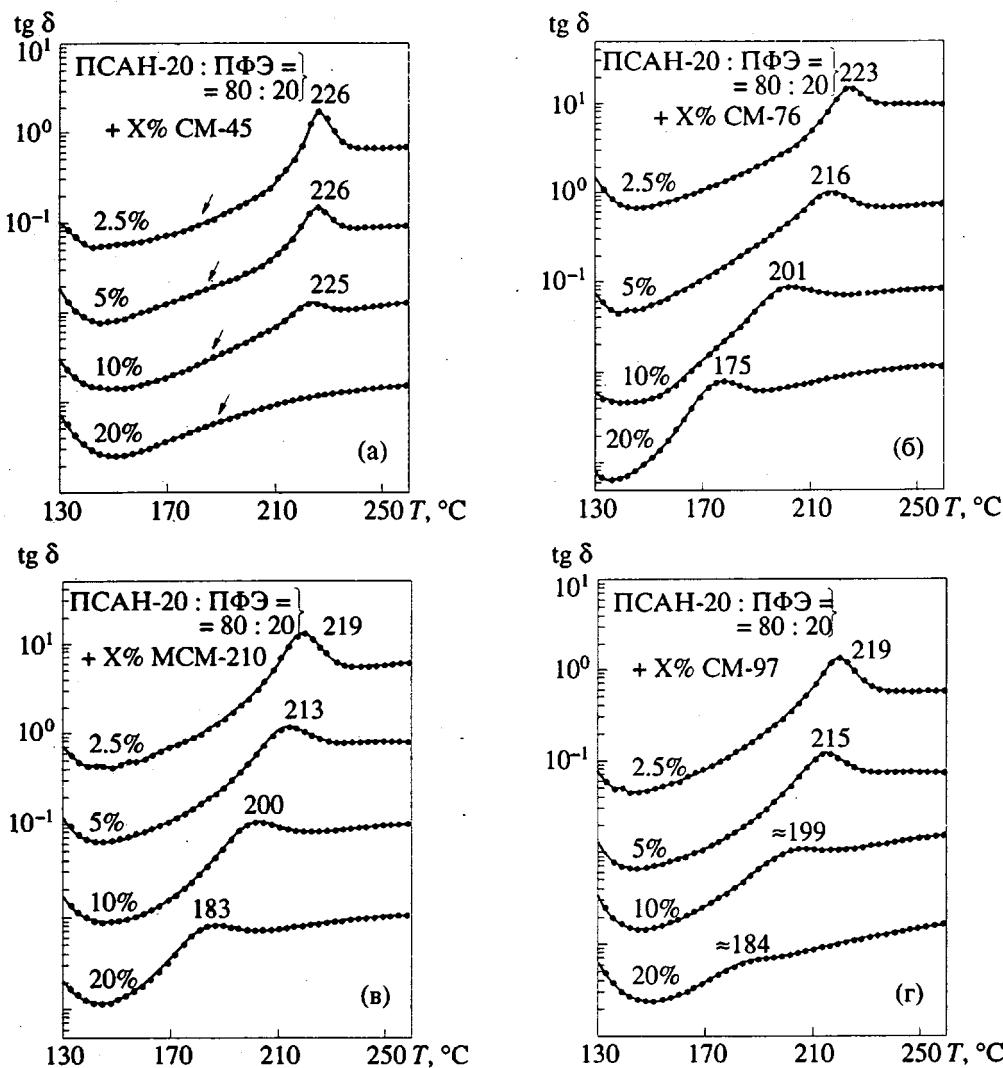


Рис. 5. Схематическое изображение распределения плотности сегментов в ПФЭ фазе в тройных полимерных смесях, содержащих асимметричный поли(стирол-блок-ММА) блок-сополимеры (а), (б) и высокомолекулярный триблок-сополимер поли(ММА-блок-стирол-блок-ММА) (в) и их влияние на  $T_g$ .

таты сопоставлены с аналогичными для симметричного дублока CM-97 (рис. 6г).

Смеси, содержащие CM-45 и CM-76, ведут себя совершенно иначе. Низкие концентрации CM-45 совершенно не влияют на температуру стеклования ПФЭ. Увеличение количества CM-45 приво-

дит к исчезновению пика стеклования ПФЭ при 226 - 227°C. Одновременно появляется широкая область релаксации между температурой перехода ПСАН-20 и  $T_g$  ПФЭ (показано на рис. 6а). Это происходит из-за изменения градиента сегментальной плотности от добавки блок-сополимера с довольно короткими PS-блоками. Такое же пове-



**Рис. 6.** ДМА исследования ПСАН : ПФЭ = 80 : 20 смесей с разным количеством (СМ-45, СМ-76, МСМ-210, СМ-97), соответствующих составам J, G, K, L (рис. 2). Шкала ординат справедлива для верхней кривой, данные для различных смесей соответственно сдвинуты на порядок, чтобы избежать перекрывания кривых. Условия испытания: геометрия сандвича, сдвиг при 1 рад/с.

дение наблюдалось для симметричных дублоков поли(стирол-блок-ПММА) низкой ММ с той же самой или даже короче длиной ПС-блоков.

В случае СМ-76 пик стеклования ПФЭ становится шире и сдвигается в сторону более низкой температуры. Такой температурный сдвиг ожидается для значительного, но не полного взаимопроникновения ПФЭ- и ПС-блоков.

Как видно из рис. 6в и 7, высокомолекулярный триблок-сополимер МСМ-210 вызывает более заметный сдвиг температуры стеклования ПФЭ. Кривая на рис. 7 вычислена по уравнению Гордана-Тейлора [12] для гомогенных смесей ПФЭ и ПС. Экспериментальные данные показывают, что блок-сополимеры эффективно проникают в ПФЭ.

Можно заключить, что асимметричные дублок-сополимеры, как и триблочные, имеют структуры мокрой щетки.

Электронно-микроскопические исследования показывают, что все блок-сополимеры приводят к тонкой дисперсии с характерными размерами доменов ПФЭ порядка 80 - 150 нм при содержании блок-сополимера 2.5 мас. %. Это справедливо для СМ-45, СМ-76 и СМ-97. Однако триблок МСМ-210 повышает дисперсность (диаметр доменов между 40 и 80 нм). Это также подтверждают данные ДМА, из которых видно более гомогенное проникновение ПС-блоков и ПФЭ в этих смесях. Так как оба ММА-стирольных стыка должны быть расположены на границе фаз, ожидаются более сильные конформационные ограничения в смесях, содержащих МСМ-триблок-сополимер. Результатом такого ограничения является меньшая глубина проникновения ПС-блоков в ПФЭ-фазу по сравнению с дублок-сополимерами аналогичной длины блока. Однако генерация меньших частиц ПФЭ способствует более гомо-

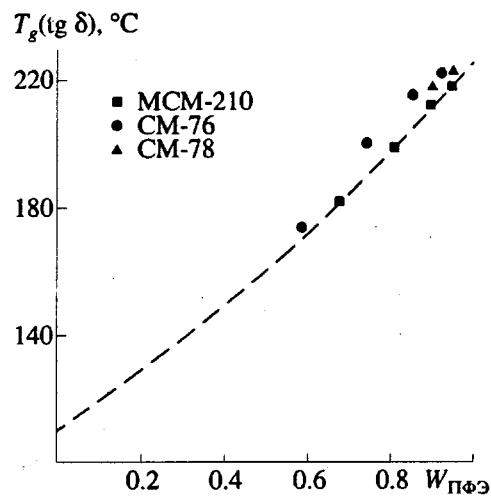


Рис. 7. Температура стеклования  $T_g(\text{tg } \delta_{\max})$  смешанной фазы ПФЭ/блок-ПС в тройных смесях (ПСАН-20/ПФЭ(80 : 20) + СМ) в сравнении с вычисленными по уравнению Гордона-Тэйлора значениями  $T_g$  (штриховая кривая) для бинарной смеси ПФЭ-ПС.  $W_{\text{ПФЭ}} = m_{\text{ПФЭ}} / (m_{\text{ПФЭ}} + m_{\text{ПС}})$ .

генному взаимопроникновению компонентов. Очевидно, отрицательная величина теплоты смешения доминирует над влиянием морфологии в этой смеси и приводит к более тонкой дисперсии.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полимерные сплавы на основе ПФЭ/ПСАН-20 с асимметричными диллок- и трилок-сополимерами в качестве компатibilизаторов ведут себя подобно смесям с симметричными блок-сополимерами в широком интервале ММ. В противоположность хорошо известным А/А-В/В системам, в которых блоки компатилизатора химически идентичны компонентам смеси и молекулярный вес и структура молекул оказывают сильное влияние на эффективность дисперсии, отсутствие такого влияния в исследуемой А/С-Д/В системе является следствием преобладаю-

щего влияния энталпии взаимодействия обоих блоков с соответствующими компонентами смеси. Такое сильное влияние фактора энталпии реакции в качестве движущей силы на расположение блок-сополимеров всегда будет превалировать над энтропийным фактором, тесно связанным с изменением ММ и топологии блок-сополимера.

Мы очень благодарны д-ру К. Мюльбаху, д-ру Ф. Сайтцу и д-ру А. Готтшальку (BASF, Людвигхафен) за неоднократные обсуждения и предоставление образцов ПСАН. Мы очень признательны Р. Вюрфель и И. Войт-Мартин за тщательные измерения, проведенные на электронном микроскопе. Большая благодарность также за финансовую поддержку (через проект 03M4041) фирмам BMFT и BASF.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Paul D.R. // Polymer Blends. New York: Academic Press. 1978. V. 1.
2. Bucknall C.B. // Toughened Plastics. London: Applied Science. 1977.
3. Teyssie Ph. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1988. V. 22. P. 83.
4. Teyssie Ph., Fayt R., Jerome R. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1988. V. 16. P. 41.
5. Noolandi J., Hong K.M. // Macromolecules. 1982. V. 15. P. 482.
6. Noolandi J., Hong K.M. // Macromolecules. 1984. V. 17. P. 1531.
7. Leibler L. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1988. V. 16. P. 1.
8. Shull R.K., Kramer E.J. // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 4769.
9. Banaszak M., Whitmore M.D. // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 249.
10. Lindsey C.R., Paul D.R., Barlow J.W. // J. Appl. Polym. Sci. 1981. V. 26. P. 1.
11. Auschra C., Stadler R., Voigt-Martin I.G. // Polymer (in print).
12. Auschra C., Stadler R., Voigt-Martin I.G. // Polymer (in print).
13. Auschra C., Stadler R. // Polym. Bulletin (in print).

## Influence of the Chain Topology on the Balance between Compatibilization and Micelle Formation in Block Copolymer-Homopolymer Blends

© 1993 г. R. Stadler and C. Auschra

Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg Universität, D-6500, Mainz, Germany

**Abstract** – The influence of chain topology of poly(styrene-*b*-methyl methacrylate) [P(S-*b*-MMA] block copolymers in blends with high-molecular-mass poly(styrene-*co*-acrylonitrile) (PSAN) and poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) (PPE) was investigated by dynamic mechanical analysis. Diblock copolymers with asymmetric block length ratio were compared to a symmetric diblock and a P(MMA-*b*-S-*b*-MMA) triblock copolymer with respect to compatibilization efficiency. Independent of the molecular structure, the block copolymer was located at the PSAN-PPE phase boundary. The degree of segmental intermixing of the PS block with the PPE phase was estimated from the variation of the shape and the position of the PPE glass transition. The favorable enthalpic interaction between PPE-PS(block) and PSAN-PMMA(block) was the major factor determining the phase behavior.