

УДК 541.64:539.2

О СЕГРЕГАЦИИ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

© 1993 г. Н. М. Больбит

*Филиал Научно-исследовательского физико-химического института им. Л. Я. Карпова
249020 Обнинск, Калужской обл.*

Поступила в редакцию 20.06.92 г.

На основании оригинальных и литературных экспериментальных данных сделан вывод о решающем влиянии относительного расположения блоков в звездообразных блок-сополимерных макромолекулах на степень их сегрегации в массе. Если разветвленный эластомерный блок занимает центральное положение, а жесткий является внешним по отношению к нему, разделение компонентов в системе близко к полному; когда же разветвлен жесткий центральный блок, а эластомерный находится на периферии "звезды", имеет место значительное взаимное смешение компонентов.

Проблеме сегрегации в блок-сополимерах, составленных из термодинамически несовместимых компонентов, посвящено большое количество теоретических и экспериментальных работ [1]. При этом систематическим исследованием подвергали, как правило, блок-сополимеры линейной архитектуры типа АВ, АВА и их смеси с гомополимерами. Установлено, что граница между микрофазными доменами в твердой сегрегированной системе бывает резкой или размытой в зависимости от молекулярной массы цепей. Кроме смешения на границе раздела предсказан и подтвержден механизм смешения в домене, который включает растворение целой блок-сополимерной молекулы в одной или обеих микрофазах [2].

В качестве меры сегрегации блочных компонентов может быть принята величина смешения ΔT_{ci} температуры стеклования какой-либо микрофазы T_{ci} ($i = 1, 2$) относительно температуры стеклования соответствующего гомополимера T_{cri} . Этот выбор оправдан, поскольку сдвиг $\Delta T_{ci} = T_{ci} - T_{cri}$ связан, например, с повышением жесткости высокоэластического блока вследствие взаимного растворения (вынужденного смешения) его сегментов с сегментами жесткого блока или усиления их динамического взаимодействия (ограничение подвижности цепных концов каучука).

Хашимото и др. [3] обстоятельно рассмотрели этот вопрос, расчленив действие обоих факторов (смешение на границе и смешение в домене) с помощью целенаправленного синтеза блок-сополимерных образцов, измерения динамомеханического отклика на частоте 10 Гц и компьютерной имитации отклика на подходящих композитных моделях. Оказалось, что оба фактора при-

водят к одному, различающемуся в величине и деталях эффекту: смешению жесткой T_{c1} и мягкой T_{c2} фаз по температурной шкале навстречу друг другу (см. также гл. III обзора [1]). При некоторых физически реальных допущениях, зная ΔT_c , можно рассчитать долю смешанной фазы Φ_3 . Эта методология использована в работах [4 - 7] для линейных ди- и трехблочных блок-сополимеров стирола с бутадиеном, в которых величины T_{c2} измеряли методом РТЛ; чувствительность метода максимальна в области низких температур и позволяет находить значения $\Delta T_{c2} = T_{c2} - T_{ck}$ эластомерной компоненты. Было показано, что доля межфазного слоя Φ_3 возрастает с 0.12 до 0.56 при уменьшении ММ блочной цепи одного состава ($x_1 \equiv 0.4$) с 2×10^5 до $\sim 10^4$ в соответствии с предсказанным теорией степенным законом $\Phi_3 \sim M^{-1/3}$ [8]. T_{c2} мягкой фазы при этом монотонно растет от температуры стеклования ПБ, равной 180 К, до 205 К.

Существуют другие способы оценки степени межфазного смешения, и представляется целесообразным сопоставить данные, полученные разными способами.

В работе [9] рассчитывали величину, обозначенную в оригинале как DPM (degree of phase mixing), по формуле $DPM = 1 - (\Delta C''_{p1} / x_1) / \Delta C'_{p1}$, где $\Delta C'_{p1}$ – скачок теплоемкости на термограмме ДСК в области расстекловывания для гомополимера ПС, а $\Delta C''_{p1} / x_1$ – аналогичный, нормированный на массовую долю x_1 скачок для ПС-компонента в блок-сополимере ПДМС-ПС. Оказалось, что значение DPM линейно увеличивается с 0.15 до 0.55 при сокращении длины силокса-

нового блока с 2×10^4 до 2×10^3 . Существенно, что симбатно с ростом DPM T_c мягкой фазы возрастает от температуры, близкой к T_{cx} гомополимера ПДМС и равной 150 К, до 173 К.

В работе [10] разработан способ определения доли межфазного материала F , основанный на измерении методом ДСК релаксации энталпии за счет отжига блок-сополимера при температуре между T_c обоих блоков. На примере трехблочного сополимера стирола с изопреном установлено, что F увеличивается с 0.16 до 0.54, когда ММ блочной макромолекулы уменьшается с 8.5×10^4 до 1.8×10^4 .

Видно, что результаты разных методов в приложении к микрофазно разделенным линейным блок-сополимерам хорошо коррелируют и показывают достаточно жесткую зависимость степени сегрегации от ММ блочной цепи. В настоящей работе была поставлена цель – выяснить, сохраняется ли эта взаимосвязь в случае звездообразных макромолекул и влияет ли на нее взаимное расположение блоков в лучах. Постановка задачи представляется актуальной, так как большая доля выпускаемых промышленностью блок-сополимеров имеет радиальное строение, а наличие межфазного материала играет важную роль в механических свойствах систем на основе блок-сополимеров, способствуя повышению энергии разрыва [11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сведения об образцах блок-сополимеров, подвергнутых анализу, собраны в табл. 1. Блок-сополимеры стирола и α -метилстирола с бутадиеном (образцы 1 - 7, 13 - 15) синтезировали методом последовательной полимеризации "живых" цепей с использованием втор-бутиллития, а дублочные фрагменты сшивали в звездообразные макромолекулы. ПБ-компонент содержит 35 - 40% 1,4-цис- и 45 - 55% 1,4-транс-звеньев и 10 - 15% 1,2-групп (по данным ИК-спектроскопии). Содержание связанного стирола определяли методом УФ-спектроскопии, а фракционный состав и ММР – методом ГПХ на приборе марки "Waters". Пленки для исследований отливали на целлофане медленным испарением 5%-ных толуольных растворов с последующим дегазированием и отжигом при 370 К в течение 48 ч. Тип доменной организации определяли из снимков, полученных на просвечивающем электронном микроскопе УЭМВ-100 от ультратонких срезов, контрастированных OsO_4 . Период идентичности L рассчитывали из кривых малоуглового рентгеновского рассеяния, полученных с помощью камеры KPM-1 с щелевой коллимацией.

Температурное положение релаксационного α -перехода (точность не менее 2%) высокоэластического компонента T_{c2} определяли методом РТЛ на приборе РТЛ-2 и методом вынужденных

резонансных колебаний на частоте ~200 - 400 Гц на установке ВЭЛ-1. Значение температуры стеклования T_{cx} соответствующего гомополимера зависит от метода измерения, но не изменяется в широком интервале молекулярных масс при неизменной микроструктуре в случае диеновых эластомеров. Для ПБ с "нормальной" микроструктурой 35 - 45% и 1, 4-цис-, 45 - 55% 1,4-транс- и 10 - 15% 1, 2-звеньев в диапазоне $M = (13 - 450) \times 10^3$ $T_{cx} = 180$ К при использовании методики РТЛ и $T_{cx} = 190$ К при динамомеханических измерениях.

Радиационно-химический выход парамагнитных центров (ПМЦ) $G_{\text{ПМЦ}}$, образующихся при γ -радиолизе в жидким азоте, измеряли методом ЭПР.

Детальное описание методик содержится в наших работах [4 - 7]; там же приведены кривые ГПХ, РТЛ, температурные зависимости комплексного модуля, кривые малоуглового рентгеновского рассеяния и микрофотографии доменной морфологии образцов 4 и 14, исследованных в настоящей работе.

Сведения об образцах 11 - 12 (табл. 1) позаимствованы из работы [12], в которой изучали вязкоупругие свойства радиальных блок-сополимеров стирола с бутадиеном низкочастотным акустическим методом на частоте ~200 Гц. Поскольку в работе [12] нет упоминания о T_{cx} гомополимера ПБ, для нее было принято значение 190 К, типичное для низкочастотных испытаний ПБ с "нормальной" микроструктурой. Сведения об образцах 8 - 10 (табл. 1) взяты из работы [13], посвященной изучению температурных переходов в блок-сополимерах и соответствующих гомополимерах методом спиновой метки.

В работе [4] было установлено, что доля межфазного слоя Φ_3 определяет отклонение радиационно-химического выхода $G_{\text{ПМЦ}}$ в блок-сополимерах стирола с бутадиеном, подвергнутых γ -облучению при 77 К, от аддитивного значения $G_a = G_{\text{ПС}} \Phi_1 + G_{\text{ПБ}} (1 - \Phi_1)$. Здесь $G_{\text{ПС}} = 0.25$ и $G_{\text{ПБ}} = 1.20$ частиц/100 эВ (значения $G_{\text{ПМЦ}}$ для гомополимеров ПС и ПБ соответственно), Φ_1 – объемная доля ПС в образце. Получена эмпирическая зависимость $\Delta G = |G_{\text{ПМЦ}} - G_a| \sim \sqrt{\Phi_3}$. Поскольку Φ_3 функционально связана с ΔT_c [4, 5], очевидно, что для полностью сегрегированных систем с рез-кими границами, когда $\Delta T_c \approx 0$, $\Phi_3 \approx 0$,

$|\Delta G| / G_{\text{ПМЦ}} \approx 0$, что наблюдалось в пределах точности эксперимента. Этот критерий также использовали в настоящей работе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все образцы, представленные в табл. 1, можно разделить по степени фазовой сегрегации на две группы: образцы 1 - 11 и образцы 12 - 15. Первую

группу составляют радиальные блок-сополимеры, сильно различающиеся по ряду признаков.

1. Химическая природа сокомпонентов фракционирует эту группу на подгруппы: образцы 1 - 4, 9 - 11 - стирол с бутадиеном; образцы 5 - 7 - α -метилстирол с бутадиеном; образец 8 - стирол с изопреном.

2. Массовая доля жесткого блока x_1 варьируется с 0.15 до 0.73.

3. Композиционная неоднородность образцов, как следует из рис. 1 и табл. 1, далеко не однородна: одни содержат только звездообразные макромолекулы с числом лучей $m = 4$, другие, кроме радиальных, содержат фракции q трехблочных цепей с $m = 2$ и гомополимера ПС. Этот момент нетривиален, так как недавние прецизионные измерения методом малоуглового рентгеновского рассеяния показали, что параметр сегмент-сегментного взаимодействия Хаггинса χ заметно увеличивается при уменьшении числа лучей в интервале от $m = 4$ до $m = 1$. Например, для пары ПС-ПИ χ увеличивается вдвое с 0.043 до 0.086 [14]. Аналогичным образом добавление гомополимера к блок-сополимеру может в несколько раз повысить χ , как показано для бинарных смесей блок-сополимер + гомополимер: (1,2-ПБ - 1,4-ПБ) + 1,4-ПБ [15] и (ПС-ПИ) + ПС [16]. Возрастание χ есть движущая сила сегрегации. С этой точки зрения композиционная неоднородность, а именно наличие трехблочных цепей и цепей гомополимера, является осложняющим обстоятельством при трактовке результатов. Однако, как следует из табл. 1, в первой группе присутствуют сравнительно низкомолекулярные образцы (1, 8 - 10) с весьма узким распределением по ММ, содержащие только четырехлучевые макромолекулы. Это обстоятельство нейтрализует влияние линейных примесных макромолекул на степень сегрегации образцов.

4. Доменная морфология включает цилиндры ПС (или поли- α -метилстирола) в матрице ПБ, чередующиеся ламели и цилиндры ПБ в жесткой матрице, а для образца 8, исходя из состава, следует ожидать дисперсию шаров ПС в эластомерной матрице ПИ. Период идентичности L при этом варьируется более чем вдвое от 23 до 53 нм.

5. Суммарная молекулярная масса блок-сополимеров варьируется от 2.1×10^5 до 1.6×10^4 . Соответственно, диапазон изменения ММ одного дубличного луча будет $(4 - 50) \times 10^3$.

Объединяет образцы первой группы один признак – разветвленная цепь мягкого блока в звездообразной макромолекуле занимает центральное положение, а жесткий блок – периферийное. Общим свойством образованной серии является то, что они проявляют близкую к полной степень сегрегации компонентов согласно принятым выше критериям: ΔT_{c2} мягкого компонента и радиационно-химический отклик $|\Delta G|/G_{PMC}$ в пределах ошибки близки к нулю. Поскольку остальные признаки блок-сополиме-

ров разнятся значительно, ответственным за этот эффект мы должны признать интегрирующий признак – центральное положение мягкого блока в “звезде”.

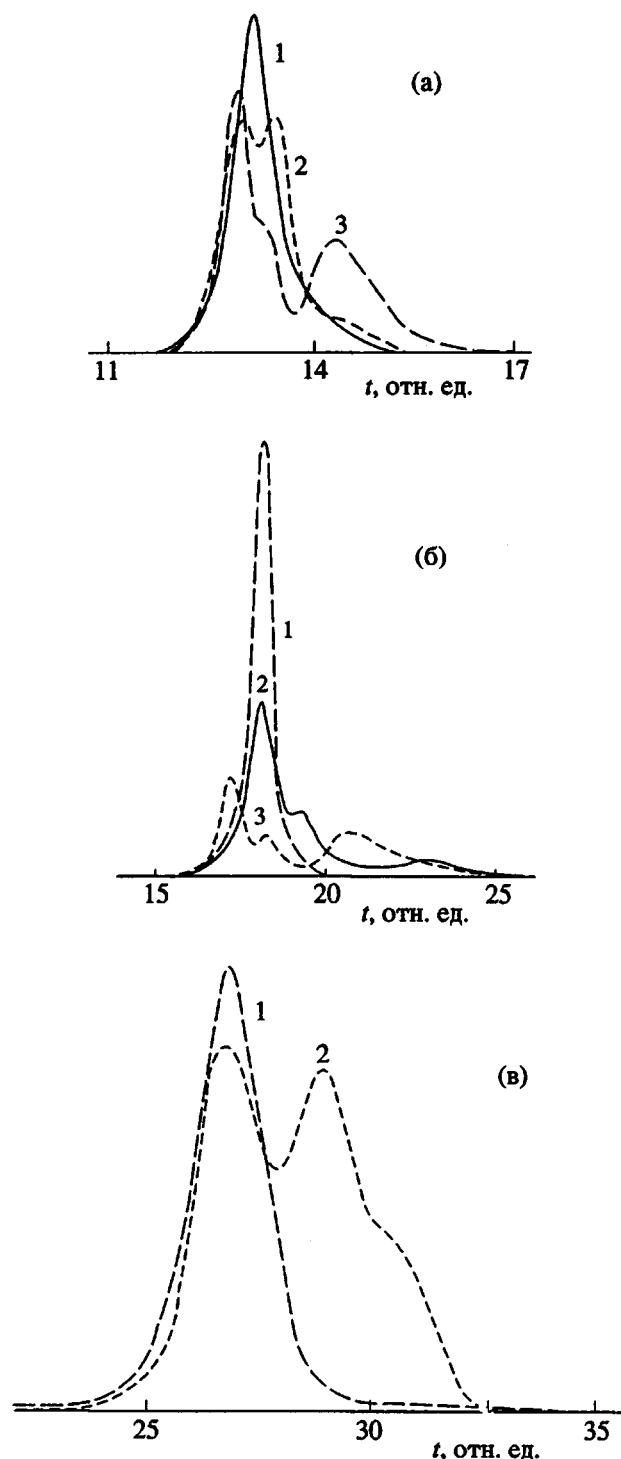


Рис. 1. Гель-хроматограммы блок-сополимеров. а – образцы 1(1), 2 (2) и 7 (3); б – образцы 13 (1), 5 (2) и 6 (3); в – образцы 15 (1) и 3 (2). t – время элюирования.

Таблица 1. Свойства звездообразных блок-сополимеров

Образец №	Строение радиальной фракции	x_1	Параметры фракций						Тип морфологии	L , нм	Метод измерения T_c	T_{c1} , К	T_{c2} , К	$\frac{ \Delta T_{c2} }{T_{c1}} \cdot \%$	$G_{\text{ПМЦ}}$, число частиц / 100 эВ	G_{α} , число частиц / 100 эВ	$\frac{ \Delta G }{G_{\text{ПМЦ}}} \cdot \%$	Источник										
			$M_m \times 10^{-3}$		q		$M_m \times 10^{-3}$																					
			$m = 4$	$m = 2$	гомо-ПС																							
1	$\begin{array}{c} \text{C} > \text{B} < \text{C} \\ \\ \text{C} > \text{B} < \text{C} \end{array}$	0.29	85	1	-	-	-	-	Цилиндры ПС	23.5	РТЛ	180	182.5	1.5	0.89	0.92	3	[4, 6]										
2	$\begin{array}{c} \text{C} > \text{B} < \text{C} \\ \\ \text{C} > \text{B} < \text{C} \end{array}$		112	0.45	56	0.45	10	0.10	Цилиндры ПС	25.5	» »	180	184	2	0.87	0.87	0	[4]										
3	$\begin{array}{c} \text{C} > \text{B} < \text{C} \\ \\ \text{C} > \text{B} < \text{C} \end{array}$		160	0.50	80	0.35	30	0.15	Цилиндры ПБ	31.0	» »	180	181.5	1	0.49	0.51	4	[4]										
4	$\begin{array}{c} \text{C} > \text{B} < \text{C} \\ \\ \text{C} > \text{B} < \text{C} \end{array}$		215	0.60	105	0.20	35	0.20	Цилиндры ПБ	40.0	РТЛ Динамомеханическая спектроскопия	180 190	183 190	1.5 0	0.55	0.57	4	[5, 6]										
5	$\begin{array}{c} \alpha\text{-MC} > \text{B} < \alpha\text{-MC} \\ \\ \alpha\text{-MC} > \text{B} < \alpha\text{-MC} \end{array}$		94	0.70	47	0.20	7	0.10	Цилиндры поли- α -метилстиrola	23.0	РТЛ	180	180	0	0.86	0.87	1	-										
6	$\begin{array}{c} \alpha\text{-MC} > \text{B} < \alpha\text{-MC} \\ \\ \alpha\text{-MC} > \text{B} < \alpha\text{-MC} \end{array}$		220	0.60	110	0.10	35	0.30	Ламели	45.0	» »	180	180	0	0.65	0.62	4.5	-										
7	$\begin{array}{c} \alpha\text{-MC} > \text{B} < \alpha\text{-MC} \\ \\ \alpha\text{-MC} > \text{B} < \alpha\text{-MC} \end{array}$		130	0.60	66	0.10	22	0.30	» »	31.0	» »	180	180	0	0.57	0.56	2	-										

О СЕГРЕГАЦИИ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

259

№ паспорта	Строение радиальной фракции	x_1	Параметры фракций						Тип морфологии	L , нм	Метод измерения T_c	T_{c1} , К	T_{c2} , К	$\frac{ \Delta T_{c2} }{T_{c1}} \cdot \%$	$G_{\text{ПМЦ}}$, число частиц / 100 эВ	G_a , число частиц / 100 эВ	$\frac{ \Delta G }{G_{\text{ПМЦ}}} \cdot \%$	Литература										
			$M_m \times 10^{-3}$		q		$M_m \times 10^{-3}$																					
			$m = 4$	$m = 2$	гомо-ПС																							
8	<chem>C>I<C</chem>	0.15	48.5	1	-	-	-	-	-	-	Спиновая метка	203	205	1	-	-	-	[13]										
9	<chem>C>B<C</chem>	0.30	42	1	-	-	-	-	-	-	То же	184	185	0.5	-	-	-	[13]										
10	<chem>C>B<C</chem>	0.40	16	1	-	-	-	-	-	-	»»	184	183	0.5	-	-	-	[13]										
11	<chem>C>B<C</chem>	0.38	-	-	-	-	-	-	-	-	Акустический	190	190	0	-	-	-	[12]										
12	<chem>B>C<B</chem>	0.38	-	-	-	-	-	-	-	-	»»	190	210	10.5	-	-	-	12										
13	<chem>B>C<B</chem>	0.34	95	1	-	-	-	-	-	Цилиндры ПС	33.0	РТЛ	180	198	10	0.68	0.88	29	-									
14	<chem>B>C<B</chem>	0.67	145	1	-	-	-	-	Ламели	53.0	РТЛ Динамомеханическая спектроскопия	180 190	207 218	15 15	0.44	0.56	27	[4 - 6]										
15	<chem>B>C<B</chem>	0.68	130	1	-	-	-	-	»»	49.5	РТЛ	180	202	12	0.44	0.55	25	-										

Четыре образца 12 - 15, составляющих вторую группу, в качестве внутреннего разветвленного блока имеют жесткие цепи термопласта ПС, а внешним – эластомер ПБ. Для этих образцов характерна сравнительно невысокая степень фазового разделения, что проявляется в относительно больших величинах $\Delta T_{c2}/T_{c2}$ мягкого компонента (10 - 15%) и $\Delta G/G_{\text{ПМЦ}}$ (25 - 35%), намного превышающих ошибку эксперимента. Величина эффектов в обеих группах в первом приближении нечувствительна к значительным изменениям ММ блочных цепей, которая, как отмечено выше, прямо определяет степень фазового смешения в случае линейных ди- и трехблочных макромолекул. Объяснение следует искать, по-видимому, в существенных различиях упаковки цепей с разной первичной структурой в микродоменах вблизи межфазной границы.

Когда разветвленная цепь жесткого компонента находится в центре радиальной макромолекулы типа , в соответствующем микродомене отсутствует субслоевое строение. Согласно предсказаниям теории [17], звездообразные блочные молекулы из m ветвей длиной r укладываются при сегрегации таким образом, что эффективное расстояние между проекциями центров “звезд” на плоскость раздела в $m^{0.5}$ раз больше расстояния между химическими узлами линейной блочной цепи длиной r . С помощью экспериментов по малоугловому рассеянию нейтронов доказано, что в звездообразной цепи ПС имеет место радиальный градиент концентрации сегментов, так что $c_{\text{лок}}$ больше в центре, чем в коре “звезды” [18]. Можно предположить, что жесткий домен, составленный из цепей с такой архитектурой, будет иметь рыхлую упаковку, особенно в пограничном с поверхностью раздела слое. Избыточный свободный объем заполняется сегментами линейных цепочек высокоэластического компонента. Следствием будет понижение T_{c1} , повышение T_{c2} и за счет возрастания динамической связи – увеличение упругого модуля E' мягкой фазы.

Напротив, в блок-сополимерах типа  с разветвленной эластомерной цепочкой рыхлую упаковку и пониженный упругий модуль по тем же соображениям будет иметь уже однослойная высокоэластичная микрофаза. Однако избыточный свободный объем в ней остается нереализованным, поскольку линейные цепочки второго компонента находятся в застеклованном состоянии, и смешение не происходит. Эти представления нашли экспериментальное подтверждение в работе [12], из которой позаимствованы сведения об образцах 11 и 12 таблицы настоящего сообщения. В самом деле, образец 11 с концевым блоком ПС на лучше имеет более высокую (на ~12°C) температуру T_{c1} ПС-фазы, а при температурах ниже

T_{c1} – более низкий упругий модуль E' по сравнению с T_{c1} и E' и образца 12 (рис. 2 и 3 из работы [12]). Можно прогнозировать, что звездообразные блок-сополимеры с жестким центральным блоком будут иметь и лучшие прочностные показатели, чем звездообразные блок-сополимеры того же состава, но с эластомерным центральным блоком. Это связано с наличием у первых переходной зоны вблизи границы доменов, в которой при нагружении ингибируется зарождение крейзов и которая отсутствует у вторых.

Представленные результаты заслуживают дальнейших теоретических и экспериментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Шибанов Ю.Д., Годовский Ю.К. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 10. С. 1713.
- Krause S. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1985. V. 23. N. 1. P. 129.
- Hashimoto T., Tsukahara Y., Tachi K., Kawai H. // Macromolecules. 1986. V. 16. N. 4. P. 648.
- Больбит Н.М., Корнеев Ю.Н., Изюмников А.Л., Клинишпонт Э.Р. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 147.
- Больбит Н.М., Корнеев Ю.Н. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 799.
- Больбит Н.М., Корнеев Ю.Н., Тарабан В.Б., Сичкарь В.П., Изюмников А.Л., Чевычелов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 4. С. 722.
- Больбит Н.М., Корнеев Ю.Н. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 5. С. 77.
- Helfand E., Tagami K. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1971. V. 9. N. 7. P. 741.
- Feng D., Wilkes G.L., Crivello J. U. // Polymer. 1989. V. 30. N. 10. P. 1800.
- Quan X., Bair H.E., Johnson G.E. // Macromolecules. 1989. V. 22. N. 12. P. 4631.
- Buhler F., Gronski W. // Makromol. Chem. 1988. B. 189. N. 4. S. 1087.
- Перепечко И.И., Левин В.И., Текутьева З.Е., Гольдман А.Я. Механика композит. материалов. 1990. № 5. С. 926.
- Kumler P.L., Keinath S.E., Boyer R.F. // Polym. Eng. Sci. 1977. V. 17. N. 8. P. 613.
- Ijichi Y., Hashimoto T., Fettters L.J. // Macromolecules. 1989. V. 22. N. 6. P. 2817.
- Bates F.S. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 9. P. 2221.
- Tanaka H., Hashimoto T. // Macromolecules. 1991. V. 24. N. 19. P. 5398.
- DiMarzio // Macromolecules. 1988. V. 21. N. 7. P. 2262.
- Lantman C.W., MacKnight W.G., Rennie A.R., Tas-sin J.F., Monnerie L., Fettters L.J. // Macromolecules. 1990. V. 23. N. 3. P. 836.

On the Phase Separation in Star-Shaped Block Copolymers

N. M. Bol'bit

Karpov Institute of Physical Chemistry, Obninsk Department, Obninsk, Kaluzhskaya Oblast', 249020 Russia

Abstract – On the basis of the original results and the data available in the literature, it has been concluded that the mutual arrangement of blocks in star-shaped block copolymer macromolecules is the decisive factor affecting the segregation of these blocks in bulk. If a branched elastomer block is placed at the central position and a rigid block occupies the external position, the system features an almost complete separation of the components. Once a branched central block is rigid and an elastomer block is at the star periphery, the system exhibits a considerable mixing of the components.