
СТРУКТУРА
И СВОЙСТВА

УДК 541.64:536.7:547(39+538.141)

ФАЗОВАЯ СТРУКТУРА БЛОК- И ГРАДИЕНТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ БУТИЛАКРИЛАТА И СТИРОЛА

© 2020 г. А. Е. Чалых^а, У. В. Никулова^{а,*}, В. К. Герасимов^а, Р. Р. Хасбиуллин^а

^а Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
119071 Москва, Ленинский пр., 31, Россия

*e-mail: ulianan@rambler.ru

Поступила в редакцию 30.04.2019 г.

После доработки 24.05.2019 г.

Принята к публикации 03.07.2019 г.

Детально изучена структура блок- и градиентных сополимеров *n*-бутилакрилата и стирола различного состава. Представлены данные по температуре стеклования. Рассмотрено влияние на нее архитектуры макромолекул цепей сополимеров. Построены гистограммы распределения фаз по размерам, оценена плотность распределения доменов по сечению дисперсной фазы. Предложены схематические изображения структуры блок- и градиентных сополимеров и проанализированы их особенности.

DOI: 10.31857/S2308112020010010

Из многочисленных экспериментальных исследований [1–4] известно, что структура и свойства блок-сополимеров с различной архитектурой макромолекул связаны со способностью компонентов (жестких и гибких блоков) к микрофазному расслоению и зависимостью фазовой морфологии доменов (размеров, формы, внутренней структуры, протяженности межфазных границ) от молекулярных параметров компонентов и термической предыстории образцов. Физико-химические причины такого поведения блок-сополимеров состоят в следующем. Большинство полимерных пар термодинамически несовместимы или частично совместимы [5, 6]. Несмотря на то что разнородные блоки объединены в макромолекулу, они стремятся самопроизвольно разделиться на отдельные фазы – домены наноразмерного масштаба [7, 8]. Поэтому вопросы фазового состава и фазовой морфологии более двадцати лет находятся в центре исследований сополимеров различной архитектуры.

Ранее в работе [9] были исследованы фазовые равновесия в системе полистирол–поли-*n*-бутилакрилат (ПБА) при различных молекулярных массах компонентов, построены диаграммы фазового состояния, определены парные параметры взаимодействия, прослежена их зависимость от ММ и температуры. Частичная совместимость гомополимеров ПС и ПБА – отличительная черта этой системы. Очевидно, что в таких системах можно ожидать аморфного расслоения блок-сополимеров и формирования микродоменной

структуры. Естественным продолжением данных работ могут быть исследования фазового состава и фазовой структуры блок- и градиентных сополимеров *n*-бутилакрилата и стирола. Результаты этих исследований обобщены в настоящей работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили ПБА, ПС и их блок-, градиентные сополимеры *n*-бутилакрилата и стирола различной микроструктуры, полученные методом сополимеризации с обратимой передачей цепи. Содержание стирола в сополимерах варьировали в интервале от 7 до 60 мол. %. Характеристика и обозначения полимеров даны в табл. 1. Условия синтеза, методика определения состава сополимеров описаны в работе [10]. Для сравнения использовали статистический сополимер *n*-бутилакрилата и стирола с содержанием стирола 17 мол. %.

Условные схемы макромолекул сополимеров приведены на рис. 1. Структура статического сополимера характеризуется хаотическим чередованием мономерных звеньев. Блок-сополимер состоит из трех блоков – цепи ПБА в середине и двух цепей ПС по краям (табл. 2). Градиентный сополимер представляет собой симбиоз блок- и статистического сополимеров и, по сути, имеет мультиблочную структуру – цепь ПБА посередине, две цепи ПС по краям и две цепи со статисти-

Таблица 1. Характеристики объектов исследования

Полимер	Содержание звеньев*, %		$M_n^{**} \times 10^{-3}$	\bar{D}
	стирол	<i>n</i> -бутилакрилат		
ПС	100	0	30	1.02
ПБА	0	100	35	1.17
<i>стат</i> -СБАС-8	8	83	47	1.40
<i>блок</i> -СБАС-7	7	93	64	1.32
<i>блок</i> -СБАС-12	12	88	58	1.18
<i>блок</i> -СБАС-17	17	83	67	1.36
<i>блок</i> -СБАС-36	36	64	26	1.58
<i>блок</i> -СБАС-46	46	54	25	1.47
<i>блок</i> -СБАС-59	59	41	21	1.46
<i>градиент</i> -СБАС-9	9	91	66	1.15
<i>градиент</i> -СБАС-18	18	82	47	1.12
<i>градиент</i> -СБАС-32	32	68	46	1.18
<i>градиент</i> -СБАС-37	37	63	61	1.25
<i>градиент</i> -СБАС-49	49	51	55	1.24
<i>градиент</i> -СБАС-60	60	40	56	1.32

*Данные ИК-спектроскопии.

**Данные ГПХ.

Таблица 2. Характеристики блоков в блок-сополимерах

Сополимер	$M_n \times 10^{-3}$		
	первый блок ПС	<i>блок</i> -ПБА	второй блок ПС
<i>блок</i> -СБАС-7	2.24	59.52	2.24
<i>блок</i> -СБАС-12	3.48	51.04	3.48
<i>блок</i> -СБАС-17	5.70	55.61	5.70
<i>блок</i> -СБАС-36	4.68	16.64	4.68
<i>блок</i> -СБАС-46	5.75	13.50	5.75
<i>блок</i> -СБАС-59	6.20	8.61	6.20

ческим распределением звеньев между блоками ПБА и ПС.

Физико-химические и структурно-морфологические исследования сополимеров проводили на пленках, получаемых поливом из раствора на

подготовленную антиадгезионную подложку. Все образцы предварительно высушивали в вакууме (0.1 мбар) при температуре 333 К в течение 24 ч. Остаточное содержание растворителя в образцах сополимеров не превышало 0.1%, согласно дан-

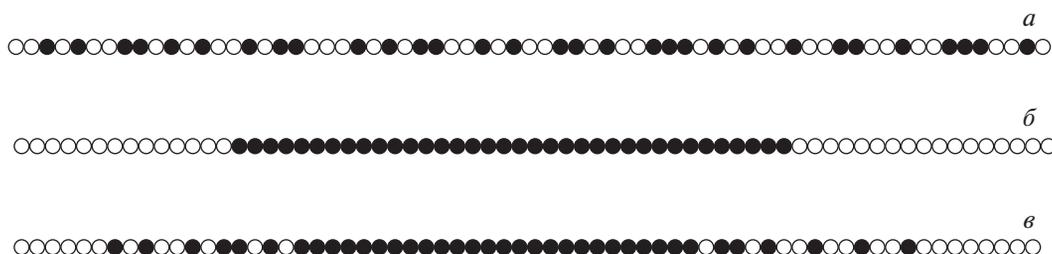


Рис. 1. Условные схемы макромолекулярной цепи для статистического (а), блок- (б) и градиентного (в) сополимера, где мономерные звенья стирола обозначены светлыми кружками, *n*-бутилакрилата – темными.

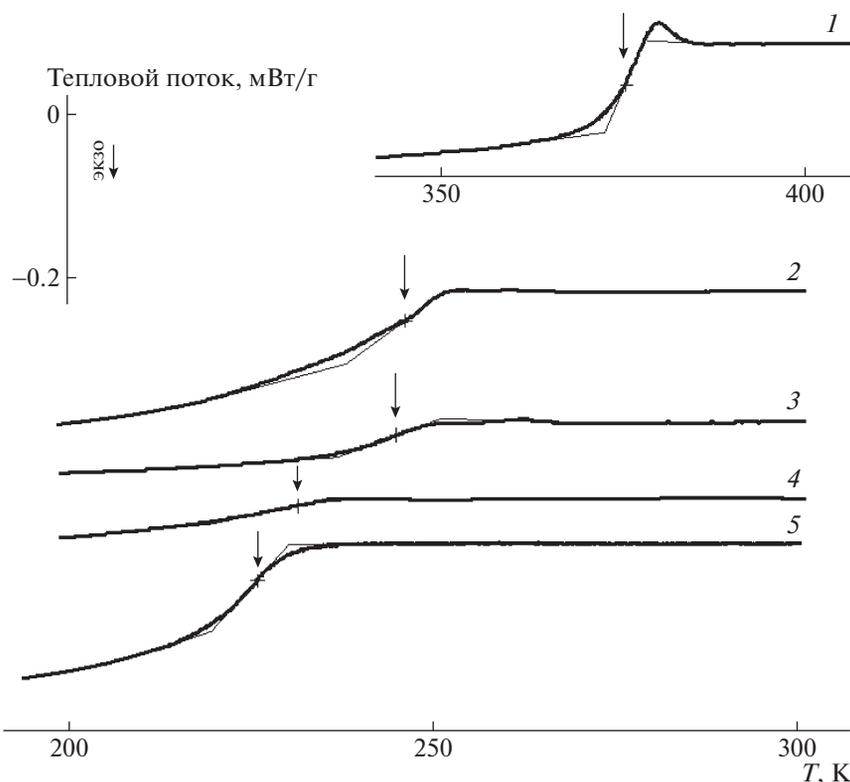


Рис. 2. Кривые ДСК для ПС (1), стат–СБАС-17 (2), градиент–СБАС-18 (3), блок–СБАС-17 (4) и ПБА (5).

ным масс-термического анализа (QMS 403 D Aëolos; “Netzsch GmbH”, Германия).

Термохимические исследования сополимеров выполняли методом ДСК на приборе DSC 204 F1 Phoenix (“Netzsch GmbH”). Навеску образца массой 10–20 мг помещали в стандартный алюминиевый тигель (40 мкл). Измерения проводили в инертной атмосфере аргона (скорость потока 20 мл/мин) в температурном диапазоне от 180 до 400 К при скорости изменения температуры 20 град/мин.

Фазовую структуру сополимеров исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе EM-301 (“Philips”) при ускоряющем напряжении 60–80 кэВ на тонких пленках, полученных из 1% раствора в толуоле. Фазу полистирола контрастировали бромированием в парах Br₂. Методом ИК-спектроскопии показали, что селективно контрастируется фенольный радикал в пара-положении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Релаксационные переходы в сополимерах

На рис. 2–4 представлены типичные термограммы всех изученных блок- и градиентных сополимеров, которые различались молекулярной массой жестких (ПС) и гибких (ПБА) блоков и

концентрации блоков. Из кривых ДСК по высоте ступенек теплоемкости была определена температура стеклования T_g , ширина интервала α -перехода $\Delta T = T_n - T_k$ (где T_n и T_k – температура начала и окончания скачка теплоемкости соответственно), величина (высота) ступеньки теплоемкости ΔC_p . Видно, что значения температуры стеклования сополимеров (рис. 2, кривые 2–4) локализованы между температурой стеклования гомополимеров ПС и ПБА (кривые 1 и 5).

При повышении содержания звеньев ПС температура стеклования блок- и градиентных сополимеров смещается к температуре стеклования гомополимера ($T_{СПС} = 373$ К). Одновременно на кривых ДСК для блок–СБАС-46 и блок–СБАС-59 (рис. 4, кривые 5 и б) возникает эффект множественности переходов: фиксируются две ступеньки ΔC_p , т.е. два значения температуры стеклования. Низкотемпературный переход расположен вблизи α -перехода ПБА, а второй (высокотемпературный) при более высокой температуре, близкой к $T_{СПС}$. Этот результат свидетельствует о фазовом разделении блок-сополимера, начиная с критического содержания стирола в сополимере $\Phi_{крПС} \sim 0.4$. В отличие от блок-сополимеров термограммы для градиент–СБАС (рис. 3) имеют только одну область α -перехода, расположенную

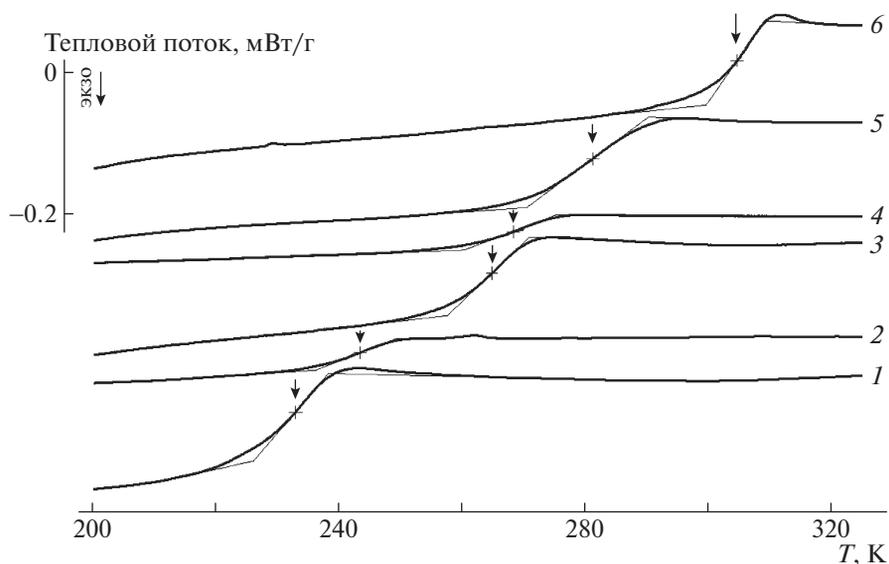


Рис. 3. Кривые ДСК для *градиент*-СБАС-9 (1), *градиент*-СБАС-18 (2), *градиент*-СБАС-32 (3), *градиент*-СБАС-37 (4), *градиент*-СБАС-49 (5) и *градиент*-СБАС-60 (6).

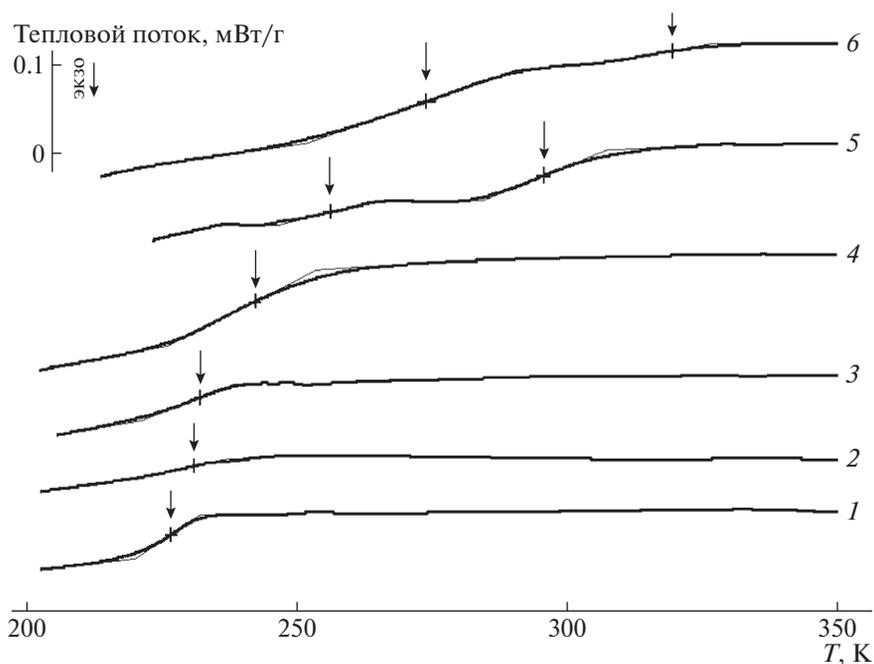


Рис. 4. Кривые ДСК для *блок*-СБАС-7 (1), *блок*-СБАС-12 (2), *блок*-СБАС-17 (3), *блок*-СБАС-36 (4), *блок*-СБАС-46 (5) и *блок*-СБАС-59 (6).

вблизи α -перехода *стат*-СБАС соответствующего состава (рис. 2, кривые 2 и 3 соответственно).

На рис. 5 сопоставлены данные по температуре стеклования *стат*-, *блок*- и *градиент*ных сополимеров. Видно, что для статистических и *градиент*ных сополимеров при всех составах ($0.08 < \phi_{\text{ПС}} < 0.6$) наблюдается лишь одно значение температуры стеклования, т.е. в этих сополиме-

рах звенья ПС и ПБА образуют однофазную среду. Для *стат*-СБАС прослеживается хорошая корреляция температуры стеклования с аддитивной зависимостью, определяемой температурой стеклования гомополимеров (рис. 5, прямая 1). Зависимость для *градиент*-СБАС и *блок*-СБАС (кривые 2 и 3) в меньшей или большей степени отклоняется от аддитивной прямой. При этом

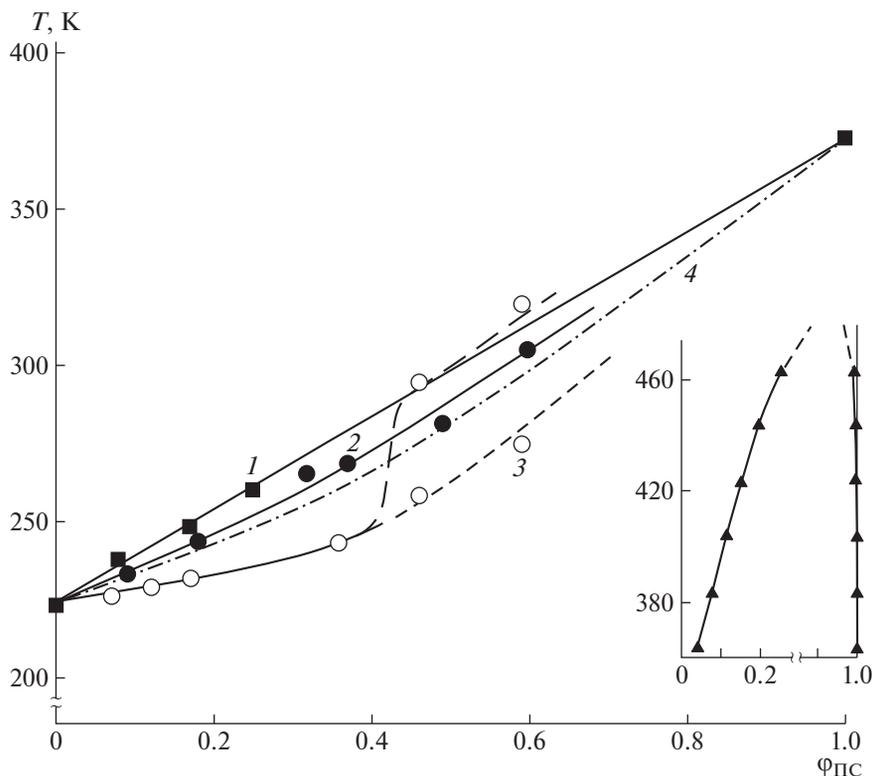


Рис. 5. Зависимость температуры стеклования сополимеров от содержания в них стирола: 1 – *стат*–СБАС, 2 – *градиент*–СБАС, 3 – *блок*–СБАС, 4 – расчетная зависимость согласно уравнению Фокса–Флори. Точки при $\phi_{\text{ПС}} = 1$ и 0 соответствуют гомополимерам ПС и ПБА. На вставке представлены фрагменты бинодали для системы ПБА–ПС с $M_{\text{ПС}} = 4.1 \times 10^3$ [9].

градиент–СБАС хорошо соотносится с расчетной кривой по Фоксу–Флори [1] (кривая 4). Раздвоение кривой 3 (T_g – ϕ для *блок*–СБАС при $\phi_{\text{ПС}} > 0.4$) указывает на наличие двух концентрационных зависимостей T_g , одна из которых совпадает с аддитивной. В табл. 3 представлены численные значения температуры стеклования для всех сополимеров.

Близость значений температуры стеклования *стат*–СБАС и *градиент*–СБАС можно рассматривать как результат пластифицирующего действия звеньев ПБА на ПС, которое по схожему механизму проявляется в статистических и градиентных сополимерах. Согласно данным работы [11], полуколичественную оценку смещения разнородных звеньев можно получить из соотношения $\Delta T_{\text{сопол}}/\Delta T_{\text{гомопол}}$, где $\Delta T_{\text{сопол}}$ и $\Delta T_{\text{гомопол}}$ – протяженность скачка теплоемкости для сополимера и гомополимера (рис. 6).

На рис. 6 видно, что присутствие второго компонента (ПБА) не влияет на величину $\Delta T_{\text{сопол}}/\Delta T_{\text{гомопол}}$, относящуюся к фрагментам ПС, но она оказывается несколько выше у блок-сополимера при $\phi_{\text{ПС}} \leq \phi_{\text{крПС}}$. Подобный эффект ранее отмечался при калориметрическом исследовании блок-сополимеров ПДМС с ПС [12]. Предположительно,

несоответствие параметров $\Delta T_{\text{сопол}}/\Delta T_{\text{гомопол}}$ в блок- и градиентных сополимерах связано с подавлением сегментальной подвижности в мезофазах ПБА при низких значениях температуры жесткими блоками ПС.

Таблица 3. Температура стеклования согласно ДСК

Полимер	T_g , К
ПС	373.0
ПБА	223.0
<i>стат</i> –СБАС-8	245.9
<i>блок</i> –СБАС-7	225.9
<i>блок</i> –СБАС-12	230.0
<i>блок</i> –СБАС-17	231.5
<i>блок</i> –СБАС-36	242.9
<i>блок</i> –СБАС-46	258.0; 294.6
<i>блок</i> –СБАС-59	274.7; 319.5
<i>градиент</i> –СБАС-9	233.1
<i>градиент</i> –СБАС-18	243.5
<i>градиент</i> –СБАС-32	265.0
<i>градиент</i> –СБАС-37	268.5
<i>градиент</i> –СБАС-49	281.3
<i>градиент</i> –СБАС-60	304.7

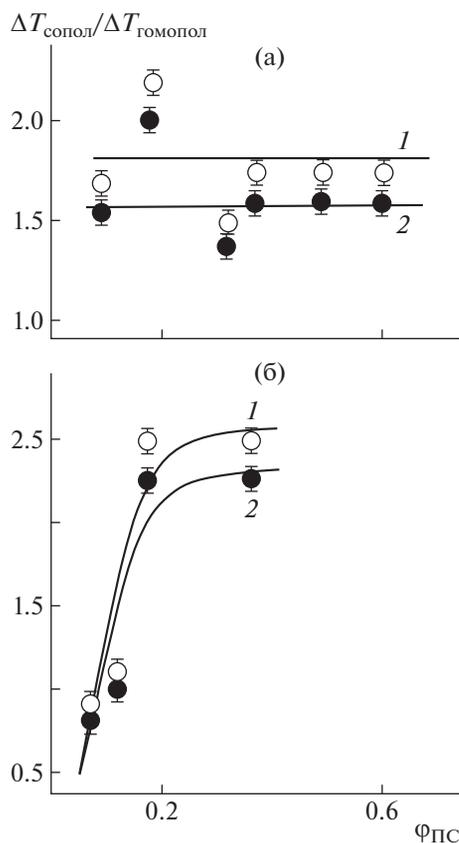


Рис. 6. Ширина α -перехода для *градиент*–СБАС (а) и *блок*–СБАС (б) при соотношении к T_c ПС (1) и T_c ПБА (2).

Различие в архитектуре сополимеров одинакового состава оказывает некоторое влияние на их температуру стеклования. Так, *стат*–СБАС имеют температуру стеклования несколько большую, чем *градиент*–СБАС, и существенно большую, чем *блок*–СБАС в области $\phi_{\text{ПС}} \leq \phi_{\text{крПС}}$. При этом температура стеклования *блок*–СБАС, как правило, менее чувствительна к изменению состава сополимера. Если в *градиент*–СБАС изменение состава в интервале от 0.08 до 0.4 приводит к изменению температуры на 30–40 К, то в *блок*–СБАС – всего на 15 К. Это различие неслучайно. Главную причину такого поведения температуры стеклования можно связывать с подавлением подвижности мезоблоков ПБА жесткими фрагментами ПС, которые наиболее активно реализуются в участках *градиент*–СБАС со статистическим расположением звеньев.

Молекулярная масса блоков ПС ~ 5000 , при которой реализуется самопроизвольное разделение частично смешанных компонентов на отдельные фазы, близка к молекулярной массе ПС ~ 4100 , при которой наблюдается резкое ухудшение совместимости гомополимеров (рис. 5, фрагменты бинодали представлены на вставке) [9].

Одновременно в оценке фазового состава градиентного сополимера возникает естественный вопрос, почему *градиент*–СБАС-60 не проявляет подобных эффектов, несмотря на то, что длина его ПС-блоков существенно выше критического значения для блок-сополимера. Скорее всего, это связано либо с энтропийными ограничениями микрофазного разделения протяженных фрагментов статистического распределения мономерных звеньев в *градиент*–СБАС, либо со специфическими особенностями внутреннего строения доменов.

Фазовая структура сополимеров

На рис. 7 представлены микрофотографии, иллюстрирующие структуру *блок*–СБАС-59 и *градиент*–СБАС-60. Хорошо видно, что фрагменты ПС-блоков и в том и в другом сополимере образуют сферические частицы (домены), размер которых изменяется в диапазоне от 2 до 20 нм. Заметим, что в этой области размеров доменов часто для многих блок-сополимеров и смесей полимеров (ПВХ–СКН, полифениленоксид–ПС, ПВХ–СЭВА) наблюдается лишь одна область стеклования [1, 8], несмотря на явную микрогетерогенность структуры. В исследованных сополимерах данный эффект также имеет место.

Расчитанные гистограммы распределения фаз по размерам (рис. 8) демонстрируют существенное отличие между сополимерами различной архитектуры. В то время как *блок*–СБАС имеет четко выраженную лог-нормальную кривую распределения с максимумом, то у *градиент*–СБАС распределение доменов по размерам является бимодальным. Размер доменов, мономодальный характер их распределения у *блок*–СБАС, наличие двух областей стеклования однозначно указывают на выделение ПС фрагментов цепей в отдельную фазу для блоксополимеров с содержанием стирола $\phi_{\text{ПС}} > 0.4$. Для *градиент*–СБАС в том же диапазоне размеров доменов наблюдается лишь одна область стеклования, что свидетельствует о специфическом вкладе статистических фрагментов цепи в смешение блоков.

Ранее [13] была апробирована методика анализа плотности сферических частиц по степени почернения их на микрофотографиях. Выражение, связывающее радиальную функцию распределения плотности сферически симметричного объекта и его функцию почернения, получаемую из анализа электронно-микроскопического изображения, имеет вид

$$\rho(r) = -\frac{1}{2\pi r} \frac{\partial f(r)}{\partial r},$$

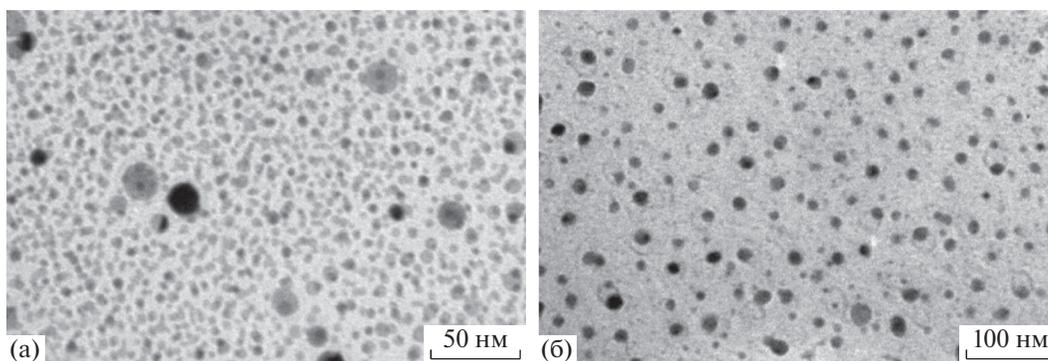


Рис. 7. Микрофотографии блок–СБАС-59 (а) и градиент–СБАС-60 (б).

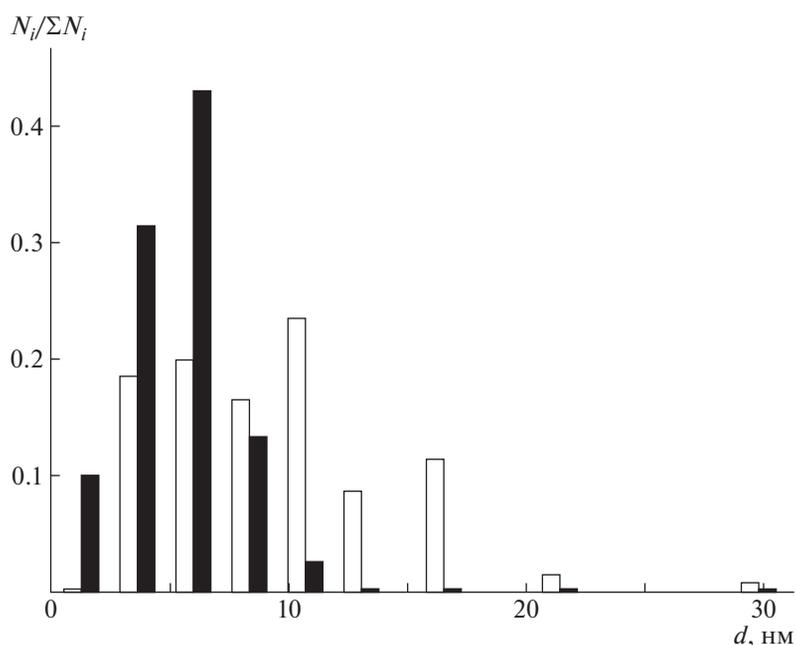


Рис. 8. Гистограмма распределения фаз по размерам для градиент–СБАС-60 (светлые блоки) и блок–СБАС-59 (темные).

где $\rho(r)$ – плотность сферически симметричного объекта на удалении r от центра масс; $\frac{\partial f(r)}{\partial r}$ – производная функции почернения по радиусу.

Для получения функции почернения из исходного изображения системы было вырезано изображение одиночного объекта, которое обязательно должно содержать и фоновые значения, так, как это видно на рис. 9а. Изображение трехмерного электронно-микроскопического объекта представляет собой свертку на плоскость результатов взаимодействия электронного пучка с исследуемым объектом. На рис. 9б показано распределение степени почернения для того же изображения. Интенсивность почернения в каждой точке этого распределения несет в себе ин-

формацию о взаимодействии пучка с объектом в направлении нормальном к изображению. Традиционными численными методами было убрано влияние фона на степень почернения изображения, определены центр масс и радиус инерции объекта. Затем, суммированием по одной из осей (суммирование осуществлялось по обеим осям, затем значения усреднялись) была получена функцию почернения $f(r)$, которая позволяла рассчитать радиальную функцию распределения плотности.

Всего было обработано 150 изображений для градиент–СБАС и 140 изображений для блок–СБАС. Согласно расчетным данным, средняя плотность ядра составляет 0.08 для градиент–СБАС-60 и 0.56 для блок–СБАС-59. Различия в

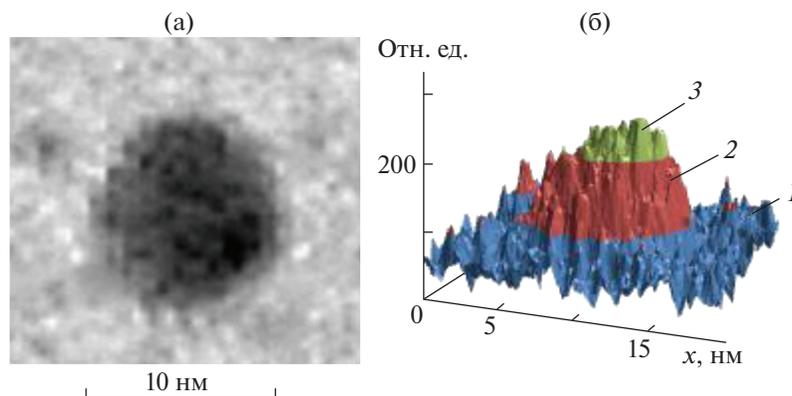


Рис. 9. Изображение одиночного объекта *градиент*-СБАС-60 (а) и распределение степени почернения по площади изображения (б) от 0 до 100 (1), от 100 до 200 (2) и от 200 до 300 (3).

этих значениях, а также в размерах частиц однозначно указывают на отличия в архитектуре сополимеров.

Полученные радиальные функции распределения плотности (рис. 10) достаточно разнообразны и характеризуются большими флуктуациями плотности в центре объекта ($\Delta\rho/\rho = 0.03$ для *градиент*-СБАС и $\Delta\rho/\rho = 0.02$ для *блок*-СБАС). Выделяются два типа кривых, которые можно

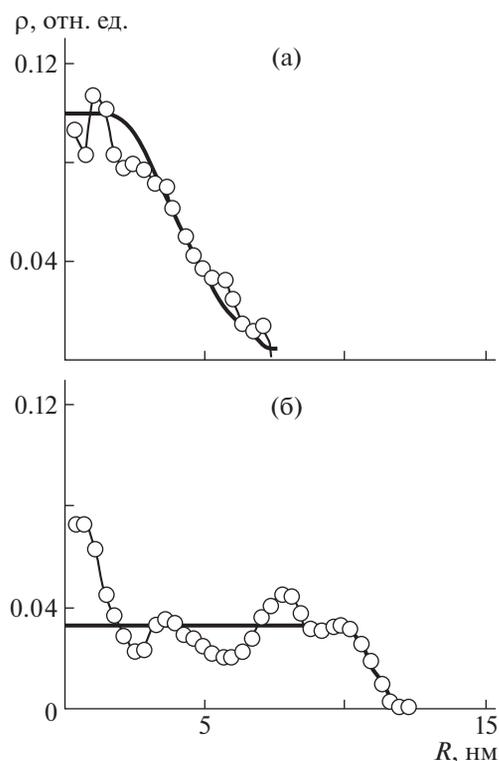


Рис. 10. Радиальные функции распределения электронной плотности доменов *блок*-СБАС (а) и *градиент*-СБАС (б).

описать как плотный или как рыхлый домен (рис. 10а и 10б соответственно). Параметром отнесения являлась возможность выделения в структуре радиальной функции распределения плотности ярко выраженной “опушки”, которую мы идентифицируем как межфазную границу. Оценка размера межфазной границы для *блок*-СБАС находится в интервале 3–4 нм, для *градиент*-СБАС – в пределах 4–5 нм. Предположительно статистический участок макромолекул *градиент*-СБАС входит в состав межфазной границы. Показано, что распределение плотности в опушке описывается уравнением, аналогичным уравнению для распределения плотности сегментов в макромолекулярном клубке:

$$\rho(r) = \rho_{\text{ядра}} \exp \left[- \left(\frac{r - R_{\text{ядра}}}{K} \right)^2 \right]$$

Здесь $\rho_{\text{ядра}}$, $R_{\text{ядра}}$ – плотность и радиус ядра глобулы; K – константа, связанная с протяженностью опушки уравнением $K = \frac{\pi}{2} R_{\text{опушки}}$.

На основании всех представленных данных можно сформулировать принципиальные различия между *блок*- и *градиентными* СБАС. Наличие протяженных статистических фрагментов у *градиент*-СБАС существенно влияет на подвижность макромолекулярной цепи в целом, что позволяет ПС-блокам формировать небольшие неоднородности структуры, которые не приводят к выделению ПС как отдельной фазы. В этом *градиент*-СБАС отличается от однородного по структуре *стат*-СБАС, что проявляется в различии температуры стеклования данных сополимеров. В то же время *блок*-СБАС с низким (до 0.4) содержанием стирола в сополимере ведет себя аналогичным образом, но плотность упаковок подобных клубков нарастает, и его температура стеклования еще больше отклоняется от аддитивности (см. рис. 5). С ростом содержания стирола в

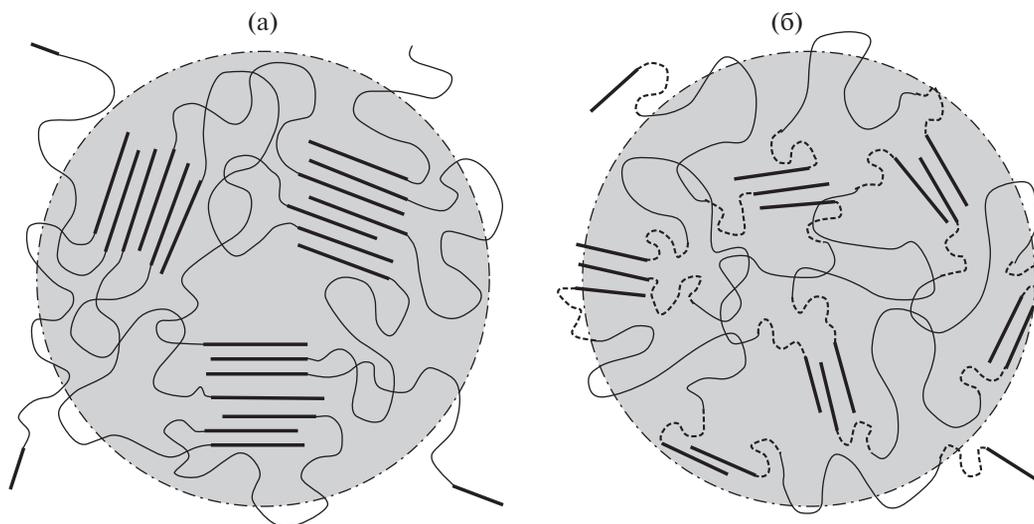


Рис. 11. Схематическое изображение структуры *блок*–СБАС (а) и *градиент*–СБАС (б): толстые линии – *блок*–ПС, тонкие – *блок*–ПБА, пунктирные – переходный статистический фрагмент в градиентном сополимере.

блок–СБАС (выше 0.4) наблюдается переход от рыхлых доменов к плотным и, как следствие, выделение отдельных фаз ПС, что приводит к наличию двух значений температуры стеклования (рис. 11). Хорошо видно, что условно жесткие ПС фрагменты (толстые прямые линии) имеют тенденцию к формированию единых областей. Для *блок*–СБАС они тем больше и плотнее, чем выше содержание стирола в сополимере (рис. 11а). В случае *градиент*–СБАС (рис. 11б) этому процессу препятствует наличие дополнительных, более подвижных статистических фрагментов (пунктирные линии).

Таким образом, *блок*- и *градиентный* сополимеры *n*-бутилакрилата и стирола характеризуются наличием наноразмерной доменной структуры с размером доменов от 2 до 20 нм. Показано, что *блок*–СБАС с содержанием стирола более 0.4 имеют два значения температуры стеклования, отвечающие различным составам сосуществующих фаз и размер межфазных границ порядка 3–4 нм. *Градиент*–СБАС характеризуются микродоменной структурой, одним значением температуры стеклования, рыхлой упаковкой доменов и размерами межфазных границ 4–5 нм.

Авторы выражают благодарность Е.В. Черниковой (МГУ) за предоставленные образцы сополимеров.

Использовано оборудование ЦКП ИФХЭ РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 17-03-00197).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полимерные смеси / Пер. с англ. под ред. Ю.К. Годовского, А.П. Коробко. М.: Мир, 1981.
2. Полимерные смеси / Пер. с англ. под ред. В.Н. Кулезнева. СПб.: Научные основы и технологии, 2009.
3. *Noshay A., McGrath J.E.* Block Copolymers: Overview and Critical Survey. New York; San Francisco; London: Academic Press Inc., 1977.
4. Block Copolymers / Eds. by D.C. Allport, W.H. Janes. Barking; Essex: Applied Science Ltd. 1973.
5. *Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М.* Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
6. *Кулезнев В.Н.* Смеси и сплавы полимеров. СПб.: Научные основы и технологии, 2013.
7. *Kraus G., Rollmann K.W.* // Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1976. V. 14. № 6. P. 1133.
8. *Годовский Ю.К.* Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976.
9. *Chalykh A.E., Nikulova U.V., Shcherbina A.A.* // Polymer Science A. 2015. V. 57. № 4. P. 445.
10. *Chernikova E.V., Yulusov V.V., Garina E.S., Kostina Yu.V., Bondarenko G.N., Nikolaev A.Yu.* // Polymer Science B. 2013. V. 55. № 3–4. P. 176.
11. *Берштейн В.М., Егоров В.М.* Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
12. *Krause S., Inkandar M., Igbal M.* // Macromolecules. 1982. V. 15. № 1. P. 105.
13. *Чалых А.Е., Герасимов В.К., Никулова У.В., Ежова А.А., Грицкова И.А.* // Изв. РАН. Сер. Хим. 2019. № 9. С. 1735.