

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (4) IX

№ 4

1967

УДК 678.664:678.01:53

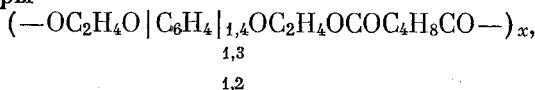
О СВОЙСТВАХ КРИСТАЛЛИЗУЩИХСЯ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

*Н. П. Аношина, Н. П. Апухтина, Э. Ф. Губанов,
И. О. Муртазина, А. Г. Синайский, Б. Я. Тейтельбаум*

Ранее сообщалось [1] о синтезе серий модельных полиэфируретановых блок-сополимеров общей формулы



где А и В — блоки алифатического и ариленсодержащего полиэфиров. В качестве алифатического полиэфира применяли кристаллизующийся полиэтиленгликольдипат (ПЭА) либо некристаллизующийся полидиэтиленгликольдипат (ПДЭА). Ариленсодержащие полиэфиры



обозначаемые в дальнейшем как *n*-ПФА, *m*-ПФА и *o*-ПФА соответственно порядку присоединения к бензольному ядру — все кристаллизуются. Варьируя природу и соотношение полиэфиров, можно было получить сополимеры с различной способностью к кристаллизации, причем кристалличность могла быть отнесена на счет одного или обоих блоков.

На рис. 1—3 приведены рентгенограммы, дифференциальнопрерывные (ДТА) и термомеханические кривые сополимеров серии ПЭА — *n*-ПФА. Из рис. 1—3 видно, что большинство сополимеров являются кристаллическими, причем у образцов с содержанием не менее 40 мол. % *n*-ПФА-блоков кристалличность обязана ариленсодержащему компоненту (интенсивный пик на рентгенограммах при $\theta = 10^{\circ}06'$). Кристалличность блок-сополимеров с 10 и 20 мол. % *n*-ПФА-блоков обусловлена алифатическим компонентом (рефлексы при $\theta = 10^{\circ}15'$, $10^{\circ}50'$ и $12^{\circ}15'$). Образец с 30 мол. % *n*-ПФА-блоков дал дифрактограмму, свойственную скорее аморфному, нежели кристаллическому полимеру.

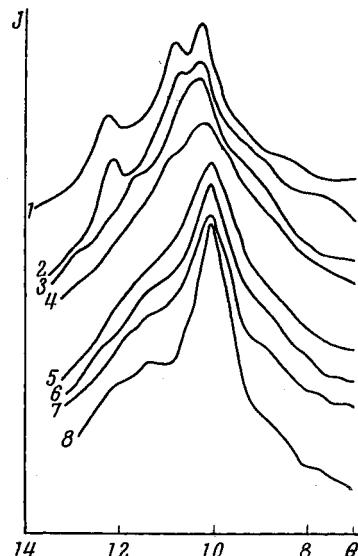


Рис. 1. Дифрактограммы сополимеров серии ПЭА — *n*-ПФА:

1 — 0; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 30; 5 — 40;

6 — 65; 7 — 80; 8 — 100 мол. % *n*-ПФА

На ДТА-кривых сополимеров с 10 и 20 мол. % *n*-ПФА-блоков (рис. 2, кривые 2 и 3), кроме четкого пика плавления закристаллизованного алифатического компонента (в области 40°), имеются слабо выраженные эффекты и в области 120°, появление которых, очевидно, связано с ариленсодержащим компонентом. Естественно, что при таких соотношениях кристаллизация его затруднена присутствием основного компонента. На ДТА-кривых, отвечающих содержанию 30, 40 и 65 мол. % *n*-ПФА-блоков (рис. 2, кривые 4, 5 и 6), исчезают эффекты, присущие алифатической фазе и все резче проявляется плавление кристаллитов ариленсодержащего компонента.

Для блок-сополимеров всех серий, составленных из двух кристаллизующихся полиэфиров, характерна минимальная кристалличность в области содержания около 30 мол. % ПФА-блоков и, как следствие этого, наибольшее проявление высокоэластических свойств (рис. 3, кривые 3 и 4). Подобные факты уже известны для смешанных полиэфиров (2) и кристаллизующихся сополимеров этилена [3]. У исследованных нами блок-сополимеров, как явствует из термографических данных (рис. 2), в области средних составов наблюдают-

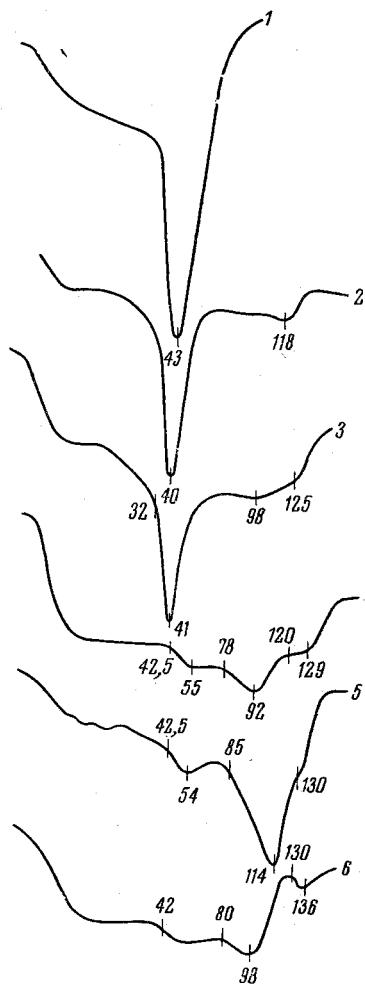


Рис. 2. ДТА-кривые сополимеров серии ПЭА—*n*-ПФА:

1 — 0; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 30; 5 — 40;
6 — 65 мол. % ПФА

содержания около 30 мол. % ПФА-блоков и, как следствие этого, наибольшее проявление высокоэластических свойств (рис. 3, кривые 3 и 4). Подобные факты уже известны для смешанных полиэфиров (2) и кристаллизующихся сополимеров этилена [3]. У исследованных нами блок-сополимеров, как явствует из термографических данных (рис. 2), в области средних составов наблюдают-

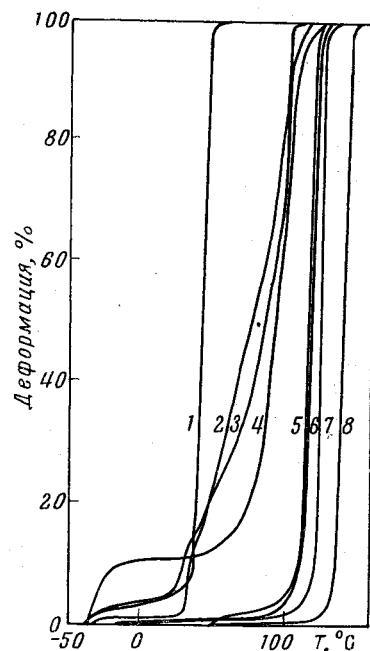


Рис. 3. Термомеханические кривые сополимеров серии ПЭА—*n*-ПФА, постоянная нагрузка 16 кГ/см²:

1 — 0; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 30; 5 — 40;
6 — 50; 7 — 65; 8 — 100 мол. % *n*-ПФА

ся одновременно кристаллические образования обоих компонентов. Проявление на термограммах двух кристаллических фаз отмечалось и ранее в случае смешанных полiamидов, для которых предположена блочная структура [4]. Рентгенограмма сополимера серии ПЭА—*o*-ПФА, содержащего 30 мол. % *o*-ПФА-блока, также представляет собой картину наложения ди-

К статье Н. П. Аношиной и др., с стр. 817

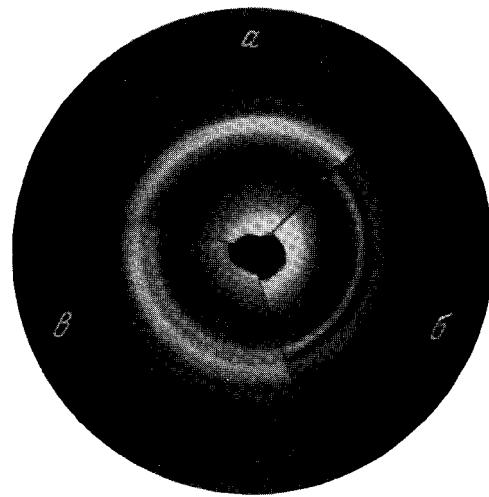


Рис. 4. Рентгенограммы:
 α — ПЭА-уретана; β — о-ПФА;
ПЭА с 30 мол.% о-ПФА

фракционных колец, соответствующих чистым ПЭА-уретану и *o*-ПФА-уретану (рис. 4, см. вклейку к стр. 757).

Значения $T_{\text{пл}}$, полученные из термомеханических кривых, несколько ниже соответствующих величин, определенных методом ДТА, что объясняется склонностью изученных сополимеров к кристаллизации в двух формах с различной температурой плавления. Процесс образования более высокоплавких кристаллитов протекает через плавление низкоплавкой формы. Термомеханическим способом при постоянном нагружении можно определить только первый этап, поскольку образец, плавясь, окажется продавленным пуансоном прежде, чем наступит вторичная кристаллизация. По ДТА-кривым отчетливо выявляется и плавление низкотемпературной, и кристаллизация высокотемпературной форм, и процесс «окончательного» плавления, связанный с исчезновением высокоплавких кристаллитов. Вопросы полиморфизма в изученных образцах разобраны в отдельной работе [5].

На рис. 5 приведены значения температур перехода в текущее состояние по данным термомеханических измерений для серий ПЭА—*n*-ПФА, ПЭА—*m*-ПФА и ПЭА—*o*-ПФА от состава. Видно, что характер изменения этой температуры в целом одинаков: с уменьшением доли

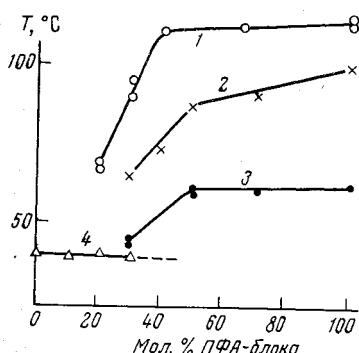


Рис. 5. Зависимость $T_{\text{пл}}$ ариленсодержащего компонента от состава сополимеров для серий:
1 — ПЭА — *n*-ПФА; 2 — ПЭА — *m*-ПФА;
3 — ПЭА — *o*-ПФА; 4 — $T_{\text{пл}}$ ПЭА-блоков

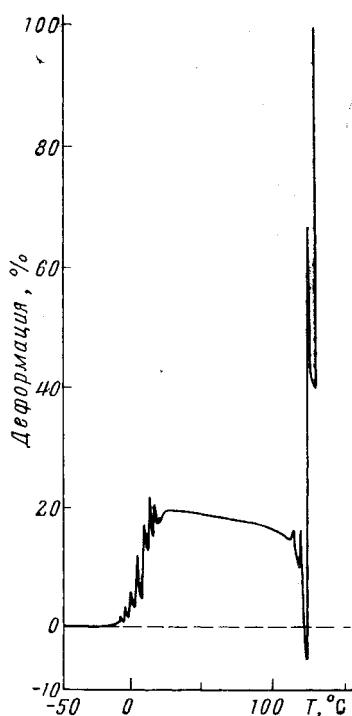


Рис. 6. Термомеханическая кривая *n*-ПФА-уретана при периодическом нагружении. Длительность цикла 2 мин., нагружение 2,5 кГ/см² в течение 15 сек.

ариленсодержащего компонента до 50—40 мол. % она меняется незначительно и остается близкой к $T_{\text{пл}}$ ПФА-уретана. При дальнейшем уменьшении концентрации ПФА-блоков температура перехода в текущее состояние начинает резко понижаться, поскольку кристаллизация ПФА-блоков становится затруднительной.

Различная способность к кристаллизации ариленсодержащих гомополимеров отчетливо выявляется регистрацией термомеханических кривых аморфизованных образцов при периодическом нагружении [6]. На рис. 6 приведена такая кривая для *n*-ПФА-уретана. Нарастание деформируемости после перехода в высокогибкое состояние ($T_c = 8^\circ$) с повышением температуры замедляется, и образец становится полностью недеформируемым вследствие кристаллизации для *пара*-полиэфируретана начало кристаллизации наблюдается при 20—25°, для *ортого*- и *мета*-изомеров, судя

по аналогичным кривым, соответственно при 35 и 50—55°. Следовательно, при комнатной температуре мета-ариленсодержащий полиэфир (и в виде гомополиуретана и в составе блок-сополимеров) кристаллизуется наиболее трудно.

Термомеханическим методом были определены температуры стеклования блок-сополимеров и выявлены закономерности их изменения в зависимости от структуры и состава. На рис. 7, а показана зависимость T_c от состава для сополимеров серии ПЭА — *n*-ПФА. Определения T_c проводили по

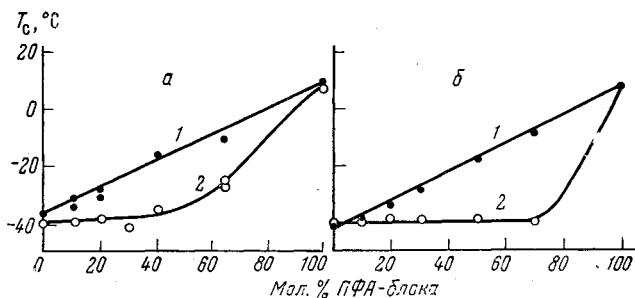


Рис. 7. Зависимость T_c от состава серий ПЭА — *n*-ПФА (а) и ПДЭА — *o*-ПФА (б)

1 — аморфизированные образцы; 2 — выдержаные 6 мес. при комнатной температуре

термомеханическим кривым сополимеров, выдержанных длительное время при комнатной температуре, а также для аморфизированных прогревом выше T_{pl} и закаленных погружением в жидкий азот. Значения T_c аморфизованных образцов удовлетворительно ложатся на прямую, соединяющую значения T_c чистых алифатического и ариленсодержащего полиэфиуретанов. У выдержанных во времени сополимеров характер изменения T_c иной: у образцов, где ПФА-блоков 40 мол. % и меньше, T_c практически не отличается от температуры стеклования чистого ПЭА-уретана (около -40°). При концентрации *n*-ПФА-блоков > 40 мол. % значение T_c заметно повышается. Та же зависимость наблюдается и у образцов остальных серий.

Поскольку в аморфизованных блок-сополимерах T_c непрерывно снижается с увеличением мольной доли алифатических блоков, последние могут рассматриваться как своего рода внутримолекулярные пластификаторы по отношению к блокам ариленсодержащего полиэфиуретана. У выдержанных при комнатной температуре образцов со временем происходит кристаллизация, что приводит к появлению в образцах микрогетерогенности, подобно тому, как это было отмечено для привитых и блок-сополимеров, составленных из полярных и неполярных компонентов [7, 8]. Подобное явление в равной мере наблюдается у блок-сополимеров с одним кристаллизующимся блоком, если только кристаллизация идет достаточно интенсивно. Ранее отмечалось [9], что у слабо кристаллизующихся блок-сополимеров серии ПДЭА — *m*-ПФА зависимость T_c от состава практически одинакова для аморфизованных и выдержанных во времени образцов. Для более легко кристаллизующихся сополимеров ПДЭА — *o*-ПФА (рис. 7, б) наблюдается та же картина, что и для серии ПЭА — *n*-ПФА.

Обращает на себя внимание тот факт, что T_c кристаллических сополимеров ниже соответствующих значений для аморфизованных образцов. В отдельных случаях разница может достигать 20—25°. Можно дать следующее объяснение наблюдаемым фактам. Выделение кристаллической фазы вызывает уменьшение содержания соответствующего компонента в аморфной фазе, благодаря чему T_c снижается, вплоть до величины, характерной для чистого компонента с меньшим значением T_c .

Выводы

1. Проведено термомеханическое, термографическое и рентгеновское изучение кристаллизующихся полиэфиуретановых блок-сополимеров.
2. Кристалличность сополимера, как правило, обусловливается кристаллизацией блоков полиэфира, находящегося в избытке. В области составов, отвечающих 30—70 мол. %, возможно проявление кристаллических свойств блоков обоих полиэфиров. В этой области кристаллизация затруднена.
3. Наименьшей склонностью к кристаллизации при комнатной температуре (по сравнению с *n*- и *o*-изомерами) характеризуются блоксополимеры с мета-ариленсодержащим полиэфиром.
4. Выявлены закономерности изменения температур плавления и стеклования в зависимости от структуры полиэфиров и их мольного соотношения в сополимере. В аморфизованных сополимерах введение в цепь алифатических блоков, связанное с уменьшением T_c , может рассматриваться как своего рода внутримолекулярная пластификация. В кристаллизующихся сополимерах выделение кристаллической фазы, приводит к дальнейшему снижению T_c .

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова АН СССР
Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
26 I 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Синайский, Е. А. Сидорович, Э. Ф. Губанов, Б. Я. Тейтельbaum, Н. П. Апухтина, Высокомолек. соед., 8, 2125, 1966.
2. Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, В. В. Голубев, Н. А. Великовская, Высокомолек. соед., 1, 925, 1959.
3. В. А. Каргин, М. Б. Константинопольская, Р. А. Тертерян, З. Я. Берестлева, Докл. АН СССР, 164, 112, 1965.
4. В. Ке, A. W. Sisko, J. Polymer Sci., 50, 87, 1961.
5. Б. Я. Тейтельбаум, И. О. Муртазина, Н. П. Аношина, Л. И. Маклаков, Н. П. Апухтина, А. Г. Синайский, Докл. АН СССР, 166, 887, 1966.
6. Б. Я. Тейтельбаум, Высокомолек. соед., 4, 1552, 1962.
7. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., 2, 166, 1960.
8. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, Н. А. Платэ, Н. П. Павличенко, Высокомолек. соед., 2, 433, 1960.
9. Э. Ф. Губанов, А. Г. Синайский, Н. П. Апухтина, Б. Я. Тейтельbaum, Докл. АН СССР, 163, 1151, 1965.

ABOUT PROPERTIES OF CRYSTALLIZING POLYESTERURETHANE BLOCK-COPOLYMERS

*N. P. Anoshina, N. P. Apukhtina, E. F. Gubanov,
I. O. Murtazina, A. G. Sinatskii, B. Ya. Teitelbaum*

Summary

By means of thermomechanical method, differential and X-ray analysis it have been studied series of block-polyesterurethanes made up of aliphatic and arylenecontaining blocks. The copolymer crystallinity as a rule is conditioned by the preponderant block. In the copolymers formed by two crystallizable blocks in the region of middle compositions if the development of crystallinity of both blocks is possible the crystallization being hampered. In amorphous samples introduction of aliphatic block in chain can be considered as a kind of intramolecular plastification. Crystallization brings decrease of content of crystallizing component in amorphous phase due to that glass temperature is decreased up to values characteristic to pure uncristallizing component.