

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1968

УДК 678.01:53

АНОМАЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУР СТЕКЛОВАНИЯ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТ В БЛОК-СОПОЛИМЕРАХ

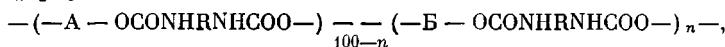
M. С. Гуренков, А. И. Маклаков, В. С. Ковлер

В последнее время синтезируется большое количество различных сополимеров, в том числе и блочных, однако имеется мало работ, посвященных исследованию их физических свойств и особенно температур стеклования T_c [1, 2]. Такие исследования практически отсутствуют для блок-сополимеров. Тем более, почти нет работ по изучению температур переходов этого класса веществ методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и сравнению этих данных с результатами, полученными другими методами. Этому вопросу и посвящено настоящее сообщение.

Объекты и методика исследования

В качестве исследуемых объектов использовали полизифиуретановые блок-сополимеры [3], могущие находиться как в кристаллическом, так и в аморфном состояниях.

Исследовали орто- и пара-серии линейных полизифиуретановых блок-сополимеров общей формулы



где А — блок кристаллизующегося алифатического полиэфира — полизиленгликоль-адипата (ПЭА), с мономерным звеном $[-O-CH_2-CH_2-O-CO-(CH_2)_4-CO-]$; Б — блок кристаллизующегося ариленсодержащего (ПАА) полиэфира-бис-(β -гидрокси-эпокси)фениленадипата $[-O-CH_2-CH_2-O-|C_6H_4|_{1,2}-O-CH_2-CH_2-$
 $-\overline{O-CO-(CH_2)_4-CO-}]$, обозначаемого в дальнейшем как *o*-ПФА и *n*-ПФА, соответственно присоединению к бензольному кольцу; n — мольный процент Б. Гомополимер, содержащий блоки А, сшитые уретановыми группами, обозначается как ПЭА-уретан, аналогичные гомополимеры с блоками Б — как *o*-ПФА-уретан и *n*-ПФА-уретан.

Каждый А-блок содержит приблизительно десять, а Б-блок — шесть мономерных единиц. Молекулярные веса всех образцов составляли около 30 000. Температуры плавления ПЭА-уретана, *o*- и *n*-ПФА-уретанов, соответственно, равны: 46, 72 и 148° [3].

Все полимеры в обычных условиях при комнатной температуре кристалличны, однако в композициях, содержащих менее 30 мол. % ПАА-уретана, кристалличность определяется блоками А, более 30 мол. % — блоками Б, и композиции, содержащие 30 мол. % ПАА-уретана, обладают минимальным содержанием кристаллической фазы [3, 4], обусловленной ПЭА-компонентом.

Спектры ЯМР записывали в виде производной сигнала поглощения в области температур от -120 до 50°.

Аморфизацию полимеров производили нагревом их до температуры плавления, выдержкой при этой температуре в течение 10 мин. и погружением в жидкий азот.

Температуру резкого сужения линии T_u , обычно совпадающую с T_c , определенной классическими методами [5], или разняющуюся от нее в пределах 10° и минимальную полуширину δ_m , определяли, как и ранее [5], а также по методике, предложенной Сликтером [6].

Вторым методом определения температур стеклования T_c сополимеров являлся дилатометрический метод с использованием дилатометра обычного устройства [7] и метилового спирта в качестве контактной жидкости.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Спектры кристаллических образцов обеих серий при низких температурах однокомпонентны. С повышением температуры кривые поглощения несколько сужаются и при определенном ее значении становятся двухкомпонентными. Наиболее четко это явление выражено на гомополимерах. Дальнейшее нагревание до плавления образца приводит к исчезновению широкой компоненты и переходу сигнала в узкий, однокомпонентный.

Аморфизованные образцы с содержанием более 70 мол. % блоков А также обнаруживают слабо выраженную двухкомпонентность при темпе-

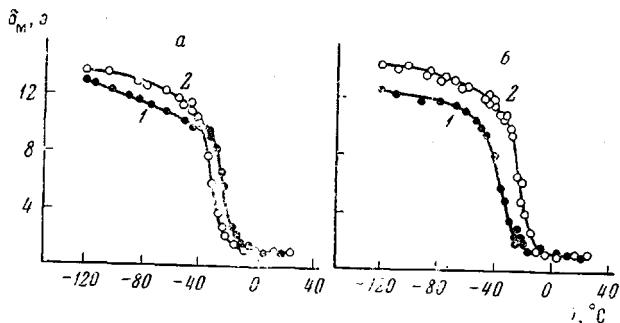


Рис. 1. Зависимость δ_m от T для сopolимера, содержащего 50 (а) и 30 (б) мол. % о-ПФА-уретана и находящегося в аморфном (1) и кристаллическом (2) состояниях.

ратурах выше T_g и значительно мутнеют в процессе эксперимента, что связано, по-видимому, с частичным образованием кристаллической β -модификации за счет блоков алифатического полиэфира [8]. Однако в дальнейшем, помня об отмеченных особенностях, эти композиции именуются как аморфные. Сopolимеры с преобладанием блоков Б дают при этом однокомпонентные кривые и мутнеют после эксперимента в течение 1–2 час., тогда как композиции, содержащие 30 мол. % ПАА-уретана, остаются прозрачными в течение нескольких суток.

На рис. 1 представлены температурные зависимости минимальной полуширины линии поглощения ЯМР $\delta_m = f(T)$ кристаллических и аморфизованных образцов, содержащих 30 и 50 мол. % о-ПФА-уретана. Из рис. 1 видно, что состав композиции значительно и по-разному влияет на температуру резкого сужения T_g резонансной кривой.

Зависимости T_g от процентного содержания ПАА-компонента аморфизованных образцов орто-серии и кристаллических образцов обеих серий изображены на рис. 2. Там же представлена концентрационная зависимость температур стеклования T_c кристаллической пара-серии, определенных дилатометрическим методом. Из рис. 2 видно, что указанные зависимости весьма существенно определяются фазовым состоянием сополимеров и что наличие кристаллической фазы в образцах аномально влияет на температуры переходов в них. Кривые кристаллических композиций (рис. 2, кривые 2, 3, 4) обнаруживают возрастание указанных температур от их значения для чистого ПЭА-уретана до максимума, соответствующего содержанию 30 мол. % ПАА-уретана. Затем наблюдается спад кривых до концентраций, соответствующих 50–60 мол. % ПАА-блоков, вслед за которым снова наступает подъем температур переходов вплоть до значений таковых для чистых ПАА-уретанов. Аморфизованные полимеры дают иной характер изменения указанной зависимости, приближаясь при этом к известным ранее [9].

Следует заметить, что определение температур переходов T_g из кривых $\delta_m = f(T)$ по методике, предложенной Сликтером [6], не меняет общего вида зависимостей от содержания блоков, лишь смещая их в сторо-

ну больших температур (рис. 3, кривая 1). Это, а также удовлетворительная корреляция данных ЯМР и дилатометрии (рис. 2) позволяет заключить, что наблюдаемые эффекты определяются природой образцов, а не методикой определения.

Нам представляется возможным следующее объяснение наблюдаемым экспериментальным фактам. Поскольку T_g определяется движением сегментов с частотами порядка $5 \cdot 10^5$ Гц [5] лишь в некристаллических областях полимера, то ее значение должно зависеть не только от природы и количества каждого вида блоков в образце, но и от соотношения кристаллической и аморфной фаз в нем. В области концентраций, где крис-

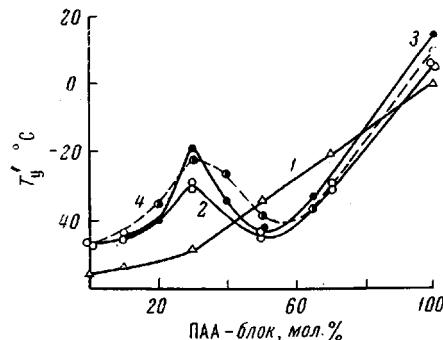


Рис. 2. Зависимость температур переходов от концентрации ПАА-блоков:

1 — аморфизованная серия ПЭА — o-ПФА,
2, 3 — кристаллические серии ПЭА — o-ПФА
и ПЭА — n-ПФА, соответственно; 4 — кристаллическая серия ПЭА — o-ПФА, данные
дилатометрии

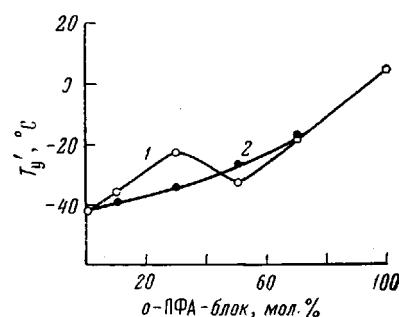


Рис. 3. Зависимость T_g , определенных по методике [6], от содержания o-ПФА-блоков:

1 — экспериментальная кривая; 2 — рассчитанная теоретически [10]

тальность определяется блоками А, возрастание в аморфной фазе содержания более жесткоцепных блоков Б ведет к повышению температур переходов. При этом отклонение от линейной зависимости, которую можно было бы ожидать, рассматривая ПЭА-уретан как пластификатор по отношению к ПАА-уретану, связано, по-видимому, с имеющим место [3, 4] уменьшением содержания кристаллической фазы алифатического компонента до некоторого постоянного и минимального значения. Это оставляет больший процент блоков А в аморфной фазе последующей композиции по отношению к предыдущей и в некоторой степени компенсирует добавление жесткоцепных блоков Б. Композиции, содержащие 30 мол. % ПАА-уретана, с учетом некоторого наличия в них кристаллической фазы, образованной за счет ПЭА-компоненты, содержат в аморфной фазе максимальное количество жесткоцепных ПАА-блоков по отношению к незакристаллизованным блокам ПЭА. Система обладает наиболее возможной для данной концентрации жесткостью в некристаллической фазе, и T_g обнаруживает максимальное значение. При дальнейшем возрастании ПАА-блоков начинают кристаллизоваться только они и не исключена возможность, что кристаллизуется их значительно больший процент, чем введенный по отношению к концентрации с 30 мол. % ПАА-уретана. Тогда содержание в аморфной фазе жесткоцепных блоков ПАА-уретана уменьшается, что и приводит к снижению T_g сополимеров. При этом снижение наблюдается приблизительно до тех концентраций ариленсодержащего компонента (50—60 мол. %), после которых имеет место почти постоянное содержание кристаллической фазы, если таковая определяется блоками ПАА-уретана (3), что в какой-то мере обосновывает вышеизложенные рассуждения. Дальнейшее увеличение ПАА-блоков в композициях приводит к новому возрастанию температур переходов, вызываемому ожесточением аморфной фазы сополимеров. Однако, поскольку увеличение содержания ПАА-компонента после указанных концентраций практи-

тически не сопровождается его дополнительной кристаллизацией и, таким образом, возрастанию ПАА-блоков в аморфной фазе за счет их добавления не противопоставляется уменьшение за счет их кристаллизации, рассматриваемая зависимость на данном этапе ближе к линейной, чем в области концентраций до 30 мол.% ПАА-уретана, где, как отмечалось, имеют место два указанных противоположных обстоятельства.

Факт более резкого проявления наблюдаемых эффектов для образцов *пара*-серии по отношению к *ортого*-, очевидно, связан с большей симметрией мономерного звена *n*-ПФА-уретана и в связи с этим — лучшей способностью к упаковке макромолекулярных цепей в нем по сравнению с *o*-ПФА-уретаном.

Кривая зависимости T_y от состава композиций аморфизованных образцов (рис. 2, кривая 1), обнаруживая в основном близкий к линейному характер, пересекается с аналогичными кривыми для кристаллических сополимеров и подтверждает сложное влияние кристалличности на температуры перехода в них. Общий вид зависимости определяется, по-видимому, пластифицирующим действием блоков А по отношению к жесткоцепочечным блокам Б, которое осуществляется на молекулярном уровне [10]. Однако, как видно из рис. 2, в области концентраций до 30 мол.% *o*-ПФА-уретана имеет место отклонение от линейной зависимости в сторону увеличения значений T_y . Связано это, по нашему мнению, с отмеченной выше возможностью образования кристаллической β -модификации в процессе эксперимента за счет блоков А, которой должно предшествовать некоторое упорядочение структуры в аморфном состоянии, вызывающее повышение T_y этих композиций. Превышение значений температур переходов в области концентраций $\sim 45-75$ мол.% ПАА-уретана для аморфизованных образцов по сравнению с кристаллическими обусловлено относительно меньшим содержанием в аморфной фазе кристаллических композиций жесткоцепочных блоков Б, так как часть последних в них за кристаллизована.

На рис. 3 также представлена теоретическая зависимость T_y от концентрации компонент *ортого*-серии, рассчитанная по формуле [11]:

$$M_1 n_1 (T_c - T_{c'}) + \frac{A_2}{A_1} M_2 n_2 (T_c - T_{c''}) = 0,$$

где M_1 и M_2 — молекулярные веса мономерных звеньев блоков А и Б, соответственно, n_1 и n_2 — их мольные концентрации в сополимере; $T_{c'}$ и $T_{c''}$ — температуры стеклования ПЭА-уретана и *o*-ПФА-уретана, соответственно; T_c — температура стеклования соответствующей композиции. Отношение коэффициентов A_2 / A_1 определялось из экспериментальной кривой, приведенной там же, для концентрации, содержащей 70 мол.% *o*-ПФА-уретана и равно 0,25.

Как видно из рис. 3, теоретические результаты, обнаруживая почти монотонную зависимость T_y от концентрации компонент, не отражают характера изменения указанной зависимости, следующего из эксперимента. Это не является неожиданным, если учесть, что приведенное уравнение не учитывает изменения содержания кристаллической фазы в композициях и тем более не отражает сложный характер этого изменения, вызванный блочной структурой сополимеров.

Факт несовпадения кривых концентрационных зависимостей T_c , полученных из ТМК [10], и аналогичных зависимостей температур переходов, полученных из данных ЯМР и дилатометрии, указывает на различие структур, которые ответственны за эти характеристические температуры.

В заключение авторы благодарят А. Г. Синайского и Н. П. Апухтину за любезное предоставление образцов, Б. Я. Тейтельбаума и Э. Ф. Губанова — за цennую дискуссию.

Выводы

Обнаружена аномальная зависимость температур переходов, определенных методами ЯМР и дилатометрии, от концентрации компонент для кристаллических блок-сополимеров на основе этиленгликольадипата и *орто*- и *пара*-*bis*-(β -гидрокси-эпокси)фениленадипатов.

Предпринятая молекулярная трактовка полученных результатов позволяет заключить, что наблюдаемый характер концентрационных зависимостей температур переходов определяется кристалличностью сополимеров и ее изменением, обусловленным их блочной структурой.

Существующая теория Гордона — Тейлора — Вуда не может быть применена для описания полученной экспериментальной зависимости T_c кристаллических блок-сополимеров от концентрации компонент, так как она не учитывает влияния блочной структуры и кристалличности композиций.

Казанский государственный
университет

Поступила в редакцию
20 X 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. R. V. Beevers, E. F. White, Trans. Faraday Soc., **56**, 1529, 1960.
2. R. F. Boyer, Rubber Chem. and Technol., **36**, 1303, 1963.
3. А. Г. Синайский, Е. А. Сидорович, Э. Ф. Губанов, Б. Я. Тейтельbaum, Н. П. Апухтина, Высокомолек. соед., **8**, 2125, 1966.
4. Н. П. Аношина, Н. П. Апухтина, Э. Ф. Губанов, И. О. Муртазина, А. Г. Синайский, Б. Я. Тейтельbaum, Высокомолек. соед., **A9**, 815, 1967.
5. А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, В. И. Шепелев, Высокомолек. соед., **7**, 1894, 1965.
6. E. G. Kontos, W. P. Slichter, J. Polymer Sci., **61**, 61, 1962.
7. N. Beckedahl, J. Res. Natl. Bur. Standards, **43**, 145, 1949.
8. Б. Я. Тейтельbaum, Н. А. Палихов, Л. И. Маклаков, Н. П. Аношина, И. О. Муртазина, В. И. Коваленко, Высокомолек. соед., **A9**, 1672, 1967.
9. R. V. Beevers, Trans. Faraday Soc., **58**, 1465, 1962.
10. Э. Ф. Губанов, А. Г. Синайский, Н. П. Апухтина, Б. Я. Тейтельbaum, Докл. АН СССР, **163**, 5, 1965.
11. L. Wood, J. Polymer Sci., **28**, 319, 1958.

ANOMALOUS DEPENDENCE OF GLASS TEMPERATURE ON COMPONENTS CONCENTRATION IN A NUMBER OF BLOCK-COPOLYMERS

M. S. Gurenkov, A. I. Maklakov, V. S. Kowler

Summary

The transition temperatures in a number of block-copolymers based on the polyethyleneglycoladipate, *o*-, *p*-*bis*-(β -hydroxy-ethoxyphyneleneadipate) have been studied by means of nuclear magnetic resonance and dilatometry. The transition temperature dependences on component concentrations are anomalous for crystalline samples and usual for amorphous ones. The molecular explanation of obtained results is given.