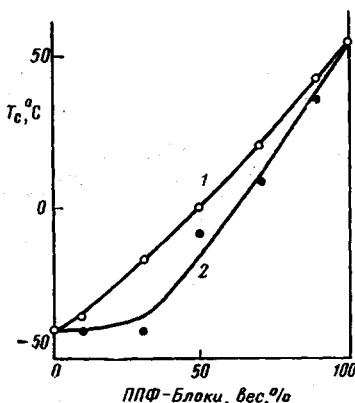


**О ЯВЛЕНИЯХ МИКРОГЕТЕРОГЕННОСТИ И
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В АМОРФНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ
БЛОК-СОПОЛИМЕРАХ**

Э. Ф. Губанов, Б. Я. Тейтельбаум, А. Г. Синайский

Ранее при исследовании кристаллизующихся блок-сополимеров [1] нами было показано, что кристаллизация по крайней мере одного из составляющих сополимер блоков приводит к характерному изменению некоторых его свойств: температура стеклования (T_c), например, по мере развития процесса кристаллизации понижается, вплоть до значения T_c , присущей компоненту с более низкой T_c . Отмеченное явление было объяс-

Рис. 1. Зависимость температуры стеклования от состава блок-сополимеров, прогретых 2 часа при 100° (1) и длительно выдержанных при комнатной температуре (2)



нено концентрацией однородных блоков в микрообъеме, т. е. появлением в блок-сополимерах микрогетерогенности при кристаллизации. Как известно, у аморфных блок-сополимеров, компоненты которых резко различаются по полярности, также наблюдали разделение компонентов на микрообласти [2]. Можно было ожидать, что в подобных системах появление и развитие микрогетерогенности должно привести к характерному изменению термомеханических свойств.

Нами исследованы аморфные блок-сополимеры, составленные двумя сложными полиэфирами: полидиэтиленгликольадипатом (ПДЭА) и полипропиленгликольфталатом (ППФ), связанными в цепи сополимера гексаметилендиизоцианатом. Молекулярные веса каждого из блоков (обоих типов) ~ 2000 , блок-сополимеров $\sim 30\,000$. Каждый из названных полиэфиров, как и составленные ими блок-сополимеры, не способны кристаллизоваться. Об изменении свойств во времени судили по параметрам термомеханических кривых (T_c , T_g), считая их весьма чувствительными к изменениям состояния полимера, не связанными с химическими превращениями. Термомеханические кривые снимали на автоматических регистрирующих установках с постоянной ($3,2\text{ кГ/см}^2$) или периодической нагрузкой.

На рис. 1 показано изменение T_c в ряду блок-сополимеров, длительно выдержанных при комнатной температуре (кривая 2), а также подвергнутых прогреву в течение 2 час. при 100° с целью полной гомогенизации образца и фиксации этого состояния путем закалки в жидкком азоте (кривая 1). Не оставляет сомнения сходство приведенных кривых с аналогичными кривыми T_c — состав для кристаллизующихся блок-сополимеров [1]. Это позволяет нам предположить, что в обоих случаях причиной изменения (понижения) T_c является появление микрогетерогенности, которое имеет место во времени в блок-сополимерах.

Следует обратить внимание на то, что величина блоков полиэфиров, входящих в сополимер (мол. вес 2000, т. е. степень полимеризации ~ 10), не превышает величину кинетического сегмента. Поэтому для изученных блок-сополимеров, составленных из двух различных блоков, характерны не две различные, а одна температура стеклования, величина которой является почти аддитивной функцией T_c компонентов (рис. 1, кривая 1). При длительном хранении образцов температура стеклования имеет тенденцию к понижению, иногда вплоть до T_c ПДЭА-уретана. Поскольку отмеченные

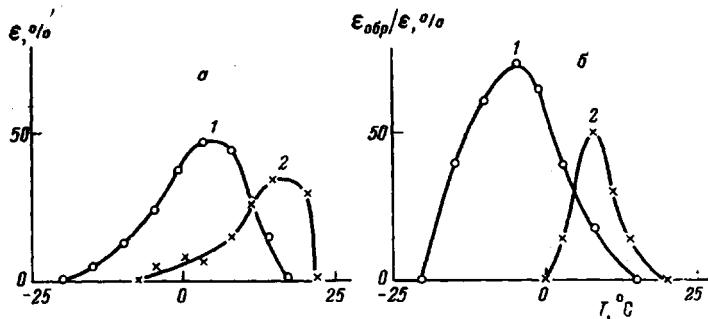


Рис. 2. Температурная зависимость деформируемости (а) и доли обратимой деформации (б) для блок-сополимера с эквимолярным соотношением блоков:

1 — образец длительно выдержан при комнатной температуре; 2 — прогрет 2 часа при 100°

изменения T_c обратимы (при прогреве образцов до 100° восстанавливаются исходные значения), логично искать объяснение этому явлению в изменении надмолекулярной структуры полимеров.

В последние годы убедительно показано, что явления надмолекулярного структурообразования в аморфных полимерах широко развиты [3, 4]. По-видимому, в аморфных блок-сополимерах образование надмолекулярных структур протекает именно таким образом, что блоки одного компонента группируются в микрообластих с себе подобными. Это приводит к тому, что усиливается взаимодействие этих олигомерных блоков, и они приобретают способность к кооперативному проявлению свойств. Этим можно объяснить, например, что блок-сополимер приобретает со временем T_c одного из компонентов (T_c ПДЭА-уретана у блок-сополимеров с 10 и 30 % ППФ-блоков)*.

Очевидно, со структурообразованием связано проявление со временем на термомеханических кривых некоторых блок-сополимеров высокоэластических свойств, которые практически отсутствуют у прогретых образцов. Были сняты термомеханические кривые с переменным нагружением, позволяющие измерить в полигермическом режиме деформируемость полимера при каждом наложении груза, а также величину обратимой деформации за период, пока образец находится в ненагруженном состоянии. На рис. 2 приведены соответствующие величины для одного из исследованных блок-сополимеров. (Груз 6,4 кг/см²) накладывали на образец каждые 2 мин. на 15 сек.) Как видно, для выдержанного во времени сополимера и область проявления высокоэластических свойств, и величина обратимой деформации заметно больше по сравнению с прогретыми образцами, а начало и максимум проявления этих свойств сдвинуты в область низких температур.

В таблице приведены значения максимальных величин деформируемости и доля обратимой деформации в общей деформируемости образца,

* Отметим, что в недавно опубликованной работе [5], где исследовались вязкоупругие свойства полигордиметилсилоксанов, отмечается аномально высокая эластичность низкомолекулярных полимеров. Авторы рассматривают их как сильно ассоциированные псевдовысокомолекулярные полимеры.

а также величина температурной области проявления высокоэластических свойств, определенные для полимера с эквимолярным соотношением блоков по термомеханическим кривым, снятым с различной удельной нагрузкой на образец.

Из приведенных данных следует, что деформируемость выдержаных во времени образцов при комнатной температуре уменьшается по сравнению с прогретыми образцами. Напротив, проявление высокоэла-

Термомеханические свойства блок-сополимеров, содержащих 50 мол. % ППФ

Удельная нагрузка, kG/cm^2	Максимальная деформируемость ε , %		Максимальная доля обратимой деформации $\frac{\varepsilon_{\text{обр}}}{\varepsilon}$, %		Интервал проявления обратимой деформации, °C	
	1 *	2 *	1	2	1	2
1,3	34	27	2	35	14	20
6,4	33	46	50	74	20	35
16,0	58	49	69	83	15	26

* Пояснение кривых см. рис. 1.

стических свойств намного выше в случае непрогретых образцов. Наиболее показательны в этом отношении цифры, полученные при снятии термомеханических кривых с наименьшей удельной нагрузкой — 1,3 kG/cm^2 . Увеличение нагрузки существенно нивелирует разницу в высокоэластических свойствах прогретых и непрогретых сополимеров. По-видимому, в этом случае происходит частичное разрушение надмолекулярных структур, либо связей между ними. Можно думать, что эластические деформации в микрогетерогенной структурированной системе осуществляются путем перемещения структур по механизму, рассмотренному Каргином с сотр. [6].

Выводы

1. Показано, что в аморфных блок-сополимерах со временем происходит характерное изменение термомеханических свойств: понижение температуры стеклования и увеличение доли высокоэластической деформации в общей деформации полимера.

2. Высказано предположение, что появление у составляющих блок-сополимер олигомерных блоков некоторых свойств, характерных для полимеров, связано с их кооперативным поведением в результате концентрирования каждого из вида блоков в микрообластях.

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

Поступила в редакцию
14 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Ф. Губанов, А. Г. Синайский, Н. П. Апухтина, Б. Я. Тейтельбаум, Докл. АН СССР, 163, 1151, 1965.
2. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, Н. А. Платэ, Н. П. Павличенко, Высокомолек. соед., 2, 433, 1960.
3. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.
4. В. А. Каргин, Успехи химии, 35, 1006, 1966.
5. Л. А. Митрофанов, Е. А. Сидорович, А. В. Карлин, А. И. Марей, Высокомолек. соед., А11, 782, 1969.
6. В. А. Каргин, Г. П. Андрианова, Г. Г. Кардаш, Высокомолек. соед., А9, 267, 1967.