

УДК 541.64 : 536.7

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ  
В БЛОК-СОПОЛИМЕРАХ И СМЕСЯХ ПОЛИАРИЛАТА  
И ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА**

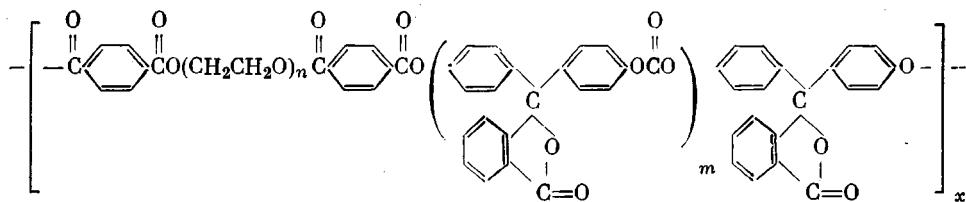
*Годовский Ю. К., Брауде Л. М., Шибанов Ю. Д.,  
Левин Е. И., Валецкий П. М., Виноградова С. В.,  
Коршак В. В.*

На основе изучения методом сканирующей калориметрии переходов в трех рядах полиблочных блок-сополимеров полиарилата и полиэтиленоксида и в смесях аналогичного состава построены диаграммы состояния и проведен анализ фазового разделения в этих системах. Установлено, что в зависимости от состава как в блок-сополимерах, так и в смесях наблюдается образование однофазных растворов, жидкостное и аморфно-кристаллическое расслоение. Проведен сравнительный анализ различий в поведении блок-сополимеров и смесей и показано, что химическое связывание блоков в блок-сополимерах приводит к ухудшению микрофазового разделения, когда такое разделение наблюдается, или к ухудшению совместимости в области однофазных растворов. Установлено существование критических составов, начиная с которых происходит выделение кристаллической фазы полиэтиленоксида; в блок-сополимерах такая критическая концентрация составляет 30%, а в смесях — около 20%.

Теоретические и экспериментальные исследования показывают, что характер фазового разделения в блок-сополимерах и морфология фаз зависят от химического строения блоков, их соотношения и длины, числа блоков и способности к кристаллизации [1–3]. Увеличение числа блоков и уменьшение их длины, характерное для блок-сополимеров полиблочной структуры, получаемых поликонденсационными методами, обычно осложняет фазовое разделение в таких системах и может приводить к появлению свойств, отличных от свойств блок-сополимеров с целым фазовым разделением. Однако вопросы фазового разделения в блок-сополимерах полиблочной структуры все еще остаются недостаточно исследованными и малопонятными; практически совсем не изучен вопрос о различии в характере фазового разделения в блок-сополимерах и смесях аналогичного состава. Такое исследование позволило бы оценить роль химического связывания концов блоков в процессах выделения фаз. В связи с этим основной целью настоящего исследования являлось сравнительное изучение фазового разделения в полиблочных блок-сополимерах полиарилата и полиэтиленоксида и в смесях аналогичного состава. Одновременно предполагалось исследовать влияние длины блоков и их соотношения на характер фазового разделения.

Объектами исследования являлись блок-сополимеры и смеси полиарилата (ПАр) и полиэтиленоксида (ПЭО). Блок-сополимеры полиблочной структуры были получены методом низкотемпературной поликонденсации олигоэтиленоксида и олигоарилата на основе фенолфталеина и терефталевой кислоты (полиарилат Ф-2), содержащих концевые гидроксильные группы, с дихлорангидридом дикарбоновой кислоты в качестве удлинителя цепи в среде 1,2-дихлорэтана [4]. Общая структурная формула

блок-сополимеров имеет следующий вид:



Как видно из табл. 1, изменение состава блок-сополимера при постоянной длине ПАр-блока достигалось изменением длины ПЭО-блока. Число блоков  $x$  в макромолекуле составляло 6—10.

Фазовое состояние исследованных систем оценивали путем определения переходов, на основании чего проводили построение зависимости температур переходов от состава (диаграмма состояния). Температуры переходов определяли методом сканирующей калориметрии. В температурном интервале от  $-140$  до  $+100^\circ$  использовали установку и методику, подобную описанной в работах [5, 6]. Скорости нагрева-

Таблица 1  
Некоторые характеристики исследованных блок-сополимеров

ПЭО		Содержание ПЭО и $\eta^{\text{пр}}$ блок-сополимеров на основе ПАр со значениями $m$ **					
		5 (2500)		10 (4800)		20 (9300)	
$n$	$M \cdot 10^3$	ПЭО, %	$\eta^{\text{пр}},$ $\text{dL/g}$	ПЭО, %	$\eta^{\text{пр}},$ $\text{dL/g}$	ПЭО, %	$\eta^{\text{пр}},$ $\text{dL/g}$
9	0,4	13,8	0,82	7,7	0,91	4,1	0,84
14	0,6	19,4	0,98	11,1	0,96	6,0	0,78
23	1	28,6	1,14	17,2	1,37	9,7	0,90
45	2	44,5	0,97	29,4	0,93	17,7	0,95
90	4	61,6	1,74	45,5	1,22	30,0	1,02
136	6	70,7	1,22	55,5	1,92	39,2	1,55
340	15	85,7	1,34	75,8	1,45	61,7	1,26

\* Для 0,5%-ного раствора в тетрахлорэтане при  $25^\circ$ .

\*\* В скобках указана молекулярная масса блока.

ния составляли 3 град/мин, навески — 0,1—1 г. В температурном интервале от 50 до  $350^\circ$  измерения проводили на сканирующем калориметре ДСК-2 «Перкин-Элмер» на образцах весом 5—10 мг при скоростях нагревания 10—40 град/мин. Последние выбирали из условия максимальной чувствительности в области температур стеклования.

Структуру образцов изучали на поляризационном микроскопе МИН-8, на электронном микроскопе JEM-70, а механические свойства — на динамометре для одноосного растяжения.

Исследовали пленки, полученные из 1%-ного раствора в хлороформе. Смеси готовили путем смешения растворов исходных олигомеров в хлороформе с последующим испарением растворителя. Образцы, способные к кристаллизации, исследовали и в закаленном состоянии. Закалку проводили в жидком азоте после прогревания до  $100^\circ$ .

Типичные зависимости теплоемкости  $C_p$  от температуры для блок-сополимеров различного состава приведены на рис. 1. Качественно аналогичные по характеру зависимости наблюдаются и для смесей. Диаграммы состояния для каждой серии блок-сополимеров и смесей аналогичного состава представлены на рис. 2, а на рис. 3 приведены обобщенные диаграммы состояния всех трех рядов блок-сополимеров и смесей.

Сравнительное рассмотрение этих диаграмм состояния позволяет отметить следующее. При небольших содержаниях ПЭО наблюдается лишь

одна температура стеклования  $T_1$ , отличная от температур стеклования исходных ПАр-блоков и резко уменьшающаяся при повышении содержания ПЭО. В области составов, где ПЭО больше 15%, наряду с этой температурой появляется еще одна температура стеклования  $T_2$ , существенно отличная от температуры стеклования чистого ПЭО и нелинейно зависящая от состава. Стеклование при температуре  $T_2$  лучше проявляется у закаленных образцов. Зависимости  $T_2$  от состава различны для разных рядов. Для блок-сополимеров они хорошо экстраполируются в значение  $-75^\circ$ , соответствующее температуре стеклования ПЭО [7]. Для смесей аналогичная экстрапо-

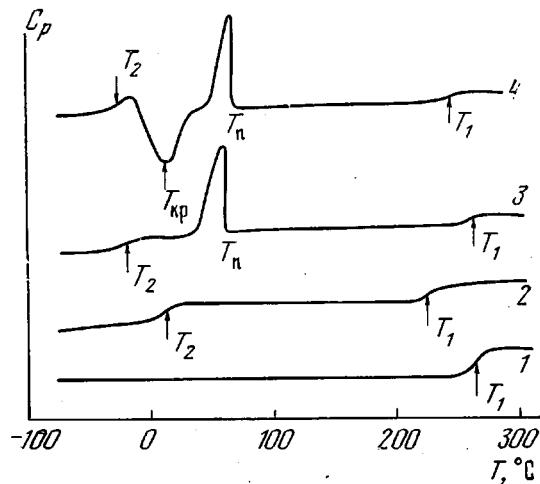


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости  $C_p$  блок-сополимеров. Содержание ПЭО меньше 15% (1), от 15 до 30% (2) и больше 30% (3, 4); 3 – исходные образцы и образцы, полученные медленной кристаллизацией после нагревания до  $100^\circ$ ; 4 – образцы, полученные закалкой в жидким азотом после предварительного нагревания до  $100^\circ$

ляция к 100%-ному содержанию ПЭО приводит к значению температуры стеклования ПЭО, равной  $-75^\circ$ , лишь в рядах с  $m=5$  и 10. Для ряда  $m=20$  ПЭО в смеси с содержанием более 50% кристаллизуется быстро и до высоких степеней кристалличности, так что выявить температуру  $T_2$  для этих составов не удается даже при закалке, что затрудняет экстраполяцию.

Наряду с появлением температуры стеклования  $T_2$  при содержании ПЭО в блок-сополимерах больше 30%, а в смесях больше 18–20%, появляется кристаллическая фаза ПЭО, характеризуемая температурой плавления  $T_{пл}$ . Эта температура линейно зависит от состава для всех рядов как в блок-сополимерах, так и в смесях. Рис. 3 показывает также, что эти зависимости являются обобщенными для всех блок-сополимеров и смесей, однако их наклон для блок-сополимеров несколько больше, чем для смесей. Экстраполяция этих зависимостей на 100%-ное содержание ПЭО приводит к значению  $T_{пл}=69\pm 1^\circ$ , что прекрасно согласуется с температурой плавления ПЭО [7].

Одновременно с появлением  $T_2$  и  $T_{пл}$  происходит резкая трансформация зависимости  $T_1$ : эта температура начинает возрастать с уменьшением содержания ПА в системе и в конце концов при содержании ПЭО около 60% достигает температуры стеклования соответствующих олигомеров ПАр. При содержании ПЭО больше 40% в ряду с  $m=5$  и больше 55,5% в ряду с  $m=10$  надежно обнаружить температуру стеклования  $T_1$  не удается.

Наблюдения под оптическим микроскопом показали, что в блок-сополимерах при содержании ПЭО больше 60% наблюдаются хорошо выраженные

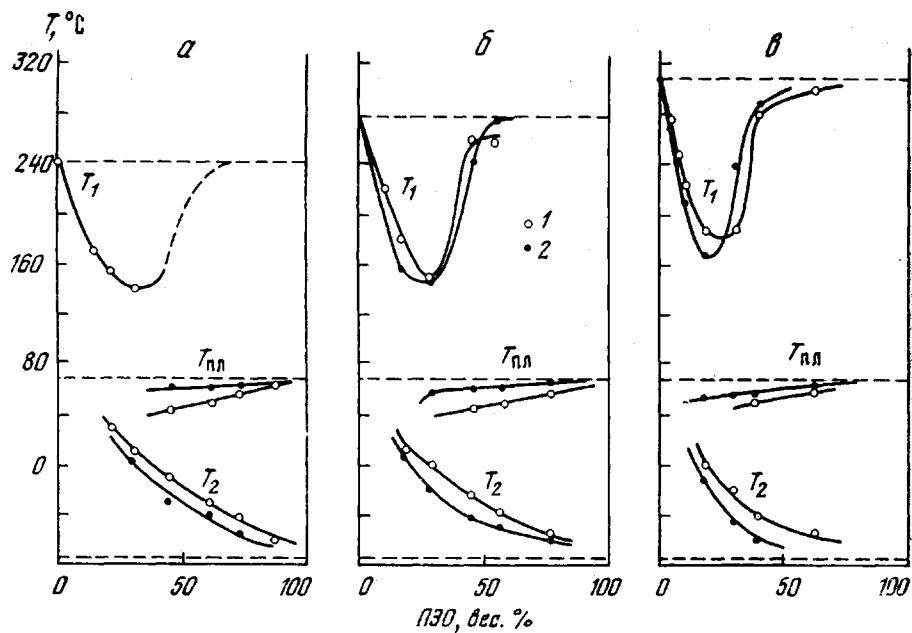


Рис. 2. Сравнительные диаграммы состояния блок-сополимеров и смесей;  $m=5$  (а), 10 (б), 20 (в); 1 – блок-сополимеры, 2 – смеси. Горизонтальными штриховыми линиями отмечены температуры стеклования ПАр и температуры стеклования и плавления ПЭО большой молекулярной массы

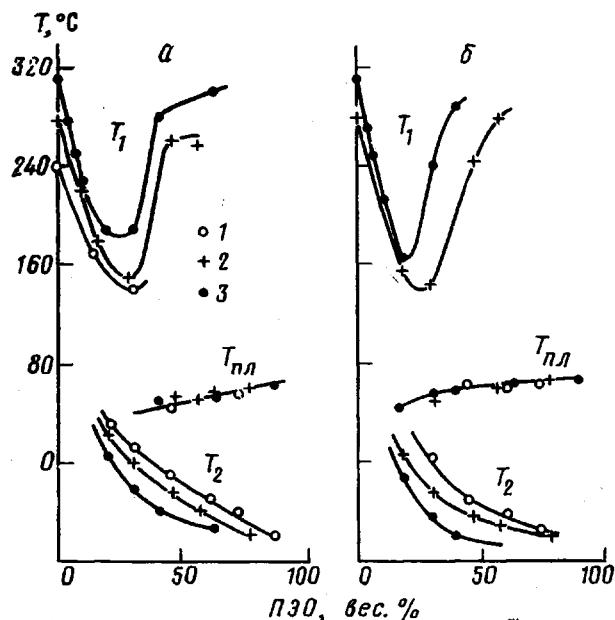


Рис. 3. Диаграммы состояния блок-сополимеров (а) и смесей (б);  $m=5$  (1), 10 (2) и 20 (3)

ные сферолиты. При уменьшении содержания ПЭО сферолиты сначала резко уменьшаются в размерах, а затем полностью исчезают и структура превращается в мелкозернистую. Аналогичный характер структурных изменений наблюдается и в рядах смесей, однако здесь границы структурных превращений сдвинуты в область меньшего содержания ПЭО.

Поскольку состав композиции при заданной длине ПАр-блока изменяется за счет изменения молекулярной массы ПЭО, приведенные диаграммы состояния сложным образом характеризуют зависимость температур переходов от молекулярной массы блоков. На рис. 4 приведена более наглядная зависимость температур переходов от длины блоков. Здесь же для сравнения представлены зависимости температур стеклования и плавления чистого ПЭО от молекулярной массы [7].

Видно, что зависимость  $T_{\text{пл}}$  от молекулярной массы ПЭО для смесей выражается единой для всех рядов кривой, которая практически совпадает с соответствующей зависимостью для чистого ПЭО. Для блок-сополимеров такая же обобщенная зависимость лежит несколько ниже, и это означает, что температура плавления ПЭО в блок-сополимерах зависит не только от молекулярной массы.

Температура стеклования  $T_2$  как в блок-сополимерах, так и в смесях зависит лишь от молекулярной массы ПЭО и практически не зависит от длины ПАр-блока. Заметные различия между  $T_2$  в блок-сополимерах и смесях наблюдаются при больших молекулярных массах ПЭО и по мере их уменьшения в значительной степени сглаживаются.

Изменение температуры стеклования  $T_1$  с молекулярной массой ПЭО во всех случаях имеет экстремальный характер. Положение минимума на указанной зависимости несколько смещается в область больших молекулярных масс при увеличении длины ПАр-блока. После минимума для всех рядов наблюдается резкое возрастание  $T_1$ .

Хотя понижение  $T_1$  с увеличением молекулярной массы ПЭО качественно подобно для всех трех рядов блок-сополимеров, тем не менее количественные различия между ними достаточно ощущимы. Наблюдаются также количественные различия для блок-сополимеров и смесей. Наиболее наглядно все эти различия проявляются на зависимостях величины понижения температуры стеклования ПАр-блоков от состава и от молекулярной массы ПЭО (рис. 5). При малых содержаниях ПЭО степень понижения температуры стеклования ПА при заданной молекулярной массе ПЭО уменьшается при переходе от ряда с  $m=5$  к ряду с  $m=20$ . Однако по мере увеличения молекулярной массы ПЭО эта зависимость исчезает. Понижение температуры стеклования в смесях несколько больше, чем в блок-сополимерах.

С целью сопоставления механических свойств блок-сополимеров и определения области инверсии фаз были сняты кривые одноосного растяжения для образцов, составы которых находятся в характерных областях диа-

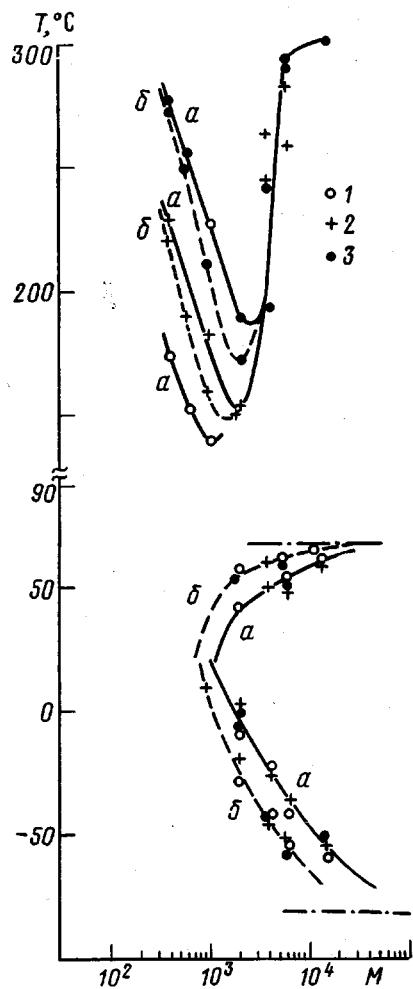


Рис. 4. Зависимость температур переходов от молекулярной массы ПЭО. а – блок-сополимеры, б – смеси;  $m=5$  (1), 10 (2) и 20 (3). Штрих-пунктирные линии соответствуют температурам плавления и стеклования ПЭО большой молекулярной массы

грамм состояния. Опыты проводили при температурах ниже и выше температуры плавления кристаллической фазы ПЭО. Результаты приведены в табл. 2\*.

При содержании ПЭО меньше 20% у всех образцов наблюдается высокая прочность, при комнатной температуре практически совпадающая с прочностью чистого ПА [8]. При содержании ПЭО больше 50% при температуре выше температуры плавления кристаллической фазы ПЭО наблюдается течение образцов. При комнатной температуре **большинство** образцов такого состава разрушаются хрупко.

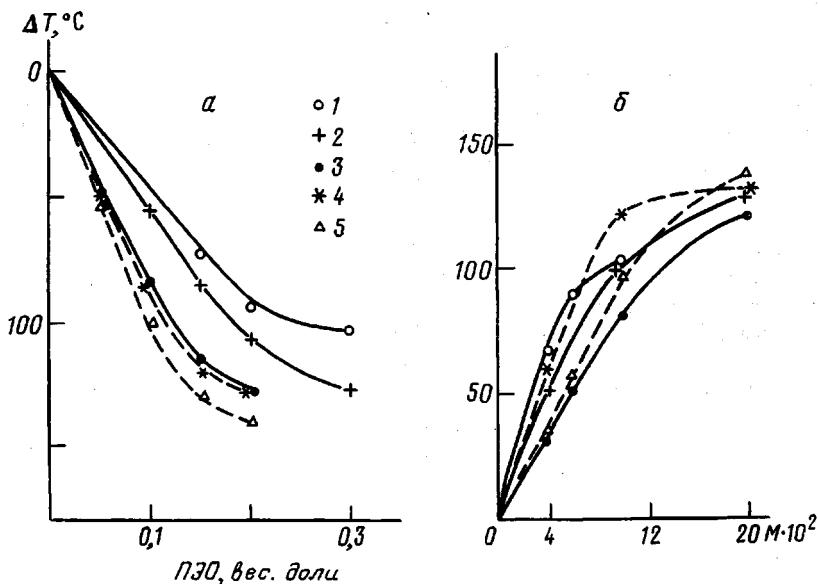


Рис. 5. Понижение температуры стеклования ПА ( $\Delta T = T_c - T_i$ ) в блок-сополимерах и смесях в зависимости от состава (a) и от молекулярной массы ПЭО (б):  
1—3 — блок-сополимеры ( $m=5$  (1), 10 (2) и 20 (3)); 4, 5 — смеси ( $m=10$  (4) и 20 (5))

Полученный экспериментальный материал показывает, что в зависимости от состава в исследованных системах наблюдается от одного до трех переходов — два стеклования и плавление. Температуры этих переходов отличаются от температур переходов исходных компонентов, зависят от состава, что свидетельствует о взаимном влиянии компонентов и их термодинамической совместимости.

Сильная зависимость температуры стеклования  $T_1$  от состава при содержании ПЭО меньше 15%, типичная для изменения температуры стеклования при пластификации стекол [9], позволяет заключить, что в указанной области составов исследованные системы являются однофазными растворами ПЭО в ПАр. Об этом свидетельствуют механические свойства, а также электронно-микроскопические наблюдения, при которых не обнаруживается никакой структурной гетерогенности в образцах указанных составов. Резкое замедление падения  $T_1$  при дальнейшем увеличении содержания ПЭО и появление еще одной температуры стеклования  $T_2$  указывает на начало аморфного микрофазового расслоения, качественно подобного тому, которое наблюдается при пластификации стеклообразных полимеров аморфными пластификаторами, ограничено совмещающимися с полимерами. Однако значения  $T_2$  свидетельствуют о том, что в данном случае характеризуемая этой температурой стеклования микрофаза не является чистым компонентом ПЭО, а представляет собой раствор ПАр в

\* Механические характеристики пленок блок-сополимеров с содержанием ПЭО 30–55% существенно зависят от условий их получения.

ПЭО. Таким образом, при достижении определенной концентрации ПЭО система начинает расслаиваться на две фазы, одна из которых обогащена ПАр, а другая — ПЭО. Следует особо подчеркнуть, что действительной причиной этого микрофазового расслоения является, по-видимому, увеличение молекулярной массы ПЭО, поскольку взаиморастворимость полимеров резко понижается при увеличении ММ [10]. Количественные различия в пластифицирующей способности ПЭО определенной молекулярной массы в системах с различными длинами блоков ПАр (рис. 5, б) обусловлены, по-видимому, изменением соотношения ММ компонентов.

Таблица 2  
Механические свойства блок-сополимеров

m	ПЭО, %	Разрывная прочность, кГ/см <sup>2</sup>		Разрывное удлинение, %	
		20°	86°	20°	86°
5	13,8	500	458	15–20	20–25
	19,4	510	460	15–20	20–25
	61,3	Хрупкое разрушение		Хрупкое разрушение	
	70,7	Течение »	Течение »	Течение »	Течение »
10	7,7	500	427	15–20	60–70
	17,2	480	410	30–35	100–120
	55,5	Хрупкое разрушение		Хрупкое разрушение	
20	17,7	475	438	15–20	20–25
	30,0	400	220	30–40	90–100
	61,7	Хрупкое разрушение		Хрупкое разрушение	
			Течение		Течение

Дальнейшее увеличение содержания ПЭО сопровождается выделением кристаллической фазы ПЭО, в результате чего система становится трехфазной. Калориметрические данные хорошо согласуются с электронно-микроскопическими наблюдениями. На рис. 6 приведены электронные микрофотографии образцов, в которых наблюдается начало кристаллического расслоения\*. По мере выделения кристаллической фазы состав аморфных фаз не остается неизменным, а непрерывно изменяется. Аморфная фаза, в которой преобладает ПАр, все больше обогащается им, а его содержание во второй аморфной фазе уменьшается. Конечным результатом этого процесса является выделение (при содержании ПЭО около 50%) чистой, если судить по величине  $T_g$ , фазы ПАр. Однако вторая аморфная фаза при этом все еще остается несколько отличной от аморфной фазы чистого ПЭО.

Следует отметить, что в полиблочных блок-сополимерах ПАр и полидиметилсилоксана, в которых полидиметилсилоксановый блок также способен кристаллизоваться и в которых наблюдаются подобные переходы, температура стеклования  $T_g$  практически не зависит от состава в области содержания полидиметилсилоксана от 30 до 90% и близка к температуре стеклования полидиметилсилоксана [11, 12]. Это сравнение свидетельствует о том, что полнота микрофазового разделения определяется средством полимеров, которое обычно характеризуется параметрами растворимости. Сравнение последних для полидиметилсилоксана ( $\delta=7,3$  (кал/см<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> [13]), ПЭО ( $\delta=8,1$  (кал/см<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> [14]) и ПАр ( $\delta=10,7$  (кал/см<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> [13]) свидетельствует о большем средстве ПЭО к ПА по сравнению с полидиметилсилоксаном, что и является причиной хорошего микрофазового разделения в силах и неполного разделения фаз в изученных в настоящей работе блок-сополимерах.

Существование однофазных растворов и недостаточно полное разделение фаз в блок-сополимерах и смесях ПАр и ПЭО осложняет анализ инверсии фаз, широко применяемый для блок-сополимеров и смесей с полным

\* Электронно-микроскопические наблюдения проведены З. Ф. Жариковой.

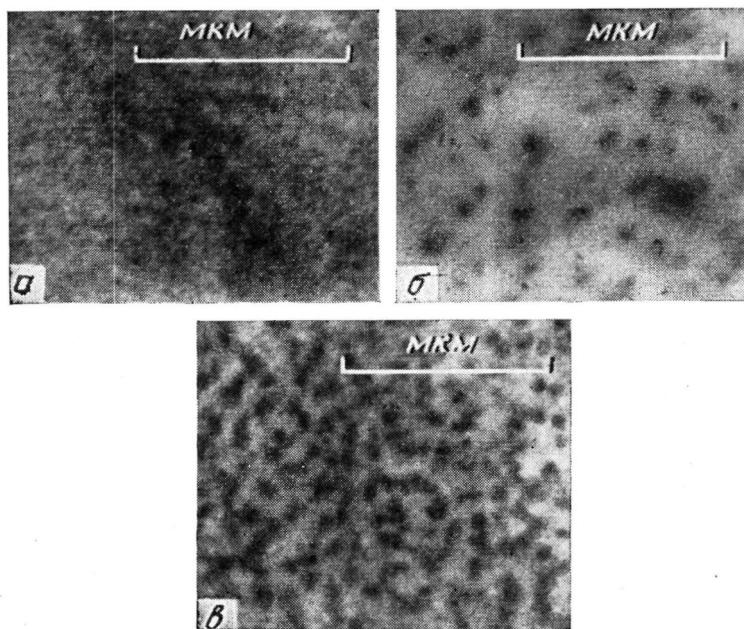


Рис. 6. Электронно-микроскопические фотографии пленок блок-сополимеров, полученных медленным испарением растворителя. 1 – 44,5% ПЭО ( $m=5$ ); 2 – 61,6% ПЭО ( $m=5$ ); 3 – 45,5% ПЭО ( $m=10$ ). Темные области – кристаллический ПЭО, светлые области – ПАр. До начала выделения кристаллической фазы ПЭО на фотографиях наблюдается однородное светлое поле, характерное для чистого ПАр

фазовым разделением [1–3]. Поскольку понятие «фаза» и «матрица» применимо лишь к гетерогенным системам, оценку инверсии фаз и анализ того, что является матрицей, а что фазой при данном составе, естественно, следует начинать лишь при появлении микрофазового расслоения. Исследованные системы становятся двухфазными при содержании ПЭО больше 15 %. При содержании ПЭО примерно до 50 %, судя по диаграммам состояния, механическим свойствам и результатам микроскопических наблюдений, матрицей является либо чистый, либо пластифицированный ПАр, а фазой – либо аморфный раствор ПАр в ПЭО (при содержании последнего меньше 30 %), либо частично кристаллический ПЭО (при содержании его от 30 до 50 %). При содержании ПЭО больше 55 % матрицей, по-видимому, становится частично кристаллический ПЭО, а ПАр является фазой. Об этом прежде всего свидетельствуют механические свойства указанных составов. Мы видим, что определить концентрацию, при которой происходит инверсия фаз, для исследованных систем значительно сложней, чем в случае блок-сополимеров и смесей с полным фазовым разделением и с гетерогенной структурой во всей области составов.

Таким образом, изменение взаимной растворимости компонентов при изменении соотношения между молекулярными массами приводит к сложной трансформации фазового состава в исследованных системах. На диаграммах состояния как блок-сополимеров, так и смесей можно выделить три характерные области. Область малых содержаний ПЭО характеризуется образованием однофазных растворов вследствие термодинамической совместимости компонентов. Затем наблюдается переход от однофазных растворов к двух- и трехфазным системам из-за ухудшения совместимости компонентов при увеличении молекулярной массы ПЭО. В области больших содержаний ПЭО (больше 50 %) имеет место сложное аморфно-криSTALLическое расслоение, когда одновременно существуют чистая кри-

сталическая фаза ПЭО, чистая стеклообразная фаза ПА и аморфная фаза, представляющая собой раствор ПАр в ПЭО.

Проведем теперь сравнительный анализ поведения блок-сополимеров и смесей. Как следует из изложенного выше, качественная картина фазового разделения в смесях и блок-сополимерах подобна и различия носят количественный характер. Их рассмотрение позволяет оценить влияние химического связывания концов блоков на процессы фазового разделения. Из рис. 4 видно, что в области однофазных систем зависимости температур стеклования  $T_1$  для смесей более резкие, чем для блок-сополимеров. После минимума эти различия практически исчезают. Таким образом, для  $T_1$  различия между смесями и блок-сополимерами наблюдаются в области однофазных систем, т. е. при малых молекулярных массах ПЭО. Наоборот, наибольшие различия между температурами стеклования  $T_2$  у смесей и блок-сополимеров наблюдаются при больших молекулярных массах ПЭО и по мере их уменьшения эти различия также уменьшаются. Однотипный характер зависимости  $T_2$  от состава для блок-сополимеров и смесей свидетельствует о том, что причиной повышения  $T_2$  с уменьшением молекулярной массы ПЭО в обоих случаях является возрастание термодинамической совместимости компонентов.

Нам представляется, что отмеченные различия в поведении  $T_1$  и  $T_2$  являются прямым следствием существования химических связей между блоками в блок-сополимерах и отсутствием таких связей в смесях. Действительно, в области однофазных систем, когда компоненты стремятся образовать гомогенный раствор, химическое связывание может создавать энтропийные ограничения для равномерного перемешивания разнородных звеньев. В смеси такие ограничения отсутствуют, и потому совместимость в них в этой области составов может быть выше. Этим можно объяснить более сильное падение  $T_1$  у смесей в области однофазных растворов. С другой стороны, если система находится в области составов, для которых наблюдается фазовое разделение, наличие химического связывания блоков в блок-сополимерах теперь уже является существенным энтропийным ограничением для микрофазового разделения [15, 16], и потому совместимость компонентов в блок-сополимерах должна быть выше, чем в смеси. Согласно теоретическим оценкам [16], этот эффект должен быть особенно сильно выражен в блок-сополимерах полиблочной структуры. Этим можно объяснить более резкую зависимость  $T_2$  у смесей полимеров в области двух- и трехфазных систем.

О большей совместимости компонентов в блок-сополимерах по сравнению со смесями при этих составах свидетельствует и характер кристаллизации и плавления кристаллической фазы ПЭО, образующейся в результате аморфно-кристаллического расслоения. Изменение температуры плавления смесей обусловлено лишь ее зависимостью от молекулярной массы ПЭО, поскольку значения  $T_{пл}$  смесей практически лежат на зависимости  $T_{пл}$  от молекулярной массы для чистого ПЭО. Для блок-сополимеров зависимость  $T_{пл}$  от ММ более сильная, что, несомненно, отражает влияние химического закрепления концов блоков ПЭО. Это влияние может заключаться в уменьшении размеров кристаллитов и в повышении их дефектности. Кроме того, в блок-сополимерах может измениться и значение молекулярной массы, при которой меняется характер кристаллизации ПЭО, т. е. происходит переход от кристаллизации с выпрямленными цепями к кристаллизации со складыванием цепей [7]. Следует отметить, что аналогичное различие в зависимости  $T_{пл}$  от состава наблюдается и для тройных блок-сополимеров ПС и ПЭО и их смесей [17, 18].

Еще более показательным здесь является существование различных для блок-сополимеров и смесей составов, начиная с которых кристаллизация вообще не наблюдается. Анализ показывает, что для блок-сополимеров такая критическая концентрация ПЭО составляет 30%. Это соответствует следующим критическим молекулярным массам ПЭО, равным 1·

$\cdot 10^3$ , ( $m=5$ ),  $2 \cdot 10^4$  ( $m=10$ ) и  $4 \cdot 10^3$  ( $m=20$ ). В смесях этот критический порог сдвигается в область содержания ПЭО 18–20%, в связи с чем все фракции ПЭО с молекулярной массой  $2 \cdot 10^3$  и выше в смесях кристаллизуются. Причиной такого различия в способности к кристаллизации ПЭО одной и той же молекулярной массы в блок-сополимерах и смесях может являться более резкое сужение в блок-сополимерах температурного интервала, доступного для кристаллизации. Как видно из рис. 3 и 4, зависимости  $T_{\text{пл}}$  и  $T_2$  от состава и молекулярной массы для блок-сополимеров пересекаются при более высоком содержании ПЭО, чем для смесей. Поэтому ПЭО с молекулярной массой  $1 \cdot 10^3$  в блок-сополимерах не может быть принципиально закристаллизован, поскольку он находится вне области, ограниченной зависимостями  $T_{\text{пл}}$  и  $T_2$ . Таким образом, резкое сближение  $T_{\text{пл}}$  и  $T_2$  при повышении молекулярной массы ПЭО создает существенные кинетические затруднения для выделения кристаллической фазы, причем для блок-сополимеров они более значительны.

Однако существует, вероятно, и другая причина появления критической концентрации ПЭО для кристаллизации блок-сополимеров. В силахах, в которых  $T_2$  не зависит от состава и в которых температурный интервал, доступный для кристаллизации, практически не изменяется, прекращение кристаллизации полидиметилсилоxанового блока при длине ПАр-блока  $m=20$  также наблюдается при его содержании в блок-сополимере, равном ~80% [11]. Существование критической концентрации кристаллизующегося блока замечено и для некоторых других блок-сополимеров [19].

Научно-исследовательский  
физико-химический институт им. Л. Я. Карпова  
Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
23 VI 1978

## ЛИТЕРАТУРА

1. Block Copolymers, ed. D. C. Allport, W. H. Janes, London, 1973.
2. Block and Graft Copolymers, ed. J. J. Burke, N. Y., 1973.
3. A. Noshay, J. E. McGrath, Block Copolymers, N. Y., 1977.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Неравновесная поликонденсация, «Наука», 1972, стр. 167.
5. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, Пласт. массы, 1965, № 7, 57.
6. Ю. К. Годовский, Теплофизические методы исследования полимеров, «Химия», 1976.
7. Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, Н. М. Гарбар, Высокомолек. соед., А15, 813, 1973.
8. А. А. Аскадский, Физико-химия полиарилатов, «Химия», 1968.
9. П. В. Козлов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 660, 1964.
10. В. Н. Кулезнев, В кн. Многокомпонентные полимерные системы, под ред. Р. Ф. Гольда, «Химия», 1974.
11. Ю. К. Годовский, И. И. Дубовик, В. С. Папков, П. М. Валецкий, С. Б. Долгоплоск, Г. Л. Слонимский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 232, 105, 1977.
12. П. И. Иванов, Е. И. Левин, С. Б. Долгоплоск, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Ю. В. Зеленев, Докл. АН СССР, 221, 872, 1975.
13. А. А. Таир, Физико-химия полимеров, «Химия», 1978.
14. Д. В. Ван Кревелен, Свойства и химическое строение полимеров, «Химия», 1976.
15. D. J. Meier, J. Polymer Sci., C 26, 81, 1969.
16. S. Krause, Block and Graft Copolymers, ed. J. J. Burke, N. Y., 1973, p. 143.
17. J. J. O'Malley, R. Crystall, P. Erhardt, Block Polymers, ed. S. L. Aggarwal, N. Y., 1970, p. 179.
18. J. Shimura, T. Hatakeyama, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 13, 653, 1975.
19. H. G. Zachmann, Angew. Makromolek. Chemie, 60/61, 249, 1977.

**THE COMPARATIVE STUDY OF PHASE SEPARATION  
IN BLOCK-COPOLYMERS AND MIXTURES OF POLYARYLATE  
AND POLYETHYLENE OXIDE**

*Godovsky Yu. K., Braude L. M., Shibanov Yu. D., Levin E. I.,  
Valetsky P. M., Vinogradova S. V., Korshak V. V.*

**Summary**

Using the method of scanning calorimetry to study the transitions in three series of polyblock block-copolymers of polyarylate and polyethylene oxide and in the mixtures of the same composition, the diagrams of state have been elaborated and the analysis of phase separation in these systems has been carried out. It has been found that depending on a composition the formation of single-phase solutions, liquid and amorphous-crystalline separation is observed both in block-copolymers and mixtures. The comparative analysis of differences in the behavior of block-copolymers and mixtures has been carried out and it has been shown that chemical connection of blocks in block-copolymers leads to the decrease of microphase separation when such a separation is observed, or to the decrease of compatibility in the region of single-phase solutions. The existence of critical compositions has been found, starting from which the crystalline phase of polyethylene oxide is separated. In block-copolymers such a critical concentration consists of 30%, and in mixtures — approximately 20%.

---