

УДК 541.64:539.2:543.422.23

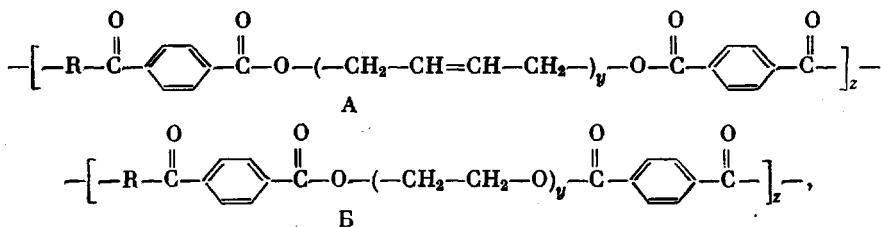
**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ
И СТРУКТУРЫ ПОЛИСУЛЬФОН-ПОЛИБУТАДИЕНОВЫХ
И ПОЛИСУЛЬФОН-ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДНЫХ
БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ЯМР**

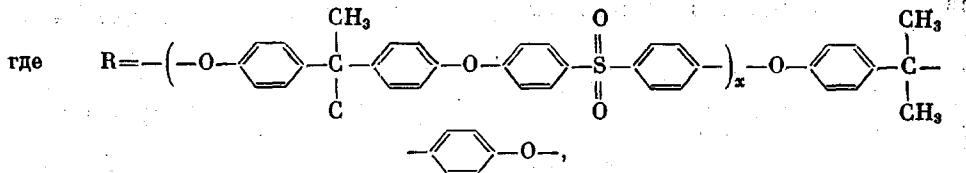
**Пестрляев Е. М., Сторожук И. П., Филиппенкова М. В.,
Аксенов А. И., Роговина Л. З., Маклаков А. И.**

Исследование с помощью импульсного метода ЯМР в интервале 173–463 К молекулярной подвижности в полиблочных регулярно чередующихся блок-сополимерах установлено, что микросегрегация фаз в полисульфон-полибутадиеновых блок-сополимерах весьма незначительно зависит от их состава вследствие несовместимости олигобутадиеновой и олигосульфоновой компонент. Определенные с помощью ЯМР температуры стеклования и молекулярные подвижности гибких и жестких блоков этих сополимеров совпадают с температурами стеклования и подвижностью исходных олигомеров, однако при высоких температурах подвижность олигобутадиенового блока сильно уменьшается по сравнению с подвижностью исходного олигомера. Из-за частичной совместимости олигоэтиленоксидной и олигосульфоновой компонент в полисульфон-полиэтиленоксидных блок-сополимерах температуры стеклования, микросегрегация фаз и подвижность гибких и жестких блоков сильно зависят от состава этих сополимеров.

Исследование молекулярной подвижности гомополимеров при введении участков их цепей в состав блок-сополимеров представляет определенный интерес. Особенно информативным для подобных исследований является импульсный метод ЯМР. Такие исследования проводились ранее для двух- и трехблочных термоэластопластов (в основном бутадиен-стирольных) [1–3], в то время как исследования молекулярной подвижности в полиблочных сополимерах только начаты [4].

Цель данной работы — исследование с помощью импульсного метода ЯМР молекулярной подвижности в полиблочных полисульфон-полибутадиеновых блок-сополимерах (структура А), состоящих из регулярно чередующихся аморфных гибких и жестких блоков и представляющих практический интерес в качестве термоэластопластов [5]. Для сравнения были также изучены полисульфон-полиэтиленоксидные сополимеры (структура Б), гибкие блоки которых способны к кристаллизации. Указанные блок-сополимеры имеют следующее строение:





$z=8-15$, а x и y меняются в соответствии со среднечисленными молекулярными массами регулярно чередующихся жестких олигосульфоновых и гибких олигобутадиеновых и олигоэтиленоксидных блоков. Соотношение жесткого и гибкого компонентов в блок-сополимерах характеризуется содержанием олигосульфоновых блоков, изменяющимся в интервале от 11 до 92 вес. % (таблица).

Состав блок-сополимеров

Блок-сополимер *	Жесткий блок		Гибкий блок	
	x	M	y	M
A-45	3	1500	37	2000
A-55	5	2400	37	2000
A-70	10	4650	37	2000
A-82	20	9000	37	2000
A-54	10	4650	74	4000
A-29	10	4650	210	11 400
Б-11	10	4650	909	40 000
Б-25	10	4650	340	15 000
Б-45	10	4650	136	6000
Б-62	10	4650	68	3000
Б-83	10	4650	23	1000
Б-92	10	4650	9	400

* Цифра показывает содержание в блок-сополимере олигосульфоновых блоков в вес. %.

Все образцы блок-сополимеров получали высаживанием сополимеров метанолом из реакционных растворов в 1,2-дихлорэтане, затем промывали спиртом и сушили под вакуумом (<133 Па) при 353 К в течение 20 ч.

Времена спин-спиновой релаксации T_2 измеряли по спаду свободной индукции или методом Хана [6]. Эксперименты проводили на лабораторном релаксометре ЯМР с рабочей частотой 16,5 МГц на протонах [7].

Полисульфон-полибутадиеновые блок-сополимеры. Отнесение компонент спин-спиновой релаксации в полисульфон-полибутадиеновых блок-сополимерах. Обозначим температуру проявления внутримолекулярной конформационной подвижности цепи по спин-спиновой релаксации через T_c . Она определяется в точке резкого подъема температурной зависимости T_2 (рис. 1, *a*, кривые *I*, *I'*) и является некоторой эффективной температурой стеклования на частоте $\sim 10^4$ Гц. Спад поперечной намагниченности в блок-сополимерах структуры А выше T_c гибких олигобутадиеновых блоков описывается суммой экспонент лоренцевой и гауссовой формы

$$P(t) = \left[\sum_i P_i \exp \left(\frac{t}{T_{2i}} \right) \right] + P_b \exp \left(-\frac{\pi t^2}{4T_{2b}^2} \right), \quad (1)$$

где $P(t)$ — амплитуда сигнала в момент времени t ; T_{2i} — большие времена релаксации, отвечающие фазе с развитой молекулярной подвижностью; T_{2b} — малое время релаксации, отвечающее жесткой фазе. P_i и P_b — соответствующие населенности этих фаз, удовлетворяющие условию нормирования

ки $\sum P_i + P_s = 1$. Во всех исходных олигобутадиенах вследствие их полидисперсности поперечная релаксация описывалась суммой экспонент лоренцевой формы. Поэтому логично было предположить, что первый член уравнения (1) отвечает за поперечную релаксацию олигобутадиеновых блоков, и ввести вместо этой суммы одно эффективное время релаксации

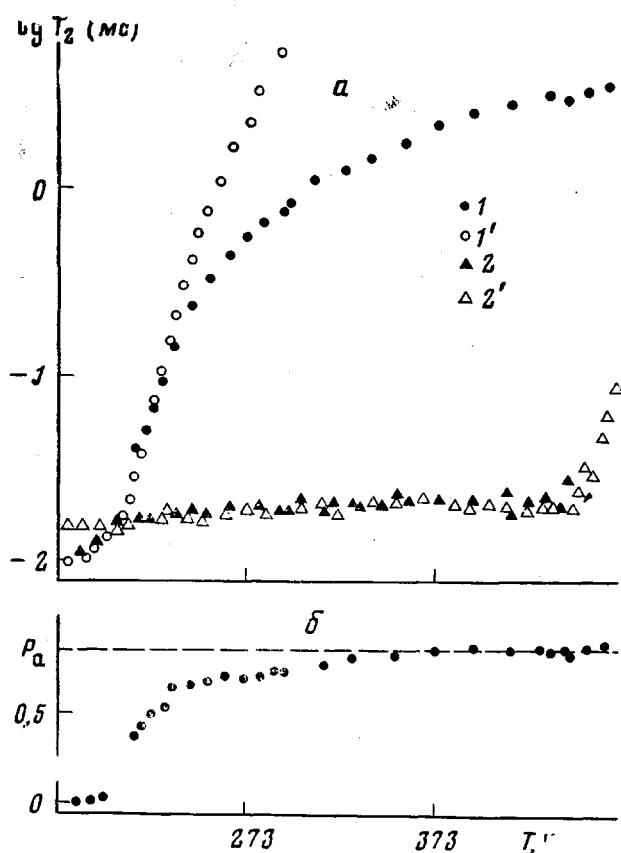


Рис. 1. Температурные зависимости времен спин-спиновой релаксации (а) и населенности подвижной компоненты (б) для полисульфон-полибутадиенового блок-сополимера А-29: а: 1 — T_{2a} , 2 — T_2 блок-сополимер; 1' — T_2 олигобутадиена с $M=11\,400$; 2' — T_2 олигосульфона с $M=4650$; б: штриховая линия — расчетное содержание олигобутадиеновых блоков в А-29

T_{2a} и одну эффективную населенность P_a , которые удовлетворяют условиям

$$P_a = \sum_i P_i, \quad (2)$$

$$1/T_{2a} = \sum_i (P_i/T_{2i}) \quad (3)$$

и характеризуют подвижную фазу, тем более что из-за близости всех значений T_{2i} невозможно было определить ни их количество, ни их величины. Справедливость разделения спада поперечной намагниченности в полисульфон-полибутадиеновых блок-сополимерах лишь на две компонен-

ты подтверждается сравнением температурных зависимостей T_{2a} (рис. 1, а; кривая 1) и T_{2b} (рис. 1, кривая 2) с кривыми T_2 исходных олигобутадиенов (рис. 1, а, кривая 1') и олигосульфонов (рис. 1, а, кривая 2'). Из этого сравнения следует, что T_{2a} описывает подвижность микрофазы, обогащенной олигобутадиеном, а T_{2b} — олигосульфоном в блок-сополимерах структуры А. Ниже 213 К подвижности олигосульфоновой и олигобутадиеновой микрофаз становятся неразличимы и наблюдается одно средневзвешенное время релаксации исходных олигомеров, описываемое спадом свободной индукции гауссовой формы. На рис. 1 приведены результаты лишь для одного из исследованных полисульфон-полибутадиеновых блок-сополимеров, поскольку для пяти остальных сополимеров структуры А, указанных в таблице, наблюдаются такие же качественные закономерности температурных зависимостей T_{2a} , T_{2b} и P_a .

Подвижная фаза в полисульфон-полибутадиеновых блок-сополимерах. Наличие двух времен релаксации T_{2a} и T_{2b} , близких при некоторых температурах к временам релаксации исходных олигомеров (рис. 1), свидетельствует, очевидно, о микрорасслоении в блок-сополимерах структуры А, обусловленном несовместимостью олигосульфоновых и олигобутадиеновых блоков. T_c олигобутадиеновой микрофазы, которая регистрируется по резкому подъему температурной зависимости T_{2a} (рис. 1, а, кривая 1), практически совпадает с T_c исходного олигобутадиена (рис. 1, а, кривая 1'). Но такое совпадение справедливо не для всех олигобутадиеновых блоков, поскольку вблизи T_c населенность подвижной фазы (рис. 1, б), значительно меньше расчетного содержания гибких блоков в сополимере (рис. 1, штриховая линия). Это означает, что по сравнению с исходным олигобутадиеном не меняется внутримолекулярная подвижность лишь части олигобутадиеновых блоков, введенных в цепь блок-сополимера. Вероятно, такие блоки образуют чистую олигобутадиеновую фазу. Рассмотрим изменение подвижности этой микрофазы, которая характеризуется временем релаксации T_{2a} , с увеличением температуры, не обращая пока внимания на изменение ее населенности.

Как известно [8], вблизи T_c спин-спиновая релаксация эластомеров определяется мелкомасштабной конформационной подвижностью, а при более высоких температурах — вращением макромолекулы как целого, частота которого сильно зависит от молекулярной массы цепи. Значение T_2 исходного олигобутадиена (рис. 1, а, кривая 1') быстро растет с увеличением температуры, поскольку в олигомере вследствие его малой молекулярной массы вращение цепей как целого происходит с достаточно высокой частотой, непрерывно увеличивающейся при повышении температуры. В исследуемых блок-сополимерах олигобутадиеновые блоки химически связаны с жесткими олигосульфоновыми блоками, которые ниже ~ 446 К образуют стеклообразную микрофазу. Поэтому вращение олигобутадиенового блока как целого должно отсутствовать, а внутримолекулярное движение не усредняет до нуля диполь-дипольные взаимодействия [9]. Это должно вести к появлению плато на температурной зависимости T_{2a} [9], что и наблюдается экспериментально (рис. 1, а, кривая 1). Значение T_{2a} в области плато определяется величиной второго момента диполь-дипольного взаимодействия цепи $\langle \Delta\omega^2 \rangle$ и ее длиной между точками закрепления, которая, очевидно, пропорциональна молекулярной массе M олигобутадиенового блока

$$T_{2a} = kM\langle \Delta\omega^2 \rangle^{-1/2} \quad (4)$$

Коэффициент пропорциональности k определяется кинетической гибкостью цепи и степенью ее свернутости [9], т. е. практически является константой гомологического ряда, как и $\langle \Delta\omega^2 \rangle$. На рис. 2 приведена зависимость T_{2a} в области плато от молекулярной массы олигобутадиеновых блоков в блок-сополимерах структуры А. Как видно, она хорошо аппроксимируется прямой. На основании этого можно сделать вывод, что

сегрегированные олигобутадиеновые блоки имеют, по-видимому, не зависящую от их молекулярной массы степень свернутости, не отличающуюся от исходных олигобутадиенов мелкомасштабную конформационную подвижность и полностью лишены трансляционной и вращательной подвижности как целого.

Промежуточная фаза в полисульфон-полибутадиеновых блок-сополимерах. Из рис. 2 видно, что олигобутадиено-ным блокам с $M=2000$, связанным в макромолекуле с олигосульфоновыми

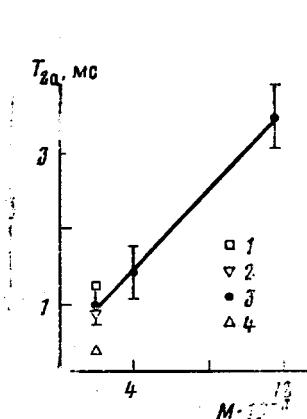


Рис. 2

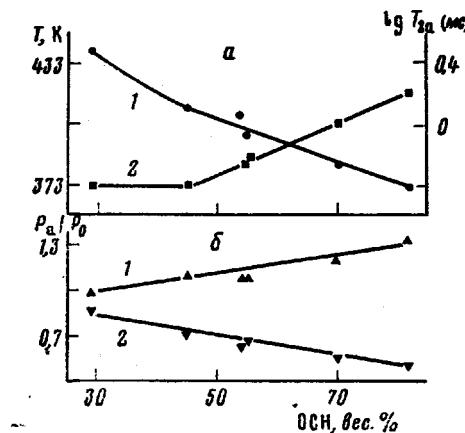


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость времен спин-спиновой релаксации олигобутадиеновой микрофазы в полисульфон-полибутадиеновых блок-сополимерах при 453 К от молекулярной массы олигобутадиеновых блоков при молекулярной массе олигосульфоновых блоков 1550 (1), 2400 (2), 4650 (3) и 9000 (4)

Рис. 3. Зависимость времен спин-спиновой релаксации подвижной микрофазы в полисульфон-полибутадиеновых блок-сополимерах при 453 К (1) и температуры, при которой населенность этой микрофазы достигает расчетной величины P_0 (2) (а), а также населенности подвижной микрофазы по отношению к расчетному ее значению P_0 при 453 К (1) и при T_n (2) (б) от содержания олигосульфоновых блоков ОСН в блок-сополимере

блоками различной молекулярной массы, соответствует набор значений T_{2a} . При этом T_{2a} монотонно убывает по мере увеличения содержания олигосульфоновых блоков в сополимере (рис. 3, а, кривая 1). Одновременно с убыванием T_{2a} увеличивается температура, при которой населенность подвижной фазы достигает расчетного содержания олигобутадиена в блок-сополимере (рис. 3, а, кривая 2). Эти два эффекта, по нашему мнению, являются следствием ухудшения микрофазового расслоения в полисульфон-полибутадиеновых блок-сополимерах с увеличением содержания олигосульфона. Ухудшение микрофазового расслоения выражается в росте содержания подвижной фазы по сравнению с расчетным содержанием олигобутадиена в области высоких температур (рис. 3, б, кривая 1) и в уменьшении ее содержания при низких температурах (рис. 3, б, кривая 2) в точке перегиба T_n температурной зависимости P_a (рис. 1, б). Очевидно, такая ситуация может возникнуть лишь при наличии кроме олигобутадиеновой и олигосульфоновой микрофаз их смеси (причем очень неоднородной по составу), образующейся в результате существования диффузной поверхности раздела между указанными микрофазами. Неоднородность смеси гибких и жестких блоков по составу следует из непрерывного плавного увеличения P_a с возрастанием температуры (рис. 1, б). Если в интервале температур от T_c гибких олигобутадиеновых блоков до T_n резкое увеличение P_a можно отнести за счет перехода в подвижное состояние олигобутадиеновых блоков в составе обогащенной олигобутадиеновой

микрофазы, то плавное увеличение P_a выше T_n обусловлено, очевидно, переходом в подвижное состояние смеси гибких и жестких блоков. Таким образом, в полисульфон-полибутиденовых блок-сополимерах существует набор температур стеклования, заполняющих почти весь интервал между T_c исходных олигомеров. Смешанную микрофазу невозможно охарактеризовать отдельным временем релаксации, однако можно оценить ее содержание, поскольку она дает вклад в величины P_a и T_{2a} , определяемые по формулам (2) и (3) соответственно. Очевидно, это содержание равно приращению P_a в интервале температур от T_n до T_c олигосульфоновой фазы, т. е. разности населенностей, задаваемых кривыми 1 и 2, представленными на рис. 3, б. Как видно, с увеличением содержания олигобутадиеновых блоков в сополимере эта разность растет, т. е. все большая часть олигобутадиеновых блоков входит в промежуточную микрофазу. Абсолютное же содержание смесевой микрофазы при изменении содержания олигосульфоновых блоков почти не меняется и колеблется в пределах 12—22 вес. %.

Жесткая фаза в полисульфон-полибутиденовых блок-сополимерах. Микрофаза, для которой температурная зависимость T_{2a} и T_c (рис. 1, а, кривая 2) совпадают с температурной зависимостью T_2 (рис. 1, а, кривая 2') и T_c исходного олигосульфона, является, очевидно, чистой олигосульфоновой микрофазой, образованной частью олигосульфоновых блоков.

Ниже T_c олигосульфона на величину T_{2a} оказывает влияние промежуточная микрофаза. Но поскольку это не приводит к существенному различию T_{2a} и T_2 олигосульфона (рис. 1, а, кривые 2 и 2'), следует предположить, что промежуточная микрофаза образована в основном олигосульфоновыми блоками, пластифицированными олигобутадиеновыми блоками. В противном случае T_{2a} было бы меньше T_2 олигосульфона, так как T_2 стеклообразной олигобутадиеновой микрофазы существенно меньше T_2 олигосульфона, что видно из рис. 1, а (кривая 1' ниже T_c олигобутадиена). Получается, что подвижность сегрегированных олигосульфоновых блоков, имеющих контакт с олигобутадиеновыми блоками лишь на концах, не меняется по сравнению с исходным олигосульфоном при температуре ниже его T_c . Этот вывод, в свою очередь, заставляет предполагать, что в промежуточной микрофазе, T_c гибких блоков которой намного выше T_c исходного олигобутадиена, а T_c жестких намного ниже T_c исходного олигосульфона, осуществляется контакт гибких и жестких блоков на большей части их длин. Только такой контакт обеспечивает столь сильное изменение T_c , невозможное за счет химических связей концов гибких и жестких блоков.

Полисульфон-полиэтиленоксидные блок-сополимеры. Отнесение компонент спин-спиновой релаксации в полисульфон-полиэтиленоксидных блок-сополимерах. Полисульфон-полиэтиленоксидные блок-сополимеры отличаются от полисульфон-полибутиденовых блок-сополимеров тем, что олигоетиленоксидные блоки частично совместимы с олигосульфоновыми и способны кристаллизоваться при концентрации их в блок-сополимере выше некоторого критического значения [10]. Как видно из рис. 4 и 5, кристаллизация олигоетиленоксидных блоков сильно меняет картину молекулярной подвижности в блок-сополимерах структуры Б. На этих рисунках приведены температурные зависимости времен релаксации T_{2a} и T_{2b} (рис. 4, а) и населенности подвижной фазы блок-сополимера Б-25 (рис. 4, б), в котором часть олигоетиленоксидных блоков закристаллизована, и полностью аморфного сополимера Б-62 (рис. 5). Аналогично полисульфон-полибутиденовым блок-сополимерам ниже T_c гибких олигоетиленоксидных блоков спин-спиновая релаксация сополимера описывается средневзвешенным временем релаксации исходных компонентов (рис. 4 и 5, кривые 2). Выше 253К спад свободной индукции описывается суммой лоренцевой и гауссовой компонент с временами

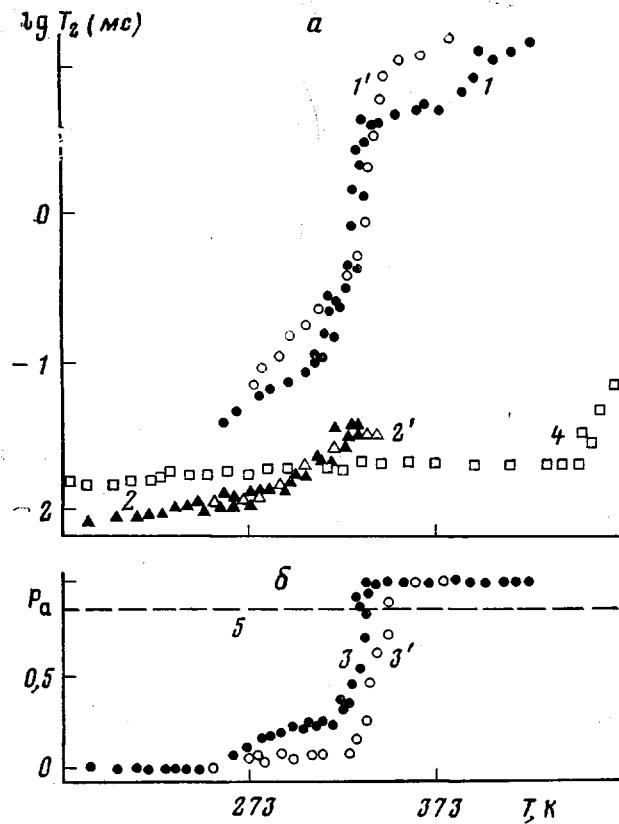


Рис. 4. Температурные зависимости времен спин-спиновой релаксации (а) и протонной населенности (б) для блок-сополимера Б-25 и олигомеров: а: 1 – T_{2a} ; 2 – T_{2b} ; 1', 2' – T_2 соответственно аморфной и кристаллической частей олигоэтиленоксида с $M=15\ 000$; 4 – T_2 олигосульфона с $M=4650$; б: 3 – подвижная фаза Б-25; 3' – аморфная олигоэтиленоксидная фаза Б-25; 5 – олигоэтиленоксидные блоки в Б-25

релаксации T_{2a} (рис. 4 и 5, кривые 1) и T_{2b} (рис. 4 и 5, кривые 2) соответственно. Время T_{2a} , очевидно, отвечает за подвижную аморфную фазу в полисульфон-полиэтиленоксидных блок-сополимерах. Время T_{2b} в аморфных блок-сополимерах Б-62, Б-83 и Б-92 описывает подвижность застеклованных блоков. В кристаллизующихся блок-сополимерах Б-11, Б-25 и Б-45, первым признаком кристаллическости которых служит совпадение T_{2b} в интервале 253–323К с температурной зависимостью времени релаксации исходного олигоэтиленоксида (рис. 4, а, кривая 2'), время T_{2b} , вероятно, отвечает как за кристаллическую, так и за стеклообразную микрофазу, что и попытаемся обосновать на примере сополимера Б-25.

Частино-кристаллический блок-сополимер Б-25. В этом сополимере населенность подвижной фазы (рис. 4, б, кривая 3) непрерывно увеличивается в интервале 253–323К за счет жесткой фазы, в то время как в исходном олигоэтиленоксиде населенность аморфной фазы (рис. 4, б, кривая 3') остается постоянной вплоть до температуры начала плавления кристаллитов. Поскольку кристаллиты олигоэтиленоксида плавятся в узком температурном интервале выше 323К (рис. 4, б, кривые 3 и 3'), уменьшение населенности жесткой фазы при низких температурах происходит за счет стеклообразных аморфных блоков, дающих вклад в T_{2b} , но переходящих с повышением температуры в подвижное

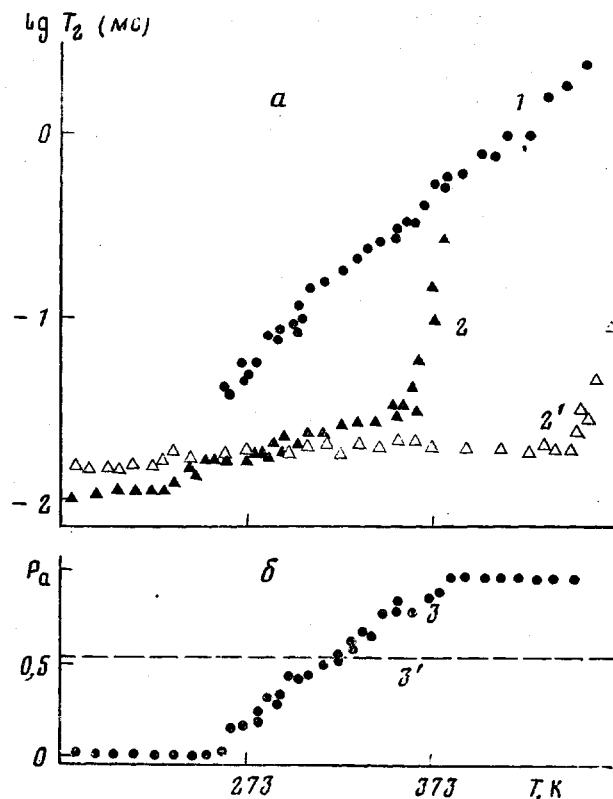


Рис. 5. Температурные зависимости времен спин-спиновой релаксации (а) и протонной населенности (б) для блок-сополимера Б-62 и олигосульфона: а: 1 – T_{2a} ; 2 – T_{2b} ; 2' – T_2 олигосульфона с $M=4650$; б: 3 – подвижная фаза Б-62; 3' – расчетная протонная населенность олигоэтиленоксидных блоков в Б-62

состояние. «Растянутость» этого перехода по температурной шкале, как и в полисульфон-полибутиадиеновых блок-сополимерах, свидетельствует, вероятно, о том, что аморфная фаза сополимера Б-25 представляет собой неоднородную смесь олигосульфоновых и той части олигоэтиленоксидных блоков, которые не вошли в кристаллиты.

Плавление кристаллической олигоэтиленоксидной фазы Б-25 характеризуется резким увеличением населенности подвижной фазы до 1 (рис. 4, б; кривая 3) и резким увеличением T_{2a} (рис. 4, а; кривая 1), что характерно также для чистого олигоэтиленоксида в этой же области температур (323–343К) и указывает на существенную кристалличность олигоэтиленоксидной фазы сополимера Б-25. Поэтому можно ожидать, что подвижность в аморфной фазе исходного олигоэтиленоксида и в Б-25 сильно ограничена кристаллитами, которые являются своеобразными узлами физической сетки, препятствующими вращательному движению цепей в аморфной фазе как целого. Разрушение сетки при плавлении кристаллитов ведет к появлению такой степени свободы и к резкому увеличению T_{2a} до значения, соответствующего подвижности свободной цепи данной молекулярной массы в расплаве.

Ам о р ф н ы й блок-сополимер Б-62. Температурные зависимости T_{2a} и T_{2b} для блок-сополимера Б-62 резко отличаются от температурных зависимостей T_2 исходных олигомеров (рис. 5, а, кривая 2'), но подвижная фаза в нем появляется, как и в олигоэтиленоксиде, при 253К. При этой температуре $P_a=0$ (рис. 5, б, кривая 3'). При дальнейшем повышении

шении температуры время спин-спиновой релаксации T_{2a} (рис. 5, а, кривая 1), отвечающее за подвижную фазу, почти линейно возрастает, не претерпевая никаких резких изломов, обычно сопровождающих фазовые и релаксационные переходы. Поскольку населенность подвижной фазы (рис. 5, б, кривая 3) также линейно растет с температурой от 0 до 1 в интервале от 153 до 383К, приходится предполагать, что T_{2a} отвечает за гетерогенную смесь гибких и жестких блоков, обладающих широким набором T_c . При 363—383К наблюдается резкий подъем кривой температурной зависимости T_{2a} (рис. 5, а, кривая 2), свидетельствующий о переходе оставшегося небольшого количества застеклованных олигосульфоновых блоков в подвижное состояние. Поскольку T_c исходного олигосульфона ~446К (рис. 5, а, кривая 2'), переход всех олигосульфоновых блоков в подвижное состояние ниже 383К свидетельствует о сильной их пластифи-

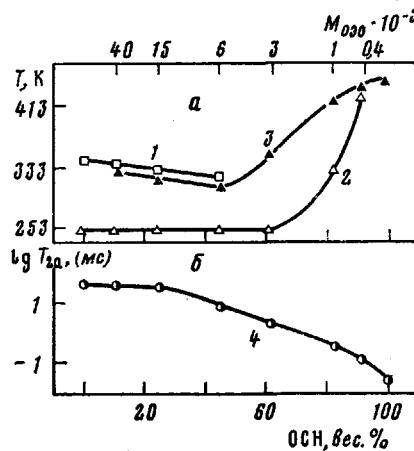


Рис. 6. Зависимости температур плавления кристаллической олиготиленоксидной микрофазы (1), T_c аморфных обогащенных олиготиленоксидными (2) и олигосульфоновыми блоками (3) микрофаз (а), а также времени спин-спиновой релаксации для полисульфон-полиэтиленоксидных блок-сополимеров при 453 К (4) (б) от содержания в них олигосульфоновых блоков

кации олиготиленоксидными блоками, поскольку введение гибких блоков между жесткими, очевидно, приведет к увеличению подвижности последних [11].

Концентрационные зависимости фазового состава полисульфон-полиэтиленоксидных блок-сополимеров. Кривые 2 и 3, представленные на рис. 6, показывают изменение T_c обогащенных олиготиленоксидом и олигосульфоном микрофаз от содержания в блок-сополимере олигосульфоновых блоков. Слияние этих кривых при содержании олигосульфона ~92 вес. % свидетельствует о том, что выше этой концентрации в блок-сополимере существует одна аморфная фаза с T_c , стремящейся к T_c чистого олигосульфона. При уменьшении концентрации олигосульфоновых блоков ниже 90 вес. % олиготиленоксидные блоки образуют вторую (аморфную, обогащенную олиготиленоксидом) микрофазу, T_c которой быстро понижается с уменьшением содержания олигосульфона и уже при ~60 вес. % олигосульфона достигает T_c чистого олиготиленоксида (рис. 6, а, кривая 2). Температура стеклования обогащенной олигосульфоном микрофазы (рис. 6, а, кривая 3) также понижается с уменьшением содержания олигосульфона, но не стремится к T_c олиготиленоксида, как следовало бы ожидать. Это обусловлено тем, что при содержании олигосульфона ниже ~60 вес. % часть олиготиленоксидных блоков кристаллизуется, образуя третью микрофазу. В связи с этим пластификация олигосульфоновых блоков осуществляется меньшим количеством олиготиленоксидных блоков, и T_c обогащенной олигосульфоном микрофазы перестает понижаться, а даже несколько повышается. Температура плавления кристаллической микрофазы блок-сополимеров структуры Б (рис. 6, а, кривая 1) немного понижается при увеличении

содержания олигосульфона, что связано в основном с уменьшением молекулярной массы кристаллизующихся олигоэтиленоксидных блоков.

Подвижность макромолекул полисульфон-полиэтиленоксидных блок-сополимеров в расплаве, характеризуемая временем релаксации T_{2a} (рис.6, б, кривая 4), также сильно зависит от их состава. При переходе от чистого олигоэтиленоксида к чистому олигосульфону T_{2a} падает в $\sim 10^3$ раз.

Особенности молекулярной подвижности в полисульфон-полибутадиеновых и полисульфон-полиэтиленоксидных блок-сополимерах. Особенности молекулярной подвижности гибких и жестких блоков в исследованных блок-сополимерах, как это следует из вышеприведенных результатов, связаны со степенью их сегрегации, которая определяет и фазовый состав блок-сополимеров. Хорошее микрорасслоение в полисульфон-полибутадиеновых блок-сополимерах создает обогащенные олигобутадиеном и олигосульфоном микрофазы, T_c которых равны T_c исходных олигомеров при любом составе сополимеров. Однако характер вращательного движения олигобутадиеновых блоков меняется по сравнению с движением в расплаве исходного олигомера: исчезает вращение олигобутадиенового участка цепи как целого. Диффузная граница раздела между этими двумя основными фазами в полисульфон-полибутадиеновых блок-сополимерах образует смешанную неоднородную микрофазу, абсолютное содержание которой и набор T_c практически не меняются при изменении состава сополимера.

Частичная совместимость олигоэтиленоксидных и олигосульфоновых блоков в полисульфон-полиэтиленоксидных сополимерах приводит к существованию двух неоднородных, обогащенных олигоэтиленоксидом или олигосульфоном микрофаз, T_c которых зависит от соотношения компонентов в блок-сополимере. При содержании олигоэтиленоксидных блоков выше ~ 40 вес. % часть их кристаллизуется, образуя третью микрофазу. Поскольку исходный олигоэтиленоксид также кристаллизуется, это создает практически такие же условия движения цепей аморфной фазы в кристаллизующихся блок-сополимерах: ниже температуры плавления кристаллитов отсутствует трансляционная и вращательная подвижность олигоэтиленоксидных блоков как целого, появляющаяся после процесса плавления кристаллитов, температура которого лежит выше T_c олигосульфоновых блоков, пластифицированных гибкими олигоэтиленоксидными блоками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wardell G. E., McBrierty V. J., Douglass D. C. Application of NMR to the Study of Molecular Motion in SBS Copolymers.—J. Appl. Phys., 1974, v. 45, № 8, p. 3441.
2. Wardell G. E., Douglass D. C., McBrierty V. J. Pulsed NMR of SBS' «macroscopic single crystall».—Polymer, 1976, v. 17, № 1, p. 41.
3. Healy F., Begum A. ^{13}C nuclear Magnetic Spin-Lattice Relaxation in a Styren / butadiene / styrene Triblock Copolymer in Solution.—Makromolek. Chem., 1977, v. 178, № 4, p. 1205.
4. Иванов П. И., Левин Е. И., Долгоплоск С. Б., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Коршак В. В., Зеленев Ю. В. Изучение процессов молекулярной подвижности в арилатсилоксановых блок-сополимерах.—Докл. АН СССР, 1975, т. 221, № 4, с. 872.
5. Валецкий П. М., Сторожук И. П. Блок-сополимеры поликонденсационного типа.—Успехи химии, 1979, т. 48, № 1, с. 75.
6. Farrap T., Беккер Э. Импульсная и фурье-спектроскопия ЯМР. М.: Мир, 1974, с. 46.
7. Скирба В. Д., Стежко А. Г., Азанчеев Н. М., Пименов Г. Г., Маклаков А. И. Импульсный ЯМР-спектрометр.—ВИНТИ, Деп. № 3966-77, 1977.
8. Folland R., Charlesby A. Pulsed NMR of Cis-Polyisoprene: 1-Sensitivity of T_2 to Long Range Chain Motion.—Polymer, 1979, v. 20, № 2, p. 207.
9. Готлиб Ю. Я., Лишиц М. И., Шевелев В. А., Лишанский И. С., Баланина И. В. Влияние сетки химических спирок на спин-спиновую релаксацию в спиральных наbuahших полимерных системах.—Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2299.

10. Годовский Ю. К., Брауде Л. М., Шибанов Ю. Д., Левин Е. И., Валецкий П. М.,
Виноградова С. В., Коршак В. В. Сравнительное исследование фазового разделения
в блок-сополимерах в смесях полиацетата и полиэтиленоксида. — Высоко-
молек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 127.
11. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. испр. и доп. М.: Химия, 1978, с. 452.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина
Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмейнова АН СССР

Поступила в редакцию
15.VII.1980

STUDY OF MOLECULAR MOBILITY AND STRUCTURE
OF POLYSULFONE — POLYBUTADIENE AND
POLYSULFONE — POLYETHYLENE OXIDE BLOCK
COPOLYMERS BY NMR METHOD

Pestryaev Ye. M., Storozhuk I. P., Filippenkova M. V.,
Aksenov A. I., Rogovina L. Z., Maklakov A. I.

S u m m a r y

By the study of molecular mobility in polyblock regular alternating block copolymers with the aid of impulse NMR method in the 173-463K temperature range it has been found that micro-segregation of phases in polysulfone — polybutadiene block copolymers slightly depends on their composition due to the uncompatibility of oligobutadiene and oligosulfone components. The glass transition temperatures and molecular mobilities of flexible and rigid blocks of these polymers coincide with correspondent parameters of initial oligomers, however at high temperatures the mobility of oligobutadiene block is essentially decreased comparing with the mobility of initial oligomer. As a result of partial compatibility of oligoethylene oxide and oligosulfone components in polysulfone — polyethylene oxide block copolymers the glass transition temperatures, micro-segregation of phases and mobility of flexible and rigid blocks depend essentially on the copolymer composition.