

УДК 541.64:536.4

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА
ПОЛИ-(АРИЛАТБУТАДИЕНОВОГО) БЛОК-СОПОЛИМЕРА
НА ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ЕГО ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ**

*Задорина Е. Н., Вишневский Г. Е., Исаев Е. С.,
Сакуненко Ю. И., Михитаева Н. К., Зеленев Ю. В.*

Исследованы полиблочные сополимеры поликонденсационного типа, макромолекулы которых образованы термодинамически несовместимыми арилатными и бутадиеновыми блоками, что вызывает микрорасслоение блок-сополимера (БСП). Это приводит не к усреднению свойств гомополимеров, образующих БСП, а к сочетанию и суммированию разнородных свойств блоков. Фазовая сегрегация находит отражение в протекании процесса термодеструкции исследованных БСП, который характеризуется двумя интервалами интенсивного разложения. Показано, что при 30%-ном содержании полибутидениновых блоков в БСП происходит обращение (инверсия) фаз. Термодинамическая несовместимость блоков исследованных полимерных систем вызывает образование дефектного переходного слоя на границе раздела фаз, для которого также возможен процесс фазового обращения.

В настоящее время все более широкое применение находят полиарилаты — новый класс высокомолекулярных соединений, обладающих рядом ценных свойств [1]. Высокие температуры плавления и разложения позволяют применять их для изготовления термостойких полимерных изделий. Так, пленки из полиарилатов могут длительное время работать при температурах 500 К и выше, а жесткие пенопласти имеют теплостойкость порядка 600 К. Полиарилаты также устойчивы к действию многих химических агентов и обладают высокими диэлектрическими характеристиками, являясь хорошими изоляторами. Однако наличие у полиарилатов жестких цепей существенно сужает границы их применения. С учетом этого все большее внимание привлекают полиблочные арилатные сополимеры поликонденсационного типа в связи с широкими возможностями регулирования их свойств [2].

Обычно свойства сополимеров (например, термостойкость) являются промежуточными по отношению к свойствам соответствующих гомополимеров [3]. Построение макромолекулы блок-сополимера (БСП) из блоков различной химической природы приводит к его расслоению вследствие стремления близких по химической природе или строению участков цепей (блоков) к образованию термодинамически устойчивых областей. Химические связи между разнородными участками макромолекул препятствуют такому микрорасслоению БСП и образованию отдельных фаз.

Наличие микрообластей, образованных однородными и термодинамически близкими блоками, обусловливает аддитивность физических свойств БСП, т. е. приводит не к усреднению свойств гомополимеров, образующих БСП, а к сочетанию и суммированию разнородных свойств блоков. Например, в БСП, состоящих из разнородных кристаллизующихся блоков, кристаллизация и плавление отдельных блоков проявляются раздельно. Рентгенограммы БСП представляют собой наложение дифракционных картин, соответствующих отдельным гомополимерам. Сочетание в БСП свойств гомополимеров четко проявляется на термомеханических кривых и на температурных зависимостях механических и диэлектрических потерь [4, 5]. Так, в случае несовместимости блоков для БСП характерно наличие нескольких температур стеклования (по числу составляющих его гомополимеров) и более широкий интервал проявления высокоэластичности

по сравнению с гомополимерами. Изменяя в широких пределах молекулярные массы блоков и их соотношение, можно получить БСП с заданными свойствами. К особенно интересным результатам приводит сочетание в одном БСП гибких и жестких звеньев. Такие БСП обладают хорошими механическими свойствами в сочетании с термо- и теплостойкостью и могут применяться в качестве термостойких материалов и покрытий.

Примерами БСП, макромолекулы которых составлены из гибких и жестких блоков, являются поли-(арилатдиметилсилоксановые) [6] и поли-(арилатбутадиеновые) сополимеры.

Наличие в макромолекуле блоков различной химической природы (жестких — арилатных и гибких — бутадиеновых или диметилсилоксановых),

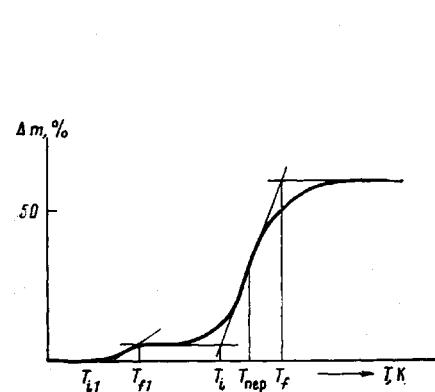


Рис. 1

Рис. 1. Типичная термогравиметрическая кривая ПАБ (Δm — относительная потеря в весе)

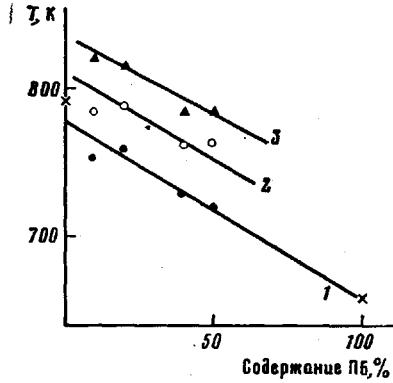


Рис. 2

Рис. 2. Зависимости температурно-временных характеристик термодеструкции ПАБ T_i (1), $T_{\text{пер}}$ (2) и T_f (3) от содержания гибкоцепных ПБ-блоков; кресты — значения T_i , рассчитанные для чистых ПАр и ПБ [8]

температуры стеклования которых различаются на 300—400 К, приводит к проявлению термодинамической несовместимости элементов полиблочных образований, являющейся основой сегрегации блоков и формирования в БСП гетерофазных структур [7].

Были исследованы поли-(арилат-бутадиены) (ПАБ), в которых варьировали соотношение жестко- и гибкоцепных блоков. Изучение БСП проводили методом термогравиметрии при скорости подъема температуры 2,67 К/с в проточной инертной атмосфере (в азоте). Соотношение бутадиеновых и арилатных блоков было выбрано следующим: 10 : 90, 20 : 80, 40 : 60 и 50 : 50 вес. %.

Исходная термогравиметрическая кривая характеризуется наличием двух точек перегиба (рис. 1). В диапазоне температур 423—573 К наблюдается небольшая (до 5%) потеря в весе, связанная, по-видимому, с десорбией влаги и разложением наименее стабильных, дефектных структур. Основную потерю в весе наблюдали в диапазоне температур 723—853 К. Предполагается, что она обусловлена разрушением основных полиблочных цепей. На рис. 1 показаны также температурно-временные характеристики термодеструкции, выбранные нами для исследования влияния состава БСП на его термические свойства.

Зависимость температуры начала интенсивного разложения T_i от содержания полибутидиеновых блоков представлена на рис. 2. Здесь же нанесены точки, рассчитанные по методу, предложенному в работе [8], с использованием известных значений термостойкости в изотермических условиях для чистого полиариата (ПАр) [9] и полибутидиена (ПБ) [3, 9].

Зависимость, приведенная на рис. 2 (прямая 1), показывает, что термостойкость БСП, образованного термодинамически несовместимыми блоками, является аддитивной функцией термостойкости соответствующих гомополимеров. Введение определенного количества гибко- или жесткоцеп-

ных блоков позволяет получать материалы с заранее заданными свойствами. Это означает, что, варьируя соотношение олигомеров, мы можем значительно улучшить перерабатываемость материала, оставив термостойкость его практически на прежнем уровне.

Сделанный вывод подтверждает анализ зависимости температур точки перегиба $T_{\text{пер}}$ термогравиметрической кривой и конца интенсивного разложения T_f (рис. 2, прямые 2 и 3 соответственно). Однако литературные данные для $T_{\text{пер}}$ и T_f чистых ПАр и ПБ при использованной скорости нагрева отсутствуют.

В соответствии с увеличением содержания ПБ-фазы изменяются и температуры начала T_{ii} и конца T_{ff} первого интервала потери в весе (рис. 3).

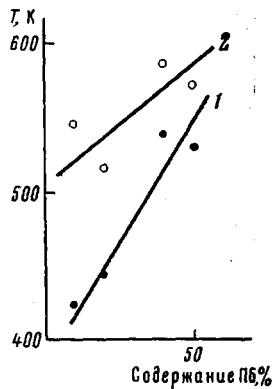


Рис. 3

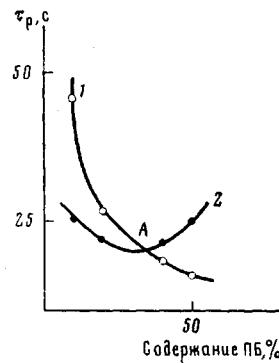


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости температурно-временных характеристик термодеструкции ПАБ T_{ii} (1) и T_{ff} (2) от содержания олигобутадиена

Рис. 4. Зависимости характеристического времени отклика τ_p БСП на внешнее термическое воздействие от содержания каучукового компонента: $\tau_p^I = (T_{ff} - T_{ii})/b$ (1) и $\tau_p^{II} = (T_f - T_i)/b$ (2)

Однако в отличие от интервала интенсивной термодеструкции основных макроцепей увеличение содержания гибкоцепных блоков приводит не к снижению, а к возрастанию температурно-временных характеристик первого интервала термодеструкции ПАБ.

Для объяснения такого «аномального» влияния состава БСП рассмотрим, как изменяются характеристические времена релаксации процесса термодеструкции τ_p , отвечающие каждому из интервалов разложения, по мере снижения доли жесткоцепных блоков в БСП. В работе [10] нами было показано, что процесс терморазложения полимерной системы, состоящей из нескольких подсистем [11], в условиях нагрева с постоянной скоростью b имеет релаксационный характер, причем мерой отклика исследуемой системы можно считать время τ_p , в течение которого завершается стадия наиболее быстрого разложения полимера $\tau_p = (T_f - T_i)/b$. На рис. 4 показано изменение характеристического времени релаксации τ_p в зависимости от состава ПАБ. При этом значения τ_p определяли для обоих выделенных температурных интервалов терморазложения по формулам $\tau_p^I = (T_{ff} - T_{ii})/b$ и $\tau_p^{II} = (T_f - T_i)/b$. Зависимость τ_p^{II} (кривая 2, рис. 4) от содержания ПБ характеризует подвижность структурных элементов (блоков) основных макроцепей. Минимальному значению τ_p^{II} отвечает явление инверсии (обращения) фаз. Она происходит при содержании гибкоцепных блоков ПБ $\approx 30\%$. Это означает, что по мере обогащения БСП ПБ-блоками происходит переход от ПАр как дисперсионной среды к ПАр как липсерской фазе. Такое обращение фаз подтверждено электронно-микроскопическим исследованием структуры БСП ПАБ. При этом было четко установлено, что при содержании олигобутадиенола $\leq 30\%$ сплошной фазой является арилатная часть. Затем с повышением содержания олигобутадиенола происходит обращение фаз, и матрицей становится фаза, образованная каучуковым компонентом.

По мере развития дисперсионной среды, поэависимо от того, состоит ли эта среда из ПБ или ПАр, будет увеличиваться сегрегация фаз и межмолекулярное взаимодействие в каждой из обособившихся микрообластей, что приведет к затруднению взаимоперемещений блоков макроцепей и, следовательно, к увеличению временного диапазона τ_p^{II} терморазложения БСП.

При 30%-ном содержании ПБ-блоков, соответствующем началу обращения фаз, межмолекулярное взаимодействие, по-видимому, нарушено в наибольшей степени, что обуславливает более быстрый отклик системы на внешнее температурное воздействие.

Интересно, что аналогичный процесс инверсии фаз наблюдали [4] на примере поли-(арилатдиметилсилоксана), в состав которого также входят термодинамически несовместимые жестко- и гибкоцепные блоки, при отношении полиарилатных и полидиметилсилоксановых блоков $\sim 10 : 70$. При этом происходит резкое возрастание модуля упругости и возникновение максимальной плотности работы разрушения [4, 12], что может быть связано с появлением сетки физических связей в полимере. Наличие пространственной сетки между структурными элементами было подтверждено электронно-микроскопическими исследованиями.

Однако наблюдаемый характер термического разложения ПАБ нельзя объяснить только возникновением физической сетки зацеплений при определенной доле блоков ПАр. На рис. 3 показано, что увеличение содержания блоков ПБ приводит к возрастанию температуры появления и завершения первого интервала потери в весе, что не может быть объяснено только образованием межмолекулярных связей. По-видимому, фазовая сегрегация термодинамически несовместимых блоков ПАБ вызывает образование дефектного переходного слоя на границе раздела фаз. В том случае, когда роль матрицы играет ПАр, дефектная зона также оказывается насыщенной ПАр. Переход к ПБ как к сплошной фазе влечет за собой обогащение переходного слоя гибкими блоками ПБ и, следовательно, сдвиг первого интервала потери в весе в область более высоких температур, так как разнозвенность [13] в случае громоздких, жестких арилатных блоков проявляется в значительно большей степени, чем в случае малообъемных и гибких блоков ПБ, что и приводит к значительно более низким температурно-временным характеристикам термодеструкции переходного слоя при содержании ПБ $< 30\%$.

Характер зависимости времени перехода в новое равновесное состояние под действием внешнего нестационарного высокотемпературного поля τ_p^{I} от содержания гибкоцепных блоков, отвечающей дефектному (переходному) слою (рис. 4, кривая 1), подтверждает связь процесса термодеструкции дефектной фазы с ее составом. Большие времена отклика τ_p^{I} полимерной системы связаны с насыщенностью переходного слоя жесткоцепными блоками. Обогащение этого слоя гибкоцепным полимером приводит к резкому увеличению подвижности в переходном слое и уменьшению τ_p^{I} .

Интересно, что положение точки пересечения зависимостей, отражающих отклик основной массы БСП (рис. 4, кривая 2) и его дефектной фазы (рис. 4, кривая 1), также связано с процессом инверсии фаз. Этой точке А соответствует приблизительно 33%-ное содержание гибкоцепных блоков. При меньшем содержании ПБ в БСП подвижность элементов переходного слоя определяется в основном жесткоцепной частью БСП, т. е. дефектными звеньями ПАр. При увеличении содержания ПБ возрастает подвижность и в дефектной фазе, что может быть связано с увеличением дефектных гибкоцепных блоков и их частей, вытесняемых в переходный слой.

Таким образом, очевидно, что термические свойства БСП, образованных термодинамически несовместимыми блоками, однозначно определяются составом БСП и являются аддитивной функцией соответствующих свойств гомополимеров. Кроме того, при создании полиблочных сополимеров с молекулами, построенными из различных по химической природе блоков, необходимо учитывать микросегрегацию несовместимых фаз и ее

влияние на температурно-временные характеристики термодеструкции таких блок-сополимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Виноградова С. В. Полиарилаты. М.: Наука, 1964. 72 с.
2. Валецкий П. М., Сторожук И. П. Успехи химии, 1979, т. 48, вып. 1, с. 75.
3. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967. 328 с.
4. Роговина Л. З., Чалых А. Е., Валецкий П. М., Нехаенко Е. А., Генин Я. В., Захарова Н. И., Левин Е. И., Долгоплоск С. Б., Виноградова С. В., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 393.
5. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980. 480 с.
6. Рамш А. С., Сидорович Е. А., Коршак В. В., Кувшинский Е. В. Докл. АН СССР, 1975, т. 221, № 2, с. 361.
7. Рамш А. С., Сидорович Е. А., Кувшинский Е. В., Коршак В. В. В кн.: Физические и механические свойства новых эластомеров. М.: Наука, 1978, с. 75.
8. Задорина Е. Н., Вишневский Г. Е., Зеленев Ю. В. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 5, с. 390.
9. Коршак В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970. 296 с.
10. Задорина Е. Н., Вишневский Г. Е., Зеленев Ю. В. Докл. АН СССР, 1981, т. 257, № 6, с. 1363.
11. Зеленев Ю. В. В кн.: Тр. VII Всесоюзной конференции по механизмам релаксации в твердых телах. Воронеж: Наука, 1980, с. 4.
12. Роговина Л. З., Чалых А. Е., Адамова Л. В., Алиев А. Д., Нехаенко Е. А., Валецкий П. М., Слонимский Г. Л., Тагер А. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 428.
13. Коршак В. В. Разновненность полимеров. М.: Наука, 1977. 302 с..

Московский авиационный институт
им. С. Орджоникидзе

Поступила в редакцию
19.XI.1980

Горно-металлургический институт

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Московский текстильный институт
им. А. Н. Косыгина

EFFECT OF COMPOSITION OF POLY-(ARYLATE-BUTADIENE) BLOCK COPOLYMER ON TEMPERATURE-TIME CHARACTERISTICS OF ITS THERMODEGRADATION

Zadorina Ye. N., Vishnevskii G. Ye., Isaev K. S.,
Sakunenko Yu. I., Mikitaeva N. K., Zelenev Yu. V.

Summary

The polyblock copolymers of polycondensation type with macromolecules formed by thermodynamically incompatible arylate and butadiene blocks have been studied. This incompatibility results in microseparation of block copolymer and therefore in combination and summarization of different properties of blocks instead of their averaging. The phase segregation affects the process of thermodegradation of block copolymers being characterized by two intervals of intensive decay. The phase inversion at 30% content of polybutadiene blocks was shown. The thermodynamic incompatibility of blocks of studied polymer systems results in the formation of the defect transitional layer in the interphase being also capable to phase inversion.