

УДК 541.64:539.3

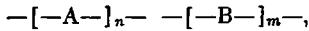
**ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИАРИЛАТ — ПОЛИБУТАДИЕНОВЫХ
И ПОЛИСУЛЬФОН — ПОЛИБУТАДИЕНОВЫХ
БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ**

*Никиторова Г. Г., Фатоев И. И., Ким В. А.,
Левин Е. И., Роговина Л. З., Сторожук И. Н.,
Валецкий П. М.*

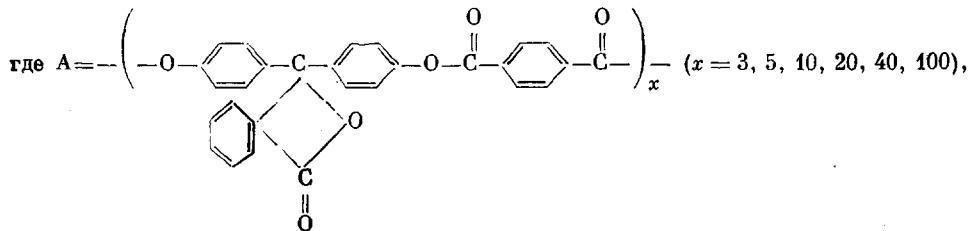
Исследованы термомеханические и физико-механические свойства полиарилат — полибутадиеновых и полисульфон — полибутадиеновых полиблочных сополимеров поликонденсационного типа в зависимости от состава, способа синтеза, ММ блоков и блок-сополимера, природы растворителя, из которого формируется пленка. Полученные зависимости обсуждены с учетом совместимости блоков, связанной с их ММ.

Наряду с получившими практическое применение в качестве термоэластопластов трехблочными полистирол — полибутадиен — полистирольными (СБС) сополимерами, синтезируемыми методом анионной полимеризации [1], в последнее десятилетие все большее значение приобретают полиблочные сополимеры (БСП) поликонденсационного типа [1, 2], одни из представителей которых являются полиарилат- и полисульфон — полибутадиеновые блок-сополимеры [3].

Синтез полиарилат — полибутадиеновых блок-сополимеров (ПАБ) осуществляли двумя способами. Первый способ заключался в проведении низкотемпературной акцепторно-катализитической сополиконденсации смеси олигобутадиендиола¹ и фенолфталеина с дихлорангидридом терефталевой кислоты. В полученных таким образом блок-сополимерах (ПАБ-1) распределение блоков по цепи и по размерам носит статистический характер



ПАБ-1



$B = -O-CH_2-CH_2-(-CH_2-CH=CH-CH_2-)_y-CH_2-CH_2-O-C(=O)-\text{C}_6\text{H}_4-C(=O)-$ ($y \approx 36, 74$), n и m — символы, означающие статистическое распределение блоков по цепи.

По второму способу синтез ПАБ осуществляли в тех же условиях путем взаимодействия предварительно полученного макрородхлорангидрида олигобутадиена с олигоарилатдиолом. Полученные блок-сополимеры (ПАБ-2) имели регулярное распределение блоков по цепи

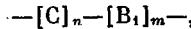


ПАБ-2

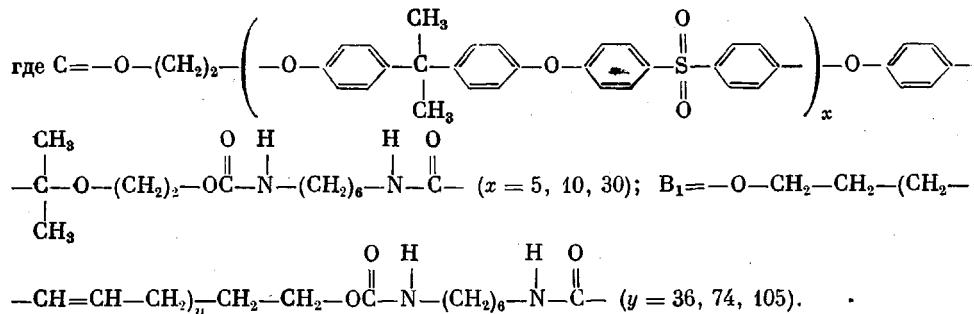
Синтез полисульфон — полибутадиеновых блок-сополимеров (ПСБ) также осуществляли двумя способами. По первому способу (ПСБ-1) осуществляли взаимодей-

¹ Авторы благодарят А. Г. Синайского, предоставившего олигобутадиендиолы.

ствие смеси олигосульфондиола и олигобутадиендиола с 1,6-гексаметилендиизопианатом. Полученные таким образом блок-сополимеры имели статистическое распределение блоков по цепи



ПСБ-1



По второму способу синтез ПСБ осуществляли путем взаимодействия олигосульфондиола с макродиизопианатом олигобутадиена. Блок-сополимеры (ПСБ-2) имели регулярное распределение блоков по цепи



ПСБ-2

Синтезированные блок-сополимеры с целью предотвращения их структурирования по блокам полибутадиена (ПБ) стабилизировали ионополом (1 вес.%). Состав и некоторые свойства БСП приведены в табл. 1 и 2.

ММ образцов определяли методом ГПХ на хроматографе фирмы «Waters» со стирогелевыми колонками при 30° с использованием ТГФ в качестве элюента². Температуры переходов БСП измеряли термомеханическим методом на воздухе при напряжении $8 \cdot 10^{-2}$ МПа. Механические свойства пленок оценивали на динамометре «Поляни» при комнатной температуре (в отдельных случаях при $20-120^\circ$) и скорости растяжения образца $6,5 \cdot 10^{-5}$ м/с. Пленки толщиной $(0,7-1,0) \cdot 10^{-4}$ м получали методом полива 5%-ных растворов БСП в хлороформе на горизонтальную целлофановую подложку. Приведенную вязкость 0,5%-ных растворов БСП в хлороформе определяли при 25° . Хлороформ – общий хороший растворитель для всех блоков, поскольку параметры взаимодействия его составляют для ПБ 0,27, для полисульфона 0,3 [4] и для полиарилата 0,32 [5].

Из приведенных в табл. 1 и 2 значений температур переходов видно, что в ПСБ, содержащих до 23% блоков ПБ, температура стеклования T_c жесткого блока сохраняется на уровне T_c олигомеров соответствующей ММ, а при дальнейшем возрастании содержания ПБ, приближающегося к области обращения фаз, изменяется до 140° . В отличие от ПСБ для ПАБ характерен переход, соответствующий T_c жесткого блока (при ММ блока полиарилата 1500–4700) при более низкой температуре ($60-150^\circ$) с наличием протяженной области высокоэластичности выше этой температуры вплоть до температуры деструкции полиарилата. При увеличении ММ блока полиарилата выше 4700 его T_c возрастает, однако остается существенно ниже T_c полиарилата. Наличие переходов при $80-150^\circ$ было обнаружено также с помощью метода диэлектрической релаксации и, вероятно, связано со значительной совместимостью блоков полиарилата и ПБ с небольшой ММ.

Графики зависимости напряжения от деформации для рассматриваемых БСП приведены на рис. 1. Как для ПАБ, так и для ПСБ характерно наличие максимумов на кривых растяжения образцов, обогащенных жестким компонентом, соответствующих образованию в них шейки. Для ПСБ, в которых такой характер деформации более резко выражен вплоть до 44%-ного содержания блоков ПБ, он естествен, поскольку соответствует характеру деформации полисульфоновой матрицы. При дальнейшем увеличении содержания блоков ПБ завершается обращение фаз и кривые растяжения становятся характерными для эластомера.

² Исследования проведены в ИХФ АН СССР А. И. Кузавым.

Таблица 1

Состав и некоторые свойства ПАБ

Тип БСП	$x : y$	$M \cdot 10^{-3}$ блоков	ПА *		Содержа- ние блоков ПБ, вес. %	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$ БСП	$\eta_{\text{пр}} \cdot 10^3$ м ² /кг	σ_p , МПа	E , МПа	ε_p , %	Обрати- мая де- форма- ция, %	Наличие шейки	T_c ПА фазы
			ПА	ПБ									
ПАБ-1	3 : 36	1,5	2	67									
	5 : 36	2,5	2	44									
	10 : 36	4,7	2	30									
	20 : 36	10	2	17									
	40 : 36	20	2	10									
	100 : 36	50	2	4									
	5 : 74	2,5	4	6									
	10 : 74	4,7	4	44									
	20 : 74	10	4	30									
	5 : 74	2,5	4	61									
ПАБ-2	5 : 74	2,5	4	61									
	10 : 74	4,7	4	45									

* ПА – блок полиарилата.

Таблица 2

Состав и некоторые свойства ПСБ

Тип БСП	$x : y$	$M \cdot 10^{-3}$ блоков	ПСН *		Содержа- ние блоков ПБ, вес. %	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$ БСП	$\eta_{\text{пр}} \cdot 10^3$ м ² /кг	σ_p , МПа	E , МПа	ε_p , %	Обрати- мая де- форма- ция, %	Наличие шейки	T_c ПСН фазы
			ПСН	ПБ									
ПСБ-1	10 : 36	4,7	2	28	0,85								
	10 : 36	4,7	2	44	1,04								
	10 : 36	4,7	2	70	1,49								
ПСБ-2	30 : 36	1,36	2	13	0,82								
	30 : 74	1,36	4	23	1,08	11,35							
	10 : 36	4,7	2	30	0,71	5,86							
	10 : 36	4,7	3,2	40	1,11								
	5 : 36	2,5	2	44	0,96								
	10 : 105	4,7	5,7	55	0,76								
	5 : 74	2,5	4	61	0,82	6,6							

* ПСН – блок полисульфона.

Как известно [6], деформация полиарилатов протекает без образования шейки. Возникновение шейки в ПАБ, содержащих до 30% блоков ПБ, связано, вероятно, с увеличением подвижности полиарилатной фазы за счет своеобразной пластификации ее блоками полибутадиена, аналогично тому, как это происходит в полиарилат-полиэтиленоксидных БСП [7].

Связь возникновения шейки с пластификацией олигоарилатных блоков олигобутадиеновыми подтверждается, в частности, тем, что с повышением температуры до 80° благодаря возрастанию подвижности блоков шейки возникает и при 44%-ном содержании блоков ПБ, тогда как при 20° у БСП такого же состава шейка отсутствует.

Возможность внутренней пластификации в БСП может быть реализована только при условии значительной совместимости блоков, т. е. образования граничных слоев между ними достаточной протяженности, которым соответствует возникновение сравнительно низкотемпературных переходов.

Согласно работе [8], ширина граничного слоя λ определяется параметром взаимодействия между блоками и их ММ, причем значительное умень-

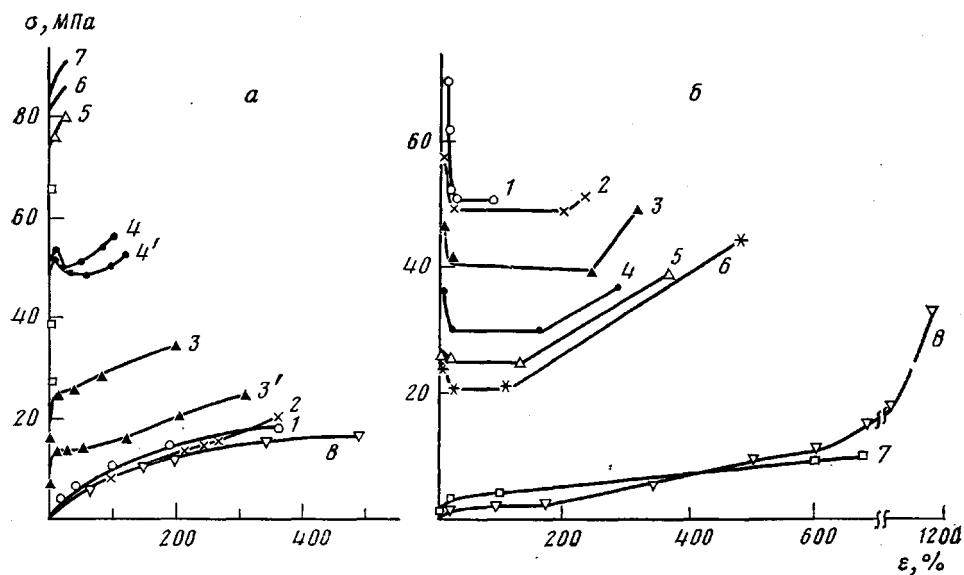


Рис. 1. Кривые растяжения пленок ПАБ (а) и ПСБ (б): а: ПАБ-1, содержащий 67 (1), 61 (2), 44 (3, 3'), 30 (4, 4'), 17 (5), 10 (6), 4 (7); ПАБ-2 (8), содержащий 61 вес. % блоков ПБ. Кривые 1–8 относятся к 25°, 3' – к 80°; эти кривые получены для образцов, отлитых из хлороформа; кривая 4' относится к 25° для образца, отлитого из смеси хлороформ:бензол в соотношении 40:60. б: ПСБ-2, содержащий 0 (1), 13 (2), 23 (3), 30 (4), 40 (5), 44 (6), 61 (7); ПСБ-1 (8), содержащий 70 вес. % блоков ПБ при 25°

шение λ должно наблюдаться при достижении ММ блока, соответствующей значению сегмента. Как показано при исследовании свойств разбавленных растворов полиарилатов, они относятся к гибкоцепным полимерам и их термодинамический сегмент ненамного превышает размер звена [9]. Однако отсутствие области высокоэластичности в гомополиарилатах, а также зависимость T_c от ММ при всех исследованных значениях ММ свидетельствуют о весьма большой величине кинетического сегмента, достигающего часто размера всей макромолекулы [6]. Повышение T_c блока полиарилата в БСП и исчезновение шейки при ММ блока полиарилата $\sim 10^4$ свидетельствуют об уменьшении совместимости блоков в этой области ММ.

Таблица 3
Деформационно-прочностные свойства ПАБ и ПСБ при различных температурах

$M \cdot 10^{-3}$		Содержание блоков ПБ, вес. %	T°	σ_p , МПа	ε_p , %	E , МПа
ПАБ						
2,5	2	44	20	45	200	500
			80	25	320	350
			120	13	590	130
2,5	4	61	20	19	370	20
			80	6	230	10
			120	2	120	7
4,7	2	30	20	55	130	960
			80	49	200	870
			120	27	170	440
ПСБ						
2,5	2	44	20	37	470	400
			80	14	900	130
			120	1,4	300	20
4,7	2	30	20	37	280	550
			80	19	530	400
			120	5	126	140

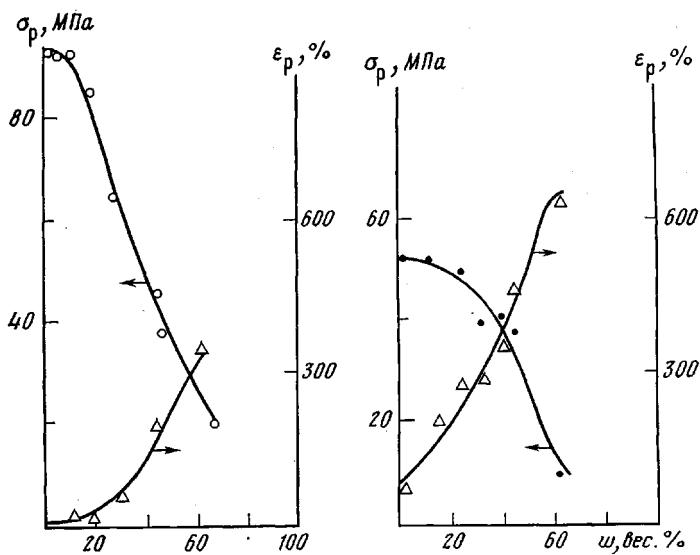


Рис. 2

Рис. 2. Зависимости предела прочности σ_p и разрывной деформации ε_p от содержания ω блоков ПБ в ПАБ (а) и ПСБ (б)

Рис. 3. Сопоставление зависимости экспериментальных (для ПСБ (1), СБС (2), ПАБ (3)) и расчетных (для ПСБ) значений ($1'$, $1''$) модуля упругости E . Кривая $1'$ рассчитана для модели с параллельным, а $1''$ с последовательным соединением жестких и гибких элементов относительно оси растяжения

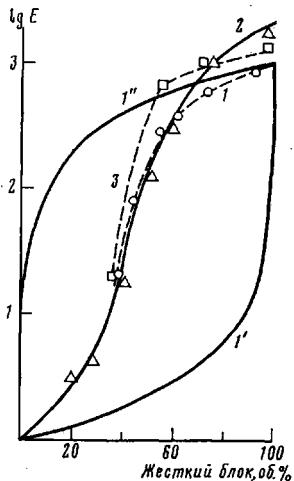


Рис. 3

В области содержания блоков до 30% ПБ прочностные свойства БСП близки к свойствам полиарилата, но уже при 30%-ном содержании блоков ПБ часть деформации (34%) оказывается обратимой. При дальнейшем увеличении содержания эластичных блоков обратимая деформация возрастает, материал приобретает свойства термоэластопласта, которые сохраняются, как это видно из табл. 3, по крайней мере до 120°.

Сравнение полученных данных с кривыми растяжения пленок СБС [1] показывает, что в области преобладающего содержания жесткого блока характер кривых совершенно идентичен, т. е. ни химическое строение жесткого блока, ни тип блочности не влияют на общность деформационного поведения БСП и изменение его в области обращения фаз. Например, из зависимости прочности и разрывной деформации от состава полиблочных БСП, приведенных на рис. 2, а и б, видно, что все эти величины изменяются монотонно, без экстремумов в области обращения фаз.

Однако числовые значения прочности пленок БСП существенно зависят от природы жесткого блока. Значительно меньше химическое строение блоков сказывается на значениях модуля упругости. Как видно из рис. 3, при одном и том же объемном содержании дисперсной фазы в ПБ матрице модуль упругости имеет почти одинаковое значение, независимо от того, образованы ли домены ПС, полиарилатом или полисульфоном, при усло-

вии, что размеры частиц дисперсной фазы приблизительно одинаковы и равны 300–350 Å. В области составов, где матрицей является жесткий блок, модуль упругости БСП значительно больше зависит от химического строения жесткого блока. Экспериментальные зависимости модуля упругости от состава расположены между соответствующими кривыми, рассчитанными для БСП как для наполненных систем при параллельном и последовательном соединении жесткого и мягкого элементов [10].

При переходе ПАБ и ПСБ к составам с содержанием блоков ПБ 61–75%, соответствующим окончанию обращения фаз и превращению

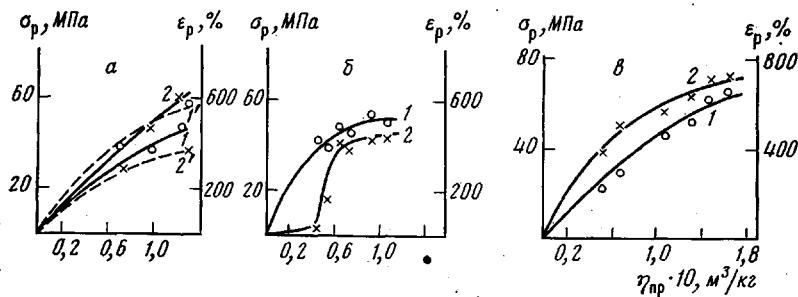


Рис. 4. Зависимость предела прочности σ_p (1, 1') и разрывной деформации ε_p (2, 2') от приведенной вязкости ПСБ (а), полисульфон – полиэтиленоксидных БСП (б), полиуретан – полибутиадиеновых БСП (в), а: 1, 2 – ПСБ-2, содержащий 44 (1, 2) и 30 вес.% ПБ (1', 2')

полибутиадиеновой фазы в матрицу, кривые растяжения полиблочных сополимеров при достаточной их ММ имеют такой же характер, как в СБС, что свидетельствует об эффекте усиления эластомера доменами жесткого компонента.

Исследование температурной зависимости механических свойств БСП в интервале 20–120°, результаты которого приведены в табл. 3, показало, что вплоть до 120° они сохраняют необходимые для термоэластопластов свойства. С повышением температуры особенно значительно возрастает разрывное удлинение для БСП в средней области составов (для ПСБ оно даже превышает 900%), в то время как для БСП, более обогащенного блоками ПБ, оно заметно падает (оставаясь, однако приемлемым для эластомера). Достаточно высокая прочность ПАБ при 120° даже в той области составов, для которой $T_c=80^\circ$, указывает на сохранение упрочняющего эффекта поликарбонатной фазы и в высокоэластическом состоянии.

Анализ зависимости рассмотренных свойств от состава БСП и размера блоков показывает, что различные свойства определяются различными параметрами БСП. Так, модуль упругости зависит от объемного содержания твердой дисперсной фазы составляющей ее полимера; прочность определяется как содержанием в системе доменов, так и их собственными механическими свойствами и зависит от размера блоков, образующих домены; для температур переходов существенно не только относительное содержание компонентов, но и соотношение размеров блоков и сегментов соответствующих полимеров.

Возможность правильной оценки зависимости механических свойств БСП от состава требует знания зависимости их от других параметров БСП. К числу таких параметров относятся: ММ образца (при неизменных ММ блоков, определяющих состав), ММ блоков (при одном и том же их соотношении, например 5000 : 4000 и 2500 : 2000), характер чередования блоков, определяемый способом синтеза (при одном и том же соотношении блоков) и природа растворителя, из которого отливается пленка.

На рис. 4 приведена зависимость механических свойств от приведенной вязкости растворов БСП (характеризующей их ММ), а также для сравнения полисульфон – полиэтиленоксидного БСП³ (ММ блоков 4700

³ Образцы полисульфон – полиэтиленоксидных БСП были предоставлены А. И. Аксеновым, а образцы полиуретан – полибутиадиеновых БСП – А. Р. Коригодским (МХТИ им. Д. И. Менделеева).

и 2000, что соответствует 30%-ному содержанию ПЭО) и полиуретан – бутадиенового БСП (ММ олигобутадиена 2000, содержание его составляет 50%). Можно видеть, что как прочность, так и разрывная деформация существенно зависят от ММ блок-сополимера вплоть до $\eta_{sp}=0,1 \text{ м}^3/\text{кг}$, что соответствует $M_w \sim 10^5$ для ПСБ. Столь сильная зависимость свойств от ММ в полиблочных БСП связана, естественно, с малыми размерами блоков, которые меньше, чем величина сегмента. Во всяком случае для изучения зависимости ряда свойств БСП от их состава, особенно реологических свойств расплавов и концентрированных растворов, которые сильно зависят от ММ полимера, необходимо синтезировать БСП с приведенной вязкостью больше 0,1 $\text{м}^3/\text{кг}$.

Сопоставление механических свойств ПАБ и ПСБ регулярного и статистического строения (табл. 1 и 2) позволяет сделать однозначный вывод о том, что их свойства практически не зависят от способа синтеза. Этот результат представляет большой интерес не только сам по себе, но и в связи со значительно большей простотой синтеза нерегулярных БСП.

Данные, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о том, что увеличение ММ олигобутадиеновых блоков при сохранении соотношения компонентов в БСП приводит к заметному изменению свойств БСП (в частности, к уменьшению прочности пленок) в направлении приближения их к свойствам ПБ.

Замена общего растворителя на растворитель, селективный для ПБ, приводит к снижению прочности и возрастанию деформируемости как тех БСП, в которых ПБ является матрицей, так и тех, в которых он является дисперсной фазой. Интересно отметить, что с увеличением селективности растворителя при повышении содержания в нем бензола в ПАБ-1 становится все более выраженной шейка (рис. 1).

Таким образом, результаты исследования новых полиблочных БСП свидетельствуют о возможности применения их в качестве термоэластопластов при более высоких температурах и с более высокими прочностными свойствами, чем для СБС.

ЛИТЕРАТУРА

- Ношай А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980, с. 478.
- Валецкий П. М., Сторожук И. П. Успехи химии, 1979, т. 48, № 1, с. 75.
- Сторожук И. П., Левин Е. И., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Коршак В. В., Коган А. С., Карпачева Е. В., Сергеев В. А., Синайский А. Г., Соколов Л. Б., Ткаченко А. С. А. с. 668306 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1980, № 37.
- Никифорова Г. Г., Чалых А. Е., Матвеев В. В., Сторожук И. П., Роговина Л. З., Слонимский Г. Л. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 10, с. 2210.
- 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.
- Аскадский А. А. Физикохимия полиарилатов. М.: Химия, 1968, с. 216.
- Роговина Л. З., Кротов Н. И., Нехаенко Е. А., Валецкий П. М., Левин Е. И., Генин Я. В., Слонимский Г. Л., Виноградова С. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 3, с. 526.
- Meier D. Y. Polymer Preprints, 1974, v. 15, N1, p. 171.
- Павлова С.-С. А. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИНЭОС им. А. Н. Несмиянова АН СССР, 1970. 517 с.
- Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978, с. 312.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию
17.XII.1982

PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF POLYARYLATE – POLYBUTADIENE AND POLYSULFONE – POLYBUTADIENE BLOCK COPOLYMERS

Nikiforova G. G., Fatoev I. I., Kim V. A., Levin Ye. I.,
Rogovina L. Z., Storozhuk I. P., Valetskit P. M.

S u m m a r y

Thermomechanical and physico-mechanical properties of polyarylate – polybutadiene and polysulfone – polybutadiene polyblock copolymers of polycondensational type have been studied for various compositions, synthesis techniques, MM of blocks and block copolymer, natures of the solvent from which the film is formed. The dependences obtained are discussed taking into account the compatibility of blocks related with their MM.