

4. Redner S. J. Phys. A, 1979, v. 12, № 9, p. 239.
5. Seitz W. A., Klein D. J. J. Chem. Phys., 1981, v. 75, № 10, p. 5190.
6. Ross-Morhy S. Polymer, 1978, v. 19, № 5, p. 497.
7. Будгов В. П., Коган С. И., Оградина Г. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 360.
8. Коган С. И., Будгов В. П. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6, с. 1148.
9. Рафиков С. Р., Будгов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978, с. 328.
10. Erlich E., Mortimer G. Adv. Polymer Sci., 1970, v. 448, № 7, p. 386.
11. Домарова Н. М., Будгов В. П. Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 7, с. 505.
12. Будгов В. П., Годунова П. И. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 8, с. 604.
13. Справочник по химии полимеров. Киев: Наук. думка, 1971, с. 109.
14. Скворцов А. Н., Гоглиб Ю. Н. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 1971.
15. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 466.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
7.X.1983

УДК 541.64:536.6:539.2

## БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ ПОЛИ- $\gamma$ -БЕНЗИЛ-L-ГЛУТАМАТА С АМОРФНЫМ БЛОКОМ. ПЕРВАЯ КРИТИЧЕСКАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ДЛЯ РАСТВОРОВ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

*Сыромятникова Т. А., Власов Г. П., Гинзбург Б. М.,  
Иванова Р. А., Овсянникова Л. А., Рудковская Г. Д.,  
Френкель С. Я., Шабельс Б. М., Шепелевский А. А.*

В недавно опубликованной работе [1] Матесон и Флори разработали на основе решеточной модели статистическую термодинамику бинарных систем растворитель — блок-сополимер, где молекулу блок-сополимера моделировали последовательностью жестких стержней (мезогенные блоки), соединенных гибкими связями (аморфные блоки). В настоящей работе предпринята попытка экспериментального изучения подобных систем. В качестве мезогенного блока (блок А) был выбран поли- $\gamma$ -бензил-L-глутамат (ПБГ), а в качестве аморфного блока (блок Б) либо ПС, либо ПММА.

Цель работы — изучение влияния длины и химической природы аморфного блока, а также типа блочности на первую критическую концентрацию  $\phi^*$  блок-сополимера в растворе.

**Результаты определения первых критических концентраций блок-сополимера  $\phi^*$ ,  
мезогена в блок-сополимере  $\Phi^*_{\text{ПБГ}}$  и гомополимера ПБГ  $\Phi^*_{\text{ПБГ}}$**

Тип блочности	$M \cdot 10^{-3}$			Мольное отношение блока А : Б	$\varphi^*$	$\hat{\varphi}^*_{\text{ПБГ}}$	$\Phi^*_{\text{ПБГ}}$
	блок А	блок Б	блок-сопо- лимер		вес. %		

### ПБГ — ПММА

АБ	150	60	210	1,08 : 1	17±1	12±1	13±1
АБ	80	60	140	0,56 : 1	34±2	19±1	19±1
ABA	100	30	230	2,9 : 1	19,5±1	17±1	16±2
ABA	50	60	160	0,73 : 1	41±2	25±1	25±2

### ПБГ — ПС

ABA	47	16	110	2,8 : 1	27±1	23±1	26±2
-----	----	----	-----	---------	------	------	------

В таблице указаны ММ синтезированных блок-сополимеров и их мольные отношения  $r$ . Известно, что в случае растворов гомополимеров ПБГ величина  $\Phi_{\text{ПБГ}}^*$  существенным образом зависит от молекулярной массы ПБГ в области  $M < 170\,000$  [2], а также от типа растворителя. В синтезированных блок-сополимерах ММ блоков ПБГ как раз попадает в данную область. Таким образом, для учета эффекта ММ блоков ПБГ необходимо было определить зависимость  $\Phi_{\text{ПБГ}}^*(M)$  в том же растворителе для гомополимера ПБГ.

Синтез блок-сополимеров, а также гомополимеров ПБГ с различной ММ описан ранее [3]. Состав блок-сополимеров, т. е. мольное отношение  $r$  мезогенных блоков к аморфному блоку, определяли по элементному анализу на азот. Растворителем всюду служил ДМФА. Перед использованием полимер сушили над фосфорным ангидридом при  $40^\circ$  в течение нескольких часов; ДМФА осушали и перегоняли под вакуумом. Растворы готовили и запаивали в ампулы в инертной среде. Приготовленные растворы выдерживали в течение недели при  $35^\circ$  и затем исследовали методом поляризационной микроскопии при той же температуре. Эту температуру выбирали потому, что для всех исследованных систем полимер – растворитель она соответствует области «коридора» на фазовой диаграмме. Цилиндрическую ампулу с раствором помещали в плоскокардинальную кювету с иммерсией и по наличию двойного лучепреломления в скрещенных поляризаторах делали вывод о наличии жидкокристаллической фазы.

На рис. 1 представлена зависимость  $\Phi_{\text{ПБГ}}^*(M)$  для растворов в ДМФА; там же представлены аналогичные данные, взятые из работы [4]. Совпадение результатов удовлетворительное. Следует, однако, заметить, что в работе [4] приведены среднечисленные массы  $M_n$ , в то время как для наших образцов величину ММ определяли по характеристической вязкости  $[\eta]$  с помощью зависимости Марка – Куна – Хаувинка [5]  $[\eta] = 2,9 \cdot 10^{-3} M_w^{1,7}$  (при  $25^\circ$ ). ММР не определяли; поскольку для полидисперсных образцов  $M_w > M_n$ , возможно, из-за некоторой полидисперсности полученные нами значения  $\Phi_{\text{ПБГ}}^*$  в области малых значений ММ несколько выше, чем по данным работы [4], так как по условиям синтеза для низкомолекулярных образцов ПБГ полидисперсность выше, чем для высокомолекулярных. Различие в температурах эксперимента не существенно, так как в области «коридора» фазовой диаграммы значения  $\Phi_{\text{ПБГ}}^*$  зависят от температуры очень слабо.

В работе [1] было теоретически показано, что если при фиксированной температуре увеличивать концентрацию блок-сополимера в растворе, то начиная с некоторой концентрации  $\Phi^*$  (первая критическая концентрация) в системе должно наблюдаться фазовое разделение, в результате которого образуются две фазы – изотропная и анизотропная; таким образом, растворы блок-сополимеров с жесткими блоками, как и растворы жестких гомополимеров, должны при определенных условиях образовывать жидкокристаллическую фазу, что в действительности мы и наблюдали для всех исследованных блок-сополимеров.

В таблице представлены концентрации  $\Phi^*$  для растворов исследованных блок-сополимеров в ДМФА и концентрации мезогенного блока  $\Phi_{\text{ПБГ}}^*$

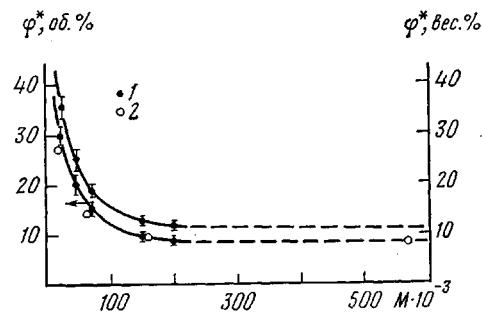


Рис. 1. Зависимость первой критической концентрации гомополимера ПБГ от ММ для растворов ПБГ в ДМФА при  $35^\circ$ . 1 – результаты данного исследования, 2 – результаты работы [4]

в тех же растворах, рассчитанные по формуле

$$\hat{\Phi}_{\text{ПВГ}} = \varphi \cdot \frac{M_{\text{ПВГ}}}{M_{\text{ПВГ}} + M_{\text{AM}}} = \varphi \cdot \left( 1 - \frac{m_{\text{AM}}}{r \cdot m_{\text{ПВГ}}} \right)^{-1} \quad (1)$$

Там же представлены значения  $\hat{\Phi}_{\text{ПВГ}}^*$ , взятые из рис. 1, для значений ММ, соответствующих блоку ПБГ в сополимере.

Из сопоставления значений  $\hat{\Phi}_{\text{ПВГ}}$  и  $\hat{\Phi}_{\text{ПВГ}}^*$  видно, что они совпадают в пределах погрешности эксперимента. Таким образом, в исследованных нами интервалах изменения ММ блоков и их соотношений при указанной вариации типа блочности и вида аморфного блока аморфная компонента блок-сополимера не препятствует образованию мезофазы и может рассматриваться (в первом приближении) как химически связанный растворитель. Величина  $\varphi^*$  определяется при этом только концентрацией блоков ПБГ в системе и их длиной.

Тогда при исследованных нами условиях можно принять, что  $\hat{\Phi}_{\text{ПВГ}}^* = \hat{\Phi}_{\text{ПВГ}}$  и переписать уравнение (1) в виде

$$\varphi^* = \hat{\Phi}_{\text{ПВГ}} (1 + M_{\text{AM}} / M_{\text{ПВГ}}) \quad (1a)$$

Поскольку всегда  $\varphi^* \leq 1$  ( $\varphi^* = 1$  соответствует сухому образцу без растворителя), то из выражения (1a) имеем

$$M_{\text{AM}} / M_{\text{ПВГ}} \leq 1 / \hat{\Phi}_{\text{ПВГ}} - 1 \quad (2)$$

Таким образом, если роль аморфного блока сводится к роли растворителя, то должны соблюдаться следующие закономерности.

1. Первая критическая концентрация блок-сополимера  $\varphi^*$  при фиксированной массе блока ПБГ должна линейно возрастать с ростом массы аморфного блока по уравнению (1a).

2. При фиксированном значении  $M_{\text{ПВГ}} = \text{const}$  существует критическое значение доли аморфного блока  $M_{\text{AM}} / M_{\text{ПВГ}}$  (или просто массы аморфного блока  $M_{\text{AM}}$ , или мольного отношения Б : А), выше которого жидкокристаллическая фаза не образуется. Наличие критических значений указанных параметров согласуется с результатами работы [1], из которых следует, что при  $\varphi=1$  (сухой блок-сополимер) критические значения существуют.

Вычислим критические значения указанных параметров для случая, когда величина  $\hat{\Phi}_{\text{ПВГ}} = \hat{\Phi}_{\text{ПВГ}}^*$  перестает зависеть от ММ. Из рис. 1 следует, что при  $M \rightarrow \infty$  имеем  $\hat{\Phi}_{\text{ПВГ}}^* = 11\%$ . Подставляя это значение в выражение (2) и учитывая, что  $M_{\text{AM}} = p_{\text{AM}} m_{\text{AM}}$ ,  $M_{\text{ПВГ}} = p_{\text{ПВГ}} m_{\text{ПВГ}}$ ,  $r = p_{\text{ПВГ}} / p_{\text{AM}}$ ,  $m_{\text{ПВГ}} = 219$ ,  $m_{\text{ПС}} = 104$ ,  $m_{\text{ПММА}} = 100$ , где  $p_{\text{ПВГ}}$ ,  $p_{\text{ПС}}$ ,  $p_{\text{ПММА}}$  — массы повторяющихся мономерных звеньев соответствующих полимеров, а  $p_{\text{AM}}$ ,  $p_{\text{ПВГ}}$  — средние степени полимеризации соответствующих блоков, в случае ПС и в случае ПММА получаем

$$(M_{\text{AM}} / M_{\text{ПВГ}})_{\text{кр}} \approx 8, \quad r_{\text{кр}} \approx 0,125 \quad m_{\text{AM}} / m_{\text{ПВГ}} \approx 0,06 \quad (3)$$

Полученные соотношения и цифры могут рассматриваться лишь как полезные оценки, так как, по всей видимости, роль аморфного блока не может сводиться к роли растворителя во всей области концентраций, значений ММ и  $r$ . Обсудим уравнение (1a) и следующий из него вывод о линейном росте  $\varphi^*$  при увеличении  $M_{\text{AM}}$ .

При малых долях аморфного блока этот вывод противоречит результатам работы [1]. В этой работе зависимость  $\varphi^*$  от доли аморфного блока не получена в аналитическом виде. Однако из приведенных в работе графиков следует, что указанная зависимость немонотонна и имеет минимум при малых долях аморфного блока, причем в окрестностях минимума  $\varphi^* < \varphi_{\text{ПВГ}}^*$ , а потом  $\varphi^*$  монотонно возрастает с возрастанием доли аморф-

ных звеньев в молекуле блок-сополимера. Наличие минимума можно объяснить тем, что при очень малых  $M_{\text{ам}}$  аморфный блок еще не принимает конформацию гауссова клубка и его добавление к жесткому блоку как бы увеличивает длину последнего. Это разумно с физической точки зрения, и, следовательно, вывод о роли аморфного блока как только высокомолекулярного растворителя вряд ли можно распространить на область малых значений  $M_{\text{ам}}$ . Во всяком случае это требует экспериментальной проверки.

Гипотеза о поведении аморфного блока как высокомолекулярного растворителя предполагает такую модель структуры системы (модель 1), согласно которой аморфные блоки, так же как и низкомолекулярный растворитель, входят в единую жидкокристаллическую фазу при концентрациях блок-сополимера, больших  $\phi^*$  (рис. 2, а). Согласно работе [1], в системах блок-сополимер — растворитель микрофазовое разделение не рассматривается; наличие аморфного блока приводит лишь к смещению фазовой диаграммы и уменьшению порядка внутри жидкокристаллической фазы.

С другой стороны, может быть предложена другая модель (рис. 2, б), согласно которой в растворе блок-сополимера происходит микрофазовое разделение внутри «единой» жидкокристаллической фазы (модель 2); при этом также может происходить уменьшение порядка в этой фазе.

Такая модель предполагает следующее: она противоречит нашей гипотезе о роли аморфного компонента; так как аморфный блок находится вне доменов с жестким блоком и «оттягивает» на себя еще часть низкомолекулярного растворителя, то локальная концентрация жесткого блока в соответствующих доменах значительно выше наблюдаемой  $\phi_{\text{ПБГ}}^*$ .

Эта модель, по нашему мнению, более правдоподобна при высоких концентрациях блок-сополимера ( $\phi \rightarrow 1$ ). Рассмотрим аргументы в пользу этой модели.

Известно, что при достаточно большой ММ блок-сополимеров и положительных значениях параметра взаимодействия блоков в блок-сополимерах всегда должно происходить микрофазовое разделение; при фиксированной общей ММ доля одного из блоков не должна быть очень малой.

Микрофазовое разделение с образованием суперрешеток действительно наблюдалось [6] в блок-сополимерах, где одним из блоков был ПБГ.

Кроме того, в случае модели 2 при удалении растворителя должны образовываться домены «чистого» ПБГ, а в случае модели 1 при высыхании должна образовываться фаза, представляющая собой раствор одного полимерного компонента в другом.

Широкоугловые рентгенограммы пленок из блок-сополимеров показывают, что при удалении растворителя происходит выделение фазы ПБГ. Это следует из того, что межплоскостное расстояние, соответствующее расстояниям между блоками ПБГ (13,5–13,9 Å), оказывается примерно таким же, что и межмолекулярные расстояния (12,5–14,5 Å) в образцах из гомополимера ПБГ [7]. Отметим, что выделение анизотропной фазы ПБГ, наблюдаемой не только рентгенографически, но и в поляризационный микроскоп, происходит даже в тех случаях, когда неравенство (2)

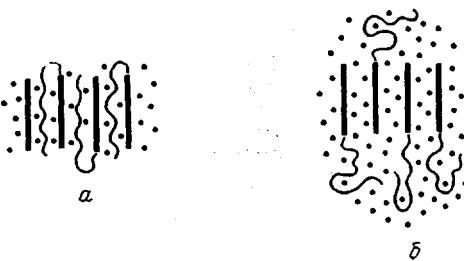


Рис. 2. Модели надмолекулярной организации системы блок-сополимер — растворитель. а — модель 1: карбопеневой блок (волнистые линии) наряду с низкомолекулярным растворителем (точки) располагается между молекулами мезогенного блока (прямые линии); б — модель 2: карбопеневой блок находится вне микродоменов из мезогенных блоков; низкомолекулярный растворитель располагается между различными микродоменами

не выполняется. Так, для блок-сополимера ПММА : ПБГ=11 : 1 типа АБА с ММ блоков  $M_{\text{ПБГ}}=12\,000$  и  $M_{\text{ПММА}}=63\,000$  из рис. 1 находим  $\Phi_{\text{ПБГ}}^* \approx 45\%$ . Подставляя это значение в выражение (2), получаем, что неравенство не соблюдается. Следовательно, пленка блок-сополимера должна быть аморфной; тем не менее она анизотропна. Очевидно, из-за сегрегации и перераспределения низкомолекулярного растворителя крупные домены с жидкокристаллической структурой могут образовываться и в растворе.

Таким образом, гипотеза о том, что роль аморфного компонента в блок-сополимерах с мезогенным блоком ПБГ сводится к роли химически связанный высокомолекулярного растворителя, справедлива лишь в первом приближении для оценки первой критической концентрации в умеренно концентрированных растворах.

В «сухих» образцах (100%-ная концентрация) и, по-видимому, при высоких концентрациях указанная гипотеза несправедлива. Кроме того, согласно работе [1], гипотеза может быть несправедлива также и в умеренно концентрированных растворах, если доля аморфного блока очень мала.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Matheson R. R., Flory P. J.* Macromolecules, 1981, v. 14, № 4, p. 954.
2. *Волчек Б. З., Пуркина А. В., Лебедев Г. А., Власов Г. П., Овсянникова Л. А.* Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 4, с. 841.
3. *Власов Г. П., Рудковская Г. Д., Овсянникова Л. А., Бараповская И. А., Соколова Т. А., Ульянова Н. Н., Шестова Н. В.* Высокомолек. соед., Б, 1980, т. 22, № 3, с. 216.
4. *Kubo M., Ogino K.* Molec. Cryst., 1979, v. 53, № 1–2, p. 207.
5. *Doty P., Bradbury J. J.* Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, № 5, p. 947.
6. *Douy A., Gallot B.* Polymer, 1982, v. 23, № 7, p. 1039.
7. *Bamford C. H., Hanby W. E., Happen F.* Proc. Roy. Soc. A, 1951, v. 205, № 1, p. 30.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
10.X.1983

УДК 541.64:539.3

## УРОВНИ ПРОЧНОСТИ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОЛИИМИДАХ

*Дой Б., Каримов С. Н., Князев В. Е.,  
Сидякин П. В., Когай Ю. В., Лаврентьев В. В.*

Как известно, надмолекулярная гетерогенность строения полимеров — причина локальных перенапряжений и образования в их структуре различных типов дефектов, определяющих прочность полимеров [1].

Установлено [2], что каждому типу дефектов должен соответствовать свой уровень разрывного напряжения в виде максимумов на кривой распределения прочности. В полимерах уровни прочности наблюдали в работах [3–6]. При этом предполагали, что уровни прочности проявляются в определенных условиях и связаны с релаксационными явлениями.

В связи с этим в настоящей работе приведены результаты исследования условий проявления уровней прочности в полиимидных пленках.

Исследовали образцы промышленных полиимидных пленок ПМ-4 толщиной 0,035, шириной 1,9 и длиной рабочей части 22 мм. Измерения проводили на разрывных машинах со скоростью нагружения  $4 \cdot 10^{-2}$  Н/с при 77, 113, 223, 293 и 643 К. На каждую температуру приходилось 150 испытанных образцов. Измеряли фактическое разрывное напряжение  $\sigma_p^*$ , рассчитанное на разрушающее сечение. По этим данным строили интегральные и дифференциальные кривые распределения в виде зависимости плотности вероятности  $\rho(\sigma)$  от величины разрывного напряжения  $\sigma_p^*$ . Методика статистических исследований подробно описана в работе [2]. Уровни прочности выявляли варьированием температуры опыта.