

УДК 541.64:536.7

**ОСОБЕННОСТИ ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛИБЛОЧНЫХ  
БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИАРИЛЕНСУЛЬФОНОКСИДА  
И ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА**

Годовский Ю. К., Волегова И. А., Озерин А. Н., Ребров А. В.

На основе изучения плавления (метод ДСК) и кристаллической структуры (рентгеновский метод) для полиблочных блок-сополимеров полияриленсульфоноксида и полиэтиленоксида установлено, что понижение их температуры плавления связано с уменьшением толщины ламелей полиэтиленоксида и общей степени кристалличности по сравнению с гомополимером. С увеличением содержания второго аморфного компонента и понижением температуры кристаллизации это влияние проявляется в большей мере. Установлено, что дополнительное понижение температуры плавления наблюдается для тех блок-сополимеров, в которых в области больших переохлаждений достигается режим кристаллизации III.

Согласно термодинамической теории [1], наблюдаемое понижение температуры плавления  $T_{\text{пл}}$  кристаллического полимера в присутствии аморфного компонента (смеси полимер – низкомолекулярное вещество, смеси полимеров, блок-сополимеры) обусловлено только эффектом разбавления аморфным компонентом без учета морфологических изменений и применимо только для тех полимерных систем, в которых оба компонента совместимы выше  $T_{\text{ал}}$ .

К таким системам можно отнести смеси ПВДФ – ПММА [2] и ПВДФ – полиэтилметакрилата (ПЭМА) [3]. Для подтверждения того, что на положение  $T_{\text{пл}}$  в этих смесях не оказывают заметного влияния морфологические изменения кристаллического компонента, авторы работ [2, 3], исследуя кристаллизацию в изотермических условиях, показали, что зависимости  $T_{\text{пл}}=f(T_{\text{кр}})$  смесей ПВДФ – ПММА и ПВДФ – ПЭМА линейны и хорошо описываются уравнением

$$T_{\text{пл}} = (1 - \Phi) T_{\text{пл}^0} - \Phi T_{\text{кр}}, \quad (1)$$

где  $\Phi$  – параметр морфологической устойчивости. Значение параметра  $\Phi$ , определяющее наклон прямых  $T_{\text{пл}}=f(T_{\text{кр}})$ , постоянно независимо от состава системы, а экстраполяция каждой зависимости до пересечения с прямой  $T_{\text{пл}}=T_{\text{кр}}$  дает значение равновесной температуры плавления смеси данного состава  $T_{\text{пл}}^0$ . С другой стороны, причиной понижения температуры плавления может быть и уменьшение размеров кристаллитов, т. е. морфологический фактор. Если понижение  $T_{\text{пл}}$  обусловлено главным образом морфологическими эффектами, то параметр  $\Phi$  должен зависеть от состава системы, а зависимость  $T_{\text{пл}}=f(T_{\text{кр}})$  должна представляться набором прямых с различными наклонами, экстраполяция которых должна приводить к единой равновесной температуре плавления. Такой вид зависимости для реальных полимерных систем экспериментально не наблюдался, однако зависимости  $T_{\text{пл}}=f(T_{\text{кр}})$ , полученные для смесей полиэтиленоксид ПЭО – ПММА [4], в большей мере соответствуют этому случаю, чем первому, поскольку характеризуются наличием единой  $T_{\text{пл}}^0$  независимо от состава смеси, а их наклон (морфологический фактор) оказывается зависящим не только от состава, но и от  $T_{\text{кр}}$ . Кроме того, результаты рентгеноструктурных исследований смесей ПЭО – ПММА [5], а также других смесей аморфных и кристаллических полимеров [6] указывают на значительное изменение толщины ламелей и размеров кристаллитов при изменении состава системы и  $T_{\text{кр}}$ . Таким образом, очевидно, что при анализе плавления полимерных систем необходимо учитывать влияние морфологических изменений.

В связи с этим цель настоящей работы – исследование характера плавления блок-сополимера с совместимыми компонентами на примере полиблочных блок-сополимеров ПЭО – полияриленсульфоноксид (ПАСО).

Поскольку формирование кристаллической структуры полимерной системы происходит в процессе кристаллизации, ее морфология в значительной степени определяется условиями и кинетикой кристаллизации. Поэтому представляло интерес анализировать поведение блок-сополимеров:

ПЭО – ПАСО при плавлении, учитывая морфологический (размеры кристаллитов), термодинамические (степень кристалличности) и кинетические (скорость кристаллизации) изменения в зависимости от состава и  $T_{kp}$ .

Методы получения и общая характеристика фазового состава блок-сополимеров ПЭО – ПАСО даны в работе [7]. Изучали три ряда блок-сополимеров, состав которых приведен в таблице.

Определение  $T_{pl}$  кристаллизующихся блок-сополимеров ПЭО – ПАСО в зависимости от  $T_{kp}$  проводили с помощью калориметра ДСК-2 («Перкин – Эльмер»). После выдержки при 353 К в течение 10 мин образцы охлаждали со скоростью 320 град/мин до  $T_{kp}$  и проводили изотермическую кристаллизацию. После завершения кристаллизации образцы нагревали со скоростью 20 град/мин и проводили плавление. Серия опытов, в которых длительность кристаллизации превышала 1 ч, была проведена на калориметре ДАК-1. В этом случае образцы после предварительного прогревания при 353 К в течение 10 мин вносили в ячейку калориметра, терmostатированного при температуре кристаллизации. Плавление закристаллизованных в таких условиях образцов изучали на ДСК-2. По теплотам плавления блок-сополимеров определяли степень кристалличности ПЭО в зависимости от  $T_{kp}$  по следующей формуле:

$$\alpha = \Delta H_t / \Delta H \quad (2)$$

где  $\Delta H_t$  – удельная теплота плавления ПЭО, закристаллизованного при данной температуре;  $\Delta H$  – удельная теплота плавления полностью кристаллического ПЭО, равная  $1,88 \cdot 10^5$  Дж/кг [8].

Рентгеноструктурные исследования методом малоуглового рассеяния для одного ряда блок-сополимеров на основе ПАСО с  $M=4700$  проводили на дифрактометре КРМ-2 на Си  $K_{\alpha}$ -излучении с использованием Ni-фильтра. Время накопления составляло 40 с, толщина образцов 500–1000 мкм.

Учет коллимационных искажений, обусловленных щелевой схемой коллимации, проводили согласно работе [9]. Для расчета большого периода  $L$ , т. е. среднего расстояния между центрами соседних ламелей, использовали исправленные на фактор Лоренца кривые рассеяния [10]  $I(\phi)\phi^2=f(\phi)$ , где  $I(\phi)$  – интенсивность рассеяния при «точечной» коллимации. Величину большого периода определяли по формуле

$$L = \lambda / \phi_m, \quad (3)$$

где  $\phi_m$  – положение максимума на исправленных кривых,  $\lambda$  – длина волн Си  $K_{\alpha}$ -излучения (0,154 нм).

Полученные значения  $T_{pl}$  для блок-сополимеров различного состава, а также гомополимеров ПЭО с  $M=6000$  и 20 000 в зависимости от  $T_{kp}$  представлены на рис. 1, а значения  $\alpha$  – на рис. 2. Как следует из рис. 1 и 2,  $T_{pl}$  и  $\alpha$ -исследованных блок-сополимеров при любых значениях состава и  $T_{kp}$  оказываются ниже значений  $T_{pl}$  и  $\alpha$  гомополимера соответствующей ММ. При этом зависимости  $T_{pl}=f(T_{kp})$  и  $\alpha=f(T_{kp})$  блок-сополимеров, так же как и гомополимеров ПЭО, имеют S-образный вид: в области малых

#### Состав и некоторые температурные характеристики блок-сополимеров ПАСО – ПЭО

ММ блоков		ПЭО, вес. %	Кристаллическая структура	$T_{pl}$ , К	$\Delta T^*$ , К	$T_{II-III}$ , К
ПАСО	ПЭО					
1 600	6 000	76	Сферолитная	338	300–305	304
1 600	15 000	89	»	343	315–323	323
1 600	20 000	90	»	343	315–323	323
1 600	40 000	95	»	343		
4 700	6 000	54	Мелкокристаллическая	338	–	–
4 700	15 000	75	Сферолитная	343	307–316,5	316,5
4 700	20 000	80	»	343	316–320	320
4 700	40 000	89	»	343	–	–
13 500	6 000	30	Мелкокристаллическая	338	–	–
13 500	15 000	52	То же	343	307–316,5	316,5
13 500	40 000	74	Сферолитная	343	–	–

\* Температурный интервал дополнительной ступени на зависимости  $T_{pl} = f(T_{kp})$ .

\*\* Температура перехода от режима кристаллизации II к режиму III.

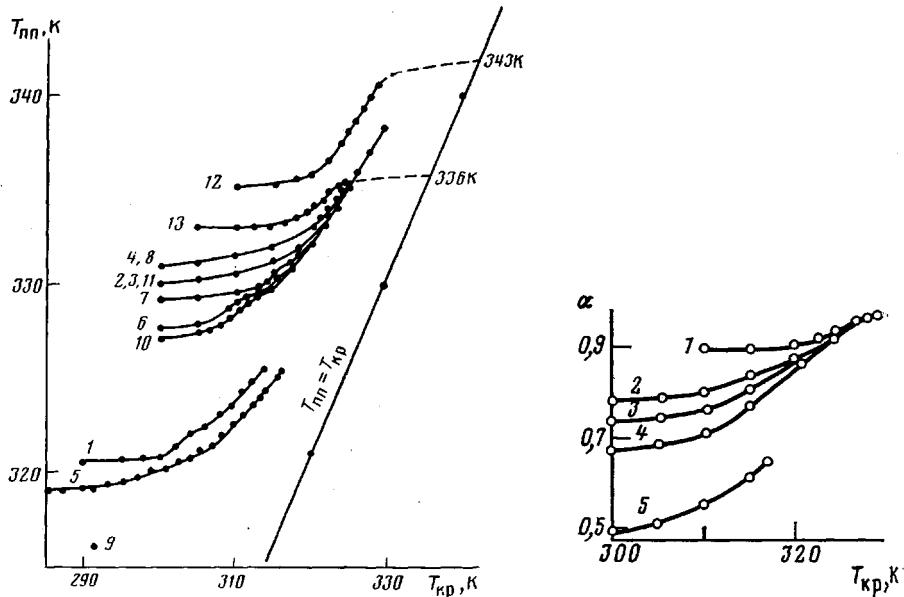


Рис. 1

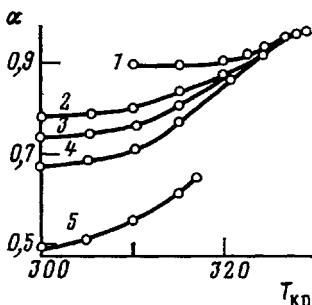


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости  $T_{\text{пл}}=f(T_{\text{кр}})$  блок-сополимеров ПАСО – ПЭО с молекулярными массами блоков 1600 – 6000 (1), 1600 – 15 000 (2), 1600 – 20 000 (3), 1600 – 40 000 (4), 4700 – 6000 (5), 4700 – 15 000 (6), 4700 – 20 000 (7), 4700 – 40 000 (8), 13 500 – 6000 (9), 13 500 – 15 000 (10), 13 500 – 40 000 (11), ПЭО с  $M=20 000$  (12), ПЭО с  $M=6000$  (13)

Рис. 2. Зависимости  $\alpha=f(T_{\text{кр}})$  для ПЭО с  $M=6000$  и  $20 000$  (1) и для блок-сополимеров ПАСО – ПЭО с молекулярными массами блоков 4700 – 40 000 (2), 4700 – 20 000 (3), 4700 – 15 000 (4), 13 500 – 1500 (5)

и больших переохлаждений  $T_{\text{пл}}$  и  $\alpha$  незначительно зависят от  $T_{\text{кр}}$ , в области средних резко возрастают при увеличении  $T_{\text{кр}}$ . Блок-сополимеры с ПЭО-блоками, имеющими одинаковые значения равновесной температуры плавления  $T_{\text{пл}}^0$  (таблица), характеризуются при высоких  $T_{\text{кр}}$  единой зависимостью  $T_{\text{пл}}=f(T_{\text{кр}})$ , стремящейся к зависимости  $T_{\text{пл}}=f(T_{\text{кр}})$  гомополимера соответствующей ММ [8]. Зависимости  $\alpha=f(T_{\text{кр}})$  при увеличении  $T_{\text{кр}}$  также имеют тенденцию к слиянию в единую зависимость, стремящуюся к зависимости  $\alpha$  для гомополимера. В то же время при кристаллизации в области больших переохлаждений блок-сополимеры имеют тем более низкие значения  $T_{\text{пл}}$  и  $\alpha$ , чем меньше ММ полиэтиленоксида и его содержание. Кроме того, на зависимости  $T_{\text{пл}}=f(T_{\text{кр}})$  для некоторых блок-сополимеров установлено наличие дополнительной ступени.

Теперь проведем сравнительное рассмотрение данных по плавлению и рентгеноструктурных данных. Значения большого периода  $L$ , определенные по положению максимума на малоугловых рентгенограммах, для блок-сополимеров ПАСО – ПЭО различного состава, а также ПЭО с  $M=20 000$  [5] в зависимости от  $T_{\text{кр}}$  приведены на рис. 3, а.

Наблюдения под оптическим микроскопом показывают, что ПЭО в блок-сополимерах при содержании аморфного компонента до  $\sim 40\%$ , так же как и гомополимер, кристаллизуется с образованием сферолитов [7]. Такие образцы характеризовались наличием малоуглового рефлекса на рентгенограммах. Для блок-сополимера на основе ПАСО с  $M=4700$  и ПЭО с  $M=6000$ , в котором ПЭО кристаллизуется с образованием мелкоクリSTALLической структуры, малоугловой рефлекс не был зарегистрирован.

Известно [11], что малоугловая рентгенограмма образцов, содержащих сферолиты, может быть интерпретирована как совокупность рентгенограмм ламелярных систем, имеющих всевозможные ориентации в пространстве. Поэтому величину большого периода  $L$ , найденного из соответствующей кривой рассеяния, можно использовать для оценки величины продольного размера ламели  $X_{\text{кр}}$  и размера аморфной области  $X_a$ .

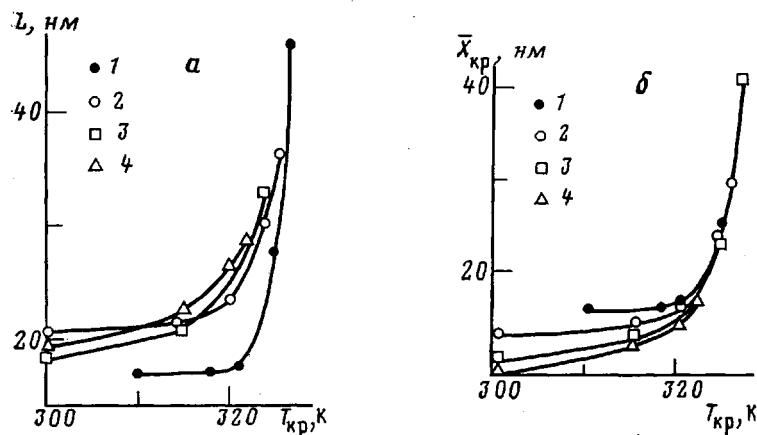


Рис. 3. Значения большого периода  $L$  (а) и толщины ламелей  $X_{\text{кр}}$  (б) в зависимости от  $T_{\text{кр}}$  для ПЭО с  $M=20\,000$  (1) [5] и блок-сополимеров ПАСО – ПЭО с молекулярными массами блоков 4700 – 40 000 (2), 4700 – 20 000 (3) и 4700 – 15 000 (4)

Под оптическим микроскопом видно, что сферолиты ПЭО заполняют весь объем блок-сополимеров [7], т. е. аморфный компонент полностью находится в межламелярных областях. В этом случае для оценки толщины кристаллических ламелей ПЭО (при условии близких значений плотностей обоих компонентов:  $\rho_{\text{ПАСО}}=1,25 \cdot 10^3$  и  $\rho_{\text{ПЭО}}=1,24 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>) может быть использована следующая формула:

$$X_{\text{кр}} = L g_2 \alpha, \quad (4)$$

где  $\alpha$  и  $g_2$  – степень кристалличности, определенная по формуле (2), и весовая доля кристаллизующегося компонента в блок-сополимере.

Значения толщины ламелей ПЭО, определенные по формуле (4), в зависимости от состава и  $T_{\text{кр}}$  представлены на рис. 3, б. Как следует из этих данных,  $X_{\text{кр}}$  ПЭО как в гомополимере, так и блок-сополимерах ПАСО – ПЭО уменьшается при понижении  $T_{\text{кр}}$ , однако значения  $X_{\text{кр}}$  в блок-сополимерах значительно меньше. Соответственно наблюдается понижение  $T_{\text{пл}}$  как гомополимера, так и блок-сополимеров. Следовательно, возрастание  $L$  для блок-сополимеров по сравнению с гомополимером связано с увеличением толщины аморфного слоя, хотя толщина кристаллических ламелей при этом уменьшается.

К аналогичному выводу пришли авторы работы [6], которые с помощью малоугловых рентгенограмм для смеси совместимых изотактического ПС (ИПС) и поли-2,6-диметилфениленоксида (ПФО) определили основные структурные параметры: толщину кристаллических ламелей ИПС и смешанного аморфного слоя и степень кристалличности.

На рис. 4 приведены зависимости  $T_{\text{пл}}=f(1/X_{\text{кр}})$  для блок-сополимеров ПАСО – ПЭО различного состава и гомополимера ПЭО с  $M=20\,000$ . Согласно формуле Томсона [12], наклон этих зависимостей определяется следующим выражением:

$$K = \frac{2\sigma_e T_{\text{пл}}^0}{\Delta H_{\text{пл}}}, \quad (5)$$

где  $\Delta H_{\text{пл}}$  – объемная теплота плавления ПЭО ( $2,33 \cdot 10^8$  Дж/м<sup>3</sup>);  $T_{\text{пл}}^0$  – равновесная температура плавления кристаллитов ПЭО бесконечных размеров (343 К [8]);  $\sigma_e$  – свободная поверхностная энергия торцевой поверхности кристаллитов. Анализ температур плавления в соответствии с уравнением (5) показал, что  $\sigma_e=44,2 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup> для гомополимера ПЭО и  $\sigma_e=54,4 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup> для блок-сополимеров ПАСО – ПЭО. Эти данные хорошо согласуются со значениями  $\sigma_e$ , полученными при изучении кинетики кристаллизации соответственно гомополимеров ПЭО [12], а также блок-сополимеров ПАСО – ПЭО [7].

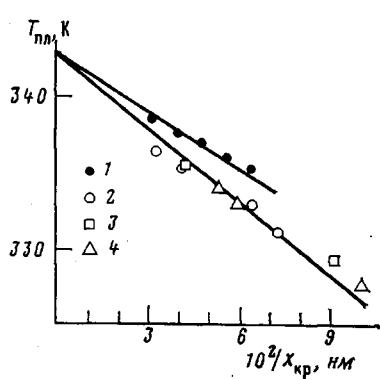


Рис. 4

Рис. 4. Зависимости  $T_{\text{пл}}=f(1/X_{\text{кр}})$  для ПЭО с  $M=20\,000$  (1) и блок-сополимеров: ПАСО – ПЭО с молекулярными массами блоков 4700 – 40 000 (2), 4700 – 20 000 (3) и 4700 – 15 000 (4)

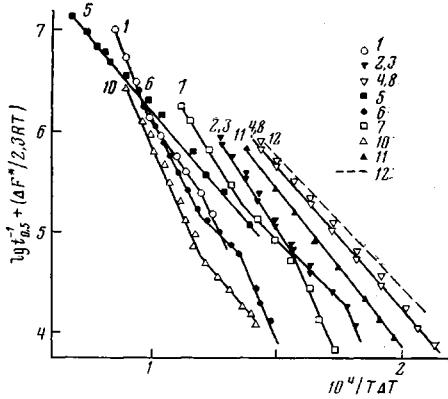


Рис. 5

Рис. 5. Кинетические данные по кристаллизации блок-сополимеров ПАСО – ПЭО в спрямленных координатах (обозначения, как на рис. 4)

Таким образом, основной вывод из рассмотренных данных сводится к тому, что увеличение содержания аморфного компонента в блок-сополимерах оказывает такое же влияние на кристаллизацию ПЭО, как понижение  $T_{\text{кр}}$  при кристаллизации гомополимера, причем понижение  $T_{\text{пл}}$  кристаллизующегося компонента имеет кинетическую природу и обусловлено уменьшением размеров кристаллитов. Равновесная температура плавления независимо от состава системы равна  $T_{\text{пл}}^0$  гомополимера.

Вывод о кинетической природе понижения  $T_{\text{пл}}$  блок-сополимеров ПАСО – ПЭО хорошо согласуется с результатами кинетических исследований скорости кристаллизации [13]. На рис. 5 приведены данные по скорости кристаллизации блок-сополимеров, представленные в соответствии с кинетической теорией кристаллизации полимеров в координатах  $\lg G + \frac{\Delta F^*}{2,3RT_{\text{кр}}}$  и  $\frac{10^4}{T_{\text{кр}}\Delta T}$ . Для блок-сополимеров с ПЭО  $M=40\,000$ , так

же как и для гомополимеров ПЭО, это прямые зависимости, наклон которых несколько повышается при увеличении содержания ПАСО. На зависимостях блок-сополимеров с ПЭО меньшей ММ наблюдаются скачкообразные изменения наклона прямых при определенных степенях переохлаждения, в результате чего зависимости разбиваются на три участка. Сравнительное рассмотрение рис. 1 и 5 позволяет отметить, что для таких блок-сополимеров на зависимостях  $T_{\text{пл}}=f(T_{\text{кр}})$  наблюдается наличие дополнительной ступени. Следует подчеркнуть, что температурный интервал этой ступени соответствует температурному интервалу третьего низкотемпературного участка кинетической зависимости скорости кристаллизации (таблица).

В работе [14] было показано, что три участка на температурных зависимостях скорости кристаллизации блок-сополимеров ПАСО – ПЭО соответствуют трем различным режимам кристаллизации: по мере увеличения переохлаждения происходит переход от режима кристаллизации I к режиму II, а затем к режиму III. Кристаллизация блок-сополимеров с ПЭО  $M=40\,000$ , так же как и гомополимеров ПЭО, в том интервале  $T_{\text{кр}}$ , который исследовали в настоящей работе, происходит только в режиме II. Для таких блок-сополимеров снижение  $T_{\text{пл}}$  и  $\alpha$  не достигает тех значений, которые получены для блок-сополимеров, характеризующихся при кристаллизации в области больших переохлаждений переходом режим II – режим III.

Согласно теории Гофмана [13], разработанной для кристаллизации гомополимеров, режим III по сравнению с режимами I и II создает наихудшие условия для регулярного складывания цепей кристаллизующегося

полимера. Скорость вторичного зародышеобразования в режиме III значительно превышает скорость горизонтального заполнения подложки, что обеспечивает неравномерный фронт кристаллита и большое число несоседних входов и случайных петель. Однако следует подчеркнуть, что, как показывает теоретический расчет, имеются строгие ограничения на число несоседних входов. Оно не должно превышать 1/3 от общего числа складок без разрушения ламеллярной системы [15]. Аморфная часть кристаллизующегося компонента, состоящая из петель и несоседних входов, в условиях режима III достигает максимального, а степень кристалличности и, следовательно, толщина ламелей — минимальных значений. Так, например, согласно теории Гофмана, толщина кристаллических ламелей полиоксиметилена при кристаллизации по режиму III понижается до величины 10,5 по сравнению с 16,0 нм для режима II [13]. Эти значения толщины ламелей хорошо согласуются с экспериментальными, полученными для полиоксиметилена с помощью малоуглового рассеяния рентгеновских лучей.

Так, можно предположить, что дополнительное понижение  $T_{\text{пл}}$  в блок-сополимерах ПАСО — ПЭО в области низких  $T_{\text{кр}}$  связано с дополнительным уменьшением толщины ламелей ПЭО в условиях режима III кристаллизации. Приведенные результаты по исследованию плавления блок-сополимеров ПАСО — ПЭО позволяют сделать следующие заключения. Присутствие аморфного компонента приводит к понижению  $T_{\text{пл}}$ , связанного с уменьшением толщины ламелей ПЭО и общей степени кристалличности по сравнению с гомополимером, причем чем больше содержание ПАСО и ниже  $T_{\text{кр}}$ , тем это влияние проявляется в большей мере. Для тех блок-сополимеров, в которых в области больших переохлаждений достигается режим кристаллизации III, наблюдается дополнительное понижение степени кристалличности и толщины ламелей, а следовательно, и температуры плавления.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Flory P. J. J. Chem. Phys., 1949, v. 17, № 3, p. 223.
2. Nishi T., Wang T. T. Macromolecules, 1975, v. 8, № 6, p. 909.
3. Kwei T. K., Patterson G. D., Wang T. T. Macromolecules, 1976, v. 9, № 3, p. 780.
4. Martuscelli E., Demma G. B. In: Polymer Blends/Ed by Martuscelli E., Polumbo R., Kruszewski M. N. Y.—L.: Plenum Press, 1980, p. 101.
5. Martuscelli E., Canetti M., Vicini L., Seves A. Polymer, 1982, v. 23, № 3, p. 331.
6. Hammel R., MacKnight W. J., Karasz F. E. J. Appl. Phys., 1975, v. 40, № 10, p. 4199.
7. Годовский Ю. К., Волегова И. А., Аксенов А. И., Сторожук И. П., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, т. 25, 1983, № 9, с. 1998.
8. Годовский Ю. К., Слонимский Г. Л., Гарбар Н. М. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 4, с. 814.
9. Щедрин Б. М., Фейгин Л. А. Кристаллография, 1966, т. 11, № 2, с. 159.
10. Crist B., Morosoff N. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1973, v. 11, № 5, p. 1023.
11. Герасимов В. И. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: НИФХИ, 1980.
12. Buckley C. P., Kovacs A. J. Colloid and Polymer Sci., 1975, v. 254, № 8, p. 46.
13. Hoffman J. D. Polymer, 1983, v. 24, № 1, p. 3.
14. Годовский Ю. К., Волегова И. А. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 7, с. 1397.
15. Guttman C. M., DiMarzio E. A., Hoffman J. D. Polymer, 1981, v. 22, p. 1466.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
18.VI.1984

#### FEATURES OF MELTING OF POLYBLOCK BLOCK COPOLYMERS OF POLYARYLENESULFONE OXIDE AND POLYETHYLENE OXIDE

Godovskii Yu. K., Volegova I. A., Ozerin A. N., Rebrov A. V.

#### Summary

The relation of decrease of the melting point of polyblock block copolymers of polyarylenesulfone oxide and polyethylene oxide with decrease of the thickness of polyethylene oxide lamells and overall crystallinity comparing with homopolymer is shown from the DSC data and X-ray data. This effect becomes more pronounced with enhancing of content of the second amorphous component and decreasing of the crystallization temperature. The additional decrease of the melting point is observed for block copolymers having the particular regime of crystallization in the region of high supercoolings.