

УДК 541.64:536.6:547.1'128

**АНОМАЛИИ ТЕПЛОЕМКОСТИ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ
В ПОЛИКАРБОНАТУРТАНСИЛОКСАННЫХ
БЛОК-СОПОЛИМЕРАХ**

Берштейн В. А., Левин В. Ю., Егорова Л. М., Егоров В. М.,
Жданов А. А., Слонимский Г. Л., Макарова Л. И.,
Мартirosов В. А.

Методом ДСК при 100–500 К исследованы релаксационные переходы в гибких и жестких блоках ряда поликарбонатуртансилооксановых блок-сополимеров, различающихся концентрацией компонентов, их ММ и термической предысторией. Определены величины скачков теплоемкости, температуры, ширина интервалов и энергии активации переходов. Обнаружен ряд аномалий проявления переходов в обоих компонентах сополимеров. Температурные смещения переходов не связаны непосредственно с ММ блоков. Объяснение наблюдавших явлений дано на основе представления об общей природе α - и β -релаксации в линейных полимерах.

В ряде работ были обнаружены аномалии проявления релаксационных переходов в области стеклования у микрофаз, образованных жесткими и гибкими блоками блок-сополимеров, относительно переходов в соответствующих гомополимерах [1–9]. В частности, при изучении методом ДСК переходов в блок-сополимерах на основе ПДМС и полифенилсиликсесквиоксана (ПФССО) в работах [6, 9] обнаружен целый ряд особенностей, отличающих характер релаксации в ПДМС-фазе от релаксации в гомо-ПДМС в области стеклования. Эти особенности были объяснены [9], исходя из представления [10–12] об общей природе α - и β -переходов в линейных (нежесткочленных) полимерах. В силу специфики проявления движения в жестких ПФССО-блоках в указанных работах рассматривали только переходы в ПДМС-фазе.

В настоящей работе проведено исследование методом ДСК релаксационных переходов в поликарбонатуртансилооксановых блок-сополимерах, причем в микрофазах, образованных как гибкими (ПДМС), так и жесткими (ПК) блоками¹.

Образцы получали взаимодействием дифенилметаандиизоцианата с олигокарбонатами и олигосилооксандиолами [14]. Измерение температурных зависимостей изменения теплоемкости ΔC_p проводили на калориметре DSC-2 «Перкин – Эльмер» при нагревании с различными скоростями $v=5–40$ град/мин в атмосфере азота в интервале 100–500 К. Как и в работе [9], определяли температуры релаксационных переходов T_{α} на полувысоте ступенек ΔC_p и в максимумах эндотермических пиков, ширину интервалов переходов $\Delta T_{\alpha}=T_k-T_n$ (T_n и T_k – температуры начала и конца области аномалии теплоемкости), величины ступенек ΔC_p , а также по смещению T_{α} при варьировании скорости нагревания эффективные энергии активации переходов Q .

В таблице приведены полученные методом ДСК характеристики релаксационных переходов в микрофазах, образованных ПДМС- и ПК-блоками в образцах различного состава и предыстории, а также для олигокарбоната (степень полимеризации $m=6$), ПК с $M \approx 10^3$ и ПДМС с $M \approx (1,5–6) \cdot 10^3$. Ряд экспериментальных зависимостей $\Delta C_p(T)$ приводится на рис. 1.

Блоки ПДМС. Для блоков ПДМС наблюдается в основном та же картина, что и в случае блок-сополимеров ПДМС – ПФССО [9]. В образцах,

¹ Блоки ПК с кислородными шарнирами в цепях и величиной сегмента Куна 14 Å [13] могут быть названы жесткими лишь условно, в силу их относительно высокой T_c по сравнению с ПДМС.

Характеристики переходов в гибких и жестких блоках сополимеров ПДМС – ПК и в соответствующих гомополимерах

Образцы			T_H , К	T_P , К	ΔT_P , К	Q , кДж/моль	ΔC_p , Дж/г·град	T_H , К	T_P , К	ΔT_P , К	Q , кДж/моль	ΔC_p , Дж/г·град		
$n_{\text{ПДМС}}/m_{\text{ПК}}$	$M_{\text{ПДМС}}/M_{\text{ПК}}$	$c_{\text{ПК}}$, вес. %	блоки ПДМС						блоки ПК					
35/6	2600/1520	37	150	153	6	120	0,12	320	355 414	94	120 500	0,17		
35/6 *	2600/1520	37	152	154,5	7	–	0,09	300	323 422	130	90 480	–		
35/10	2600/2540	49	145	148	7	110	0,09	330	356 414	84	–	0,23		
35/10 *	2600/2540	49	149	153	8	120	0,05	320	334 348	32	–	–		
35/10 **	2600/2540	49	138	143	10	–	0,02	–	–	–	–	–		
17/10	1260/2540	67	137	140	6	85	0,025	320	356 412	92	–	0,36		
17/10 *	1260/2540	67	155	158,5	7	60–70	0,02	300	324 352 370–405	105	110	–		
17/15	1260/3800	75	130	133	6	70	0,01	350	362 391 420	75	–	0,25		
17/15 *	1260/3800	75	155	159	5	60–70	0,02	320	344 378	65	–	–		
9/15	670/3800	85	154	160	12	–	0,015	310	342 406	96	–	0,22		
–/6	–/1520	100	–	–	–	–	–	356	$T_c=361$	11	$Q_\alpha \approx 400$	0,31		
–/10 ³	–/2,5 · 10 ⁵	100	–	–	–	–	–	418	$T_c=423$	10	$Q_\alpha \approx 460$	0,29		
20–80/–	$(1,5–6) \cdot 10^3/–$	–	–	$T_c=150–153$	3	$Q_\alpha=110 \pm 10$	0,37	–	$T_\beta=330–360$	–	$Q_\beta \approx 110–120$	–		
				$T_P=130–135$	~10	$Q_\beta=40 \pm 5$	~0,03	–	–	–	–	–		

* Образцы закалены от температуры 530 К в жидкый азот.

** Смесь блок-сополимера с 82% гомо-ПК.

Примечание. Температуры даны для скорости нагревания 20 град/мин, а значения ΔC_p — в расчете на 1 г блок-сополимера (определенны при первом сканировании); β -переход в гомо-ПК и его параметры получены по методике работы [11].

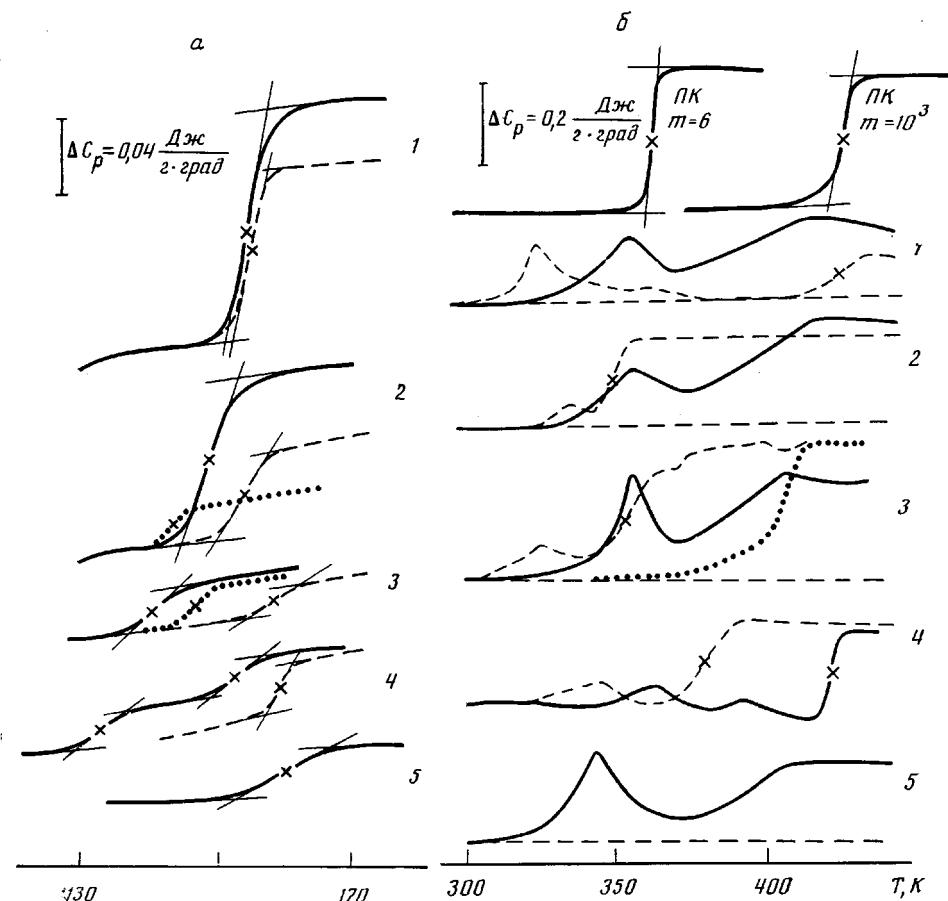


Рис. 1. Кривые ДСК в области релаксационных переходов. а: ПДМС-блоки сополимеров ПДМС : ПК составов 35 : 6 (1); 35 : 10 (2); 17 : 10 (3), 17 : 15 (4); 9 : 15 (5). Сплошные линии — образцы, полученные из раствора; штриховые линии — образцы, закаленные в жидком азоте; пунктир 2 — смесь блок-сополимера с 82% гомо-ПК; пунктир 3 — образцы, предварительно нагретые до 440 К; б: ПК-блоки (при $T \geq 300$ К) тех же сополимеров 1–5. Сверху — кривые ДСК для олигокарбоната с $m=6$ и гомо-ПК с $m \approx 10^3$

полученных из раствора, при концентрации блоков $c_{\text{ПК}} \geq 50$ вес.% $T_{\text{п}}$ смещается в область низких температур (от 153 до 133 К); чем выше концентрация $c_{\text{ПК}}$, тем это смещение больше. Смещение блок-сополимера в растворе с высокомолекулярными гомо-ПК приводит к дополнительному смещению $T_{\text{п}}$ (рис. 1, а). По мере уменьшения $T_{\text{п}}$ наблюдается одновременно и снижение энергии активации Q от 120 до 70 кДж/моль. Смещение $T_{\text{п}}$ ПДМС-фазы в блок-сополимерах ПДМС – ПК в сторону низких температур наблюдали также динамическим механическим, диэлектрическим и ЯМР-методами [4]. Напомним, что в случае блок-сополимеров ПДМС – ПФССО Q также уменьшалась до 50 кДж/моль [9].

Из представления об α - и β -переходах как межмолекулярно кооперированном и кинетически независимом движении участков цепей, близких по величине к сегменту Куна [10–12], эта аномалия объясняется, как и в работе [9], уменьшением степени кооперативности движения сегментов соседних цепей ПДМС, т. е. переходом от кооперативных актов α -релаксации к промежуточным по степени кооперативности сегментальным движениям ($Q_{\beta} < Q_i < Q_{\alpha}$) и в пределе к β -переходу. Причиной этого является уменьшение плотности упаковки сегментов и возникновение повышенного свободного объема в ПДМС-фазе, очевидно, вследствие различия коэффициентов термического расширения ПДМС и ПК [4, 5]. Для блок-сополимеров ПДМС – ПФССО возникновение добавочного свободного объема в ПДМС-фазе было подтверждено рентгенографическим мето-

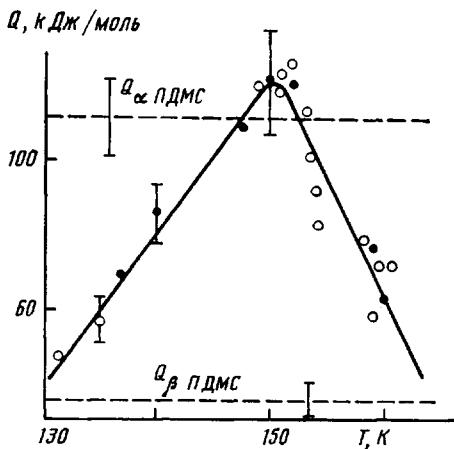


Рис. 2

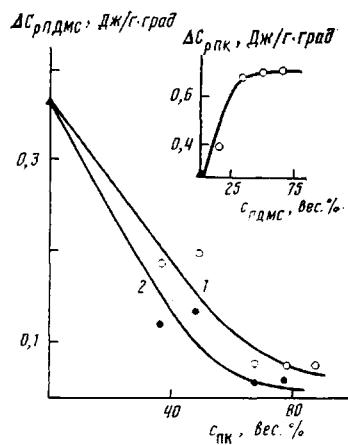


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость между энергией активации и температурой релаксационных переходов в ПДМС-блоках сополимеров ПДМС – ПФССО (светлые кружки [9]) и ПДМС – ПК (темные)

Рис. 3. Зависимости скачков теплоемкости ΔC_p пдмс и ΔC_p пк в исследуемых блок-сополимерах от концентрации в них блоков второй компоненты (1), в том числе у образцов, закаленных в жидкий азот (2)

дом [9]; в случае же ПДМС – ПК этого сделать не удается вследствие частичного наложения основных дифракционных максимумов ПДМС- и ПК-фаз.

Как видно из приводимых результатов, в ряде случаев ступенька ΔC_p при температуре $T_n = T_{c\text{ пдмс}} = 150 - 153$ К полностью исчезает, но для образца 4 с высокой концентрацией ПК наряду с появлением перехода при $T < T_{c\text{ пдмс}}$ сохраняется и переход при $T_{c\text{ пдмс}}$. В работе [4] было показано, что при высоких концентрациях ПК морфология данных блок-сополимеров характеризуется в первом приближении бимодальным распределением ПДМС-фазы по размерам. Можно предположить, что в меньших по размеру (~ 50 Å) областях ПДМС и возникает избыточный свободный объем, приводящий к появлению переходов при $T_n < T_{c\text{ пдмс}}$, в то время как в больших по размеру областях ($\sim 300 - 400$ Å) возможна релаксация возникающего отрицательного давления в силу больших возможностей конформационных перестроек и поэтому $T_n \approx T_{c\text{ пдмс}}$.

Закалка блок-сополимера от 530 К в жидкий азот резко изменяет ход кривых ДСК при низких температурах и тем больше, чем выше концентрация ПК в образцах: при невысоких концентрациях ПК исчезал низкотемпературный сдвиг T_n , при $c_{\text{пк}} = 67$ и 75% после закалки $T_n > T_{c\text{ пдмс}}$ и равна ~ 160 К, а в случае блок-сополимера с очень короткими блоками ПДМС ($n=9$) и $c_{\text{пк}}=85\%$ повышенная $T_n=160$ К наблюдалась уже в исходном, незакаленном образце (рис. 1, а). При этом с ростом $T_n > T_{c\text{ пдмс}}$ энергии активации переходов Q уменьшаются от 120 до 60–70 кДж/моль. В итоге экспериментальные результаты для изучаемых блок-сополимеров удовлетворительно ложатся на ту же экстремальную зависимость $Q(T_n)$ для ПДМС-блоков, что и в случае ПДМС – ПФССО [9] (рис. 2), что свидетельствует об общности явления для разных по химическому строению блок-сополимеров.

Естественно предположить, что закалка из жидкого состояния изменяет морфологию и способствует большему смешению разнородных блоков (их частичное смешение в блок-сополимерах ПДМС – ПК описывается в морфологической модели этих блок-сополимеров в работе [15]), что находит выражение в указанных изменениях кривых ДСК.

Действительно, согласно работе [9], при смешении разнородных блоков, β -переход в которых проявляется в существенно разных температурных диапазонах, можно ожидать снижения степени кооперативности движения сегментов и в пределе осуществления сегментального движения

в каждом виде блоков по β -механизму. При этом в присутствии инородных соседних сегментов в зависимости от их химического строения параметры движения данного сегмента (отвечающего ему переходу) Q^* и T^* могут быть такими же, большими или меньшими, чем Q_β и T_β в гомополимере. Согласно работам [10, 11],

$$Q_\beta \approx (0,3 \pm 0,05) E_k \cdot S + B, \quad (1)$$

где E_k – энергия когезии; S – количество мономерных звеньев в сегменте Куна; член B невелик и соизмерим с барьером внутреннего вращения (в ПДМС и ПК $B \approx 4$ кДж/моль). Поскольку параметр растворимости $\delta = (E_k/V)^{1/2}$ (V – мольный объем),

$$Q_\beta \approx (0,3 \pm 0,05) \delta^2 V S + B \quad (2)$$

Если β -движение данного сегмента происходит в соседстве с сегментами другого полимера с параметром растворимости δ_1 , то в простейшем случае потенциальный барьер этого движения

$$Q^* \approx (0,3 \pm 0,05) \left(\frac{\delta^2 + \delta_1^2}{2} \right) V S + B, \quad (3)$$

а температура его проявления при частоте v , согласно аррениусовскому соотношению, равна (в градусах Кельвина)

$$T^* \approx Q^* \text{ кДж/моль} / (0,25 - 0,019 \lg v) \quad (4)$$

При $\delta_1 \approx \delta$ в пределе основной переход должен смещаться от T_c к T_β . Однако в этом случае различить две возможные причины такого смещения (рост свободного объема и смещение разнородных сегментов), исходя из данных ДСК, затруднительно. Это удается сделать только при значительном различии величин δ и δ_1 , например в блок-сополимерах ПДМС – ПФССО ($\delta_{\text{ПФССО}} \approx 19$ (Дж/см³)^{1/2} [9]) и в исследуемых образцах, для которых $\delta_{\text{ПДМС}} \approx 15$ и $\delta_{\text{ПК}} \approx 20$ (Дж/см³)^{1/2} [16, 17].

Расчет по формулам (3) и (4) показывает, что при смещении блоков ПДМС и ПК следует ожидать изменения параметров основного перехода в блоках ПДМС – снижения $Q_\beta \approx 120$ кДж/моль, в пределе до $Q^* \approx (1,3-1,4) Q_\beta$ ПДМС $\approx 52-56$ кДж/моль и повышения температуры вплоть до $T^* \approx (1,3-1,4) T_\beta$ ПДМС $\approx 170-180$ К, т. е. выше T_c ПДМС. Как и в случае блок-сополимеров ПДМС – ПФССО [9], эта схема качественно правильно предсказывает релаксационные аномалии в блоках ПДМС исследуемых закаленных блок-сополимеров, а для образцов с короткими ($n=9$) блоками ПДМС – и в исходном образце (таблица).

Наблюдаемое уширение интервала ΔT_p в блоках ПДМС при смещении T_p связано, очевидно, с уменьшением масштаба в акте движения [9]. Аномально большое (до 6–7 раз) понижение ΔC_p (в расчете на блоки ПДМС, к которым он относится) с увеличением концентрации жестких блоков (рис. 3) также наблюдалось и для ПДМС – ПФССО [9]. Анализ показал, что наиболее вероятная его причина – подавление подвижности в микрофазах ПДМС жесткими блоками; требуются, однако, дополнительные опыты для однозначной трактовки этого явления.

Блоки ПК. Как видно из рис. 1, 6, аномалии теплоемкости, т. е. характеристики переходов в блоках ПК резко отличаются от таковых для олигокарбоната и высокомолекулярного ПК. У последних на кривых ДСК наблюдается только крутая ступенька ΔC_p при $T_c = 361$ и 423 К соответственно с шириной интервала перехода $\sim 10^\circ$. У исследуемых же образцов аномалии ΔC_p , относящиеся к блокам ПК, проявляются в очень широком диапазоне температур 300–420 К, причем ход кривых ДСК зависит от состава блок-сополимера, но особенно сильно – от их истории.

Напомним, что у ПК, содержащего два шарнирных атома кислорода в каждом мономерном звене, β -релаксация проявляется специфично [11]²:

² Специальная методика выявления на кривых ДСК β -переходов, в частности β - и β' -переходов в ПК [11], в настоящей работе не использовалась. Данные по β' -переходу в ПК, приводимые в таблице, взяты из работы [11].

можно наблюдать β -переход при 150–200 К, у которого единица движения включает 2–3 звена и соответствует сегменту Куна в этом полимере, и β' -переход при 330–360 К с единицей движения в 4 звена; при этом оба перехода аррениусовские и связаны с конформационной подвижностью цепей. Величину движущегося сегмента в α -переходе и расплаве ПК задает β' -релаксация [11, 12].

Как видно из рис. 1, б, для исходных образцов верхний температурный предел аномалий теплоемкости (конец ступеньки ΔC_p) $T_k \approx 410$ – 420 К, т. е. примерно соответствует T_c высокомолекулярного ПК. Переход в блок-сополимере при этой температуре действительно отвечает кооперативному α -переходу: это подтверждает его высокая, неаррениусовская энергия активации $Q \approx 500$ кДж/моль, практически совпадающая с $Q_\alpha = -460$ кДж/моль в ПК (таблица). Особенно интересно, и это обсуждается ниже, что $T_k = 422$ К (при $Q = 480$ кДж/моль) фиксируется в случае очень коротких блоков ПК ($m=6$), в то время как для олигокарбоната с $m=6$ $T_c = 361$ К (при $Q_\alpha \approx 400$ кДж/моль).

Кривые ДСК исходных образцов блок-сополимеров, приводимые на рис. 1, б, характеризуются очень растянутой ступенькой ΔC_p при $T < T_k$ и эндотермическими пиками при 340–360 К. Данная температура и оцененная по смещению пиков с изменением скорости нагревания энергия активации совпадают с $T_{\beta'}$ и энергией активации β' -перехода в ПК $Q_{\beta'} \approx \approx 120$ кДж/моль. Отжиг образцов (нагревание до 440 К с последующим охлаждением) приводит при вторичном сканировании к уменьшению релаксационных аномалий – исчезновению β' -пика и росту крутизны ступеньки ΔC_p (рис. 1, б, пунктирная кривая 3).

Иным образом влияет на ход кривой ДСК закалка в жидким азоте: основная ступенька ΔC_p и эндотермический пик смещаются к низким температурам – до 350–370 и 320–340 К соответственно, причем пик начинается уже от 300–310 К (рис. 1, б). Температурное положение смещенной ступеньки ΔC_p и отвечающая ей энергия активации $Q \approx 110$ кДж/моль оказались также близки к $T_{\beta'}$ и $Q_{\beta'}$ в гомо-ПК; для смещенного же эндотермического пика $Q \approx 90$ кДж/моль. Следовательно, основной переход в блоках ПК может наблюдаться при температурах, много меньших и значительно больших, чем T_c гомо-ПК равной ММ.

Описанный подход и соотношения (2)–(4) позволили рассчитать предельные значения T^* и Q^* для блоков ПК при условии их смешения с блоками ПДМС: $Q^* \approx 0,8Q_{\beta'} \approx 90$ кДж/моль и $T^* \approx 0,8T_{\beta'} \approx 270$ – 300 К. Эти значения близки к параметрам эндотермического пика в закаленных образцах.

Эти совпадения показывают, что аномалии ΔC_p в блоках ПК и ПДМС отражают превращение кооперативного α -перехода в широкую релаксационную область, включающую аррениусовский β -переход (для ПК β') и промежуточные релаксации с переменной степенью кооперативности движения сегментов. Аномалии ΔC_p при $T^* < T_{\beta'}$ и $Q^* < Q_{\beta'}$ указывают на смешение блоков ПК с блоками ПДМС, степень которого, судя по величине эндотермического пика (рис. 1, б), наибольшая в случае коротких блоков ПК ($m=6$).

Как видно из рис. 3, величина ступеньки ΔC_p в расчете на ПК-блоки оказывается намного выше, чем у гомополимера; это обусловлено, очевидно, соседством блоков ПК с высокоподвижной фазой ПДМС. Из обнаруженных в работе [9] и в данной работе эффектов большого несоответствия скачков ΔC_p для микрофаз блок-сополимеров и соответствующих гомополимеров следует, что расчеты, исходящие из постоянства ΔC_p (для цепей данного строения) при T_c в гомополимере и многокомпонентной системе, в общем случае неправомерны.

Понижение T_c жестких блоков относительно T_c гомополимера иногда связывают с малой длиной блока, полагая, что T_c блока равна T_c олигомера той же ММ [1]. Из сопоставления кривых ДСК олигокарбоната ($m=6$) и закаленного блок-сополимера с блоками ПК той же длины (рис. 1, б) следует, что это не так. У закаленного образца наблюдаются аномалии ΔC_p при пониженных температурах из-за ухудшения упаковки

сегментов, но частично сохраняется ступенька ΔC_p при 422 К, соответствующая α -переходу в высокомолекулярном ПК. Следовательно, влияние ММ блоков на T_c впрямую здесь не проявляется. Этот результат понятен: снижение T_c в олигомерах обусловлено влиянием свободных концов молекул — облегченным движением концевых сегментов или короткой цепочки как целого [12], а в блок-сополимере концы блоков химически связаны, и их движущиеся сегменты оказываются срединными.

Рассмотренный здесь и в работе [9] подход к объяснению и прогнозированию пределов релаксационных аномалий применим также к другим блок-сополимерам и, возможно, вообще к многокомпонентным полимерным системам. Например, в полистирольных блок-сополимерах при $\delta \approx \delta_1$ основной переход в ПС-блоках смешен от $T_c \approx 370$ К к $T^* \approx T_\beta \approx 300-320$ К [2, 3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Ношей А., Мак-Грат Д. Блок-сополимеры. М., 1980. 478 с.
2. Iskandar M., Krause S. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1981. V. 10. № 10. P. 1659.
3. Cowie J., Lath D., McEwen J. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 1. P. 52.
4. Мартиросов В. А., Квачев Ю. П., Литвинов В. М., Макарова Л. И., Слонимский Г. Л., Жданов А. А., Левин В. Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 9. С. 688.
5. Левин В. Ю., Жданов А. А., Слонимский Г. Л., Квачев Ю. П., Мартиросов В. А., Оболонкова Е. С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 279. № 3. С. 634.
6. Годовский Ю. К., Конюхова Е. В., Малинский Ю. М., Мелешкевич В. П., Долгоплоск С. Б., Щербакова Т. К., Дорофеенко Л. П. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 1. С. 77.
7. Krause S., Iskandar M., Igbal M. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 1. P. 105.
8. Inoue T., Ogata S., Kakimoto M., Imai Y. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 7. P. 1417.
9. Берштейн В. А., Левин В. Ю., Егорова Л. М., Егоров В. М., Жданов А. А., Слонимский Г. Л., Рабкина А. Ю., Завин Б. Г., Гриценко О. Т. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С.
10. Берштейн В. А., Егоров В. М., Степанов В. А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. № 3. С. 627.
11. Берштейн В. А., Егоров В. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2440.
12. Берштейн В. А., Егоров В. М., Емельянов Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2452.
13. Polymer Handbook/Ed. by Brandrup J., Immergut E. N. Y., 1975.
14. Андрианов Р. А., Павлова С. А., Толчинский Ю. И., Журавлева И. В., Размерова М. В., Мисина В. П., Макарова Л. И., Жданов А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 7. С. 540.
15. Le Grand D. G. // J. Polymer Sci. B. 1979. V. 7. № 8. P. 579.
16. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. С. 414.
17. Несторов А. Е. Справочник по физической химии полимеров. Т. 1. Свойства растворов и смесей полимеров. Киев, 1984. С. 184.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
18.VI.1986

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

ANOMALIES OF HEAT CAPACITI AND RELAXATIONAL TRANSITIONS IN POLYCARBONATE-URETHANE-SILOXANE BLOCK COPOLYMERS

Bershtein V.A., Levin V. Yu., Yegorova L. M., Yegorov V. M.,
Zhordan A. A., Slonimskii G. L., Makarova L. I., Martirosov V. A.

Summary

Relaxational transitions in flexible and rigid blocks of some polycarbonate-urethane-siloxane block copolymers having various concentrations of components, MM and thermal prehistory have been studied by DSC method at 100-500 K. The values of heat capacity jumps, temperatures, ranges width and activation energies of transitions have been determined. Some anomalies of transitions in both components of copolymers are shown. Temperature displacements of transitions are not related immediately with MM of blocks. The observed phenomena are explained in the framework of the concept of general nature of α - and β -relaxation in linear polymers.