

УДК 541.64:536.7

**РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ
В ТВЕРДЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРАХ ПОЛИАРИЛАТА
И ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА ПО ОБЕ СТОРОНЫ
ОТ ГРАНИЦЫ ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ**

Шибанов Ю. Д., Годовский Ю. К.

Изучены температурные зависимости низкочастотных акустических параметров в блок-сополимерах полиарилата и полиэтиленоксида различного состава, но при фиксированной ММ полиарилатного блока. Поведение α -переходов позволяет разделить блок-сополимер по составу на три области: «антипластификация», пластификации и микрофазового разделения. Положение β -переходов во всей исследованной области составов неизменно, а изменение их интенсивности объяснено изменением содержания молекулярных групп, участвующих в релаксации. Дисперсия скорости звука проходит через максимум при 11 вес.% ПЭО, что связано с близостью этого состава к спинодали.

Блок-сополимеры при изменении состава (длин блоков) могут раслаиваться на микрофазы. При фиксированной ММ одного из блоков (M_1) граница фазового разделения представляет собой кривую в пространстве $T - x - M_2$ (температура — состав — ММ второго блока) [1, 2]. Переход через границу фазового разделения сейчас интенсивно исследуется в расплавах блок-сополимеров, но остается плохо изученным в твердых образцах, в частности почти не изучалось поведение релаксационных переходов при пересечении этой границы. Хотя поведение температур стеклования при составах, включающих границу разделения, уже исследовалось [3—5], поведение вторичных переходов в данной области составов еще требует изучения. Настоящая работа посвящена изучению релаксационных переходов (как первичных, так и вторичных) в блок-сополимерах полиарилат — полиэтиленоксид при переходе через границу фазового разделения.

Для исследования был выбран ряд блок-сополимеров полиарилат — полиэтиленоксид с фиксированной длиной полиарилатного блока ($r_1=10$) и изменяющейся длиной ПЭО-блока. В нем ранее было обнаружено фазовое разделение и, кроме того, один из компонентов (полиарилат) имеет интенсивный вторичный переход, позволяющий легко следить за его изменением. Заметим, что под границей фазового разделения в системе, у которой хотя бы одна из фаз застеклена, подразумевается граничный состав. Первичная структура цепи полиблочного блок-сополимера приведена в работах [4, 6, 7], а метод получения описан в работе [4]. Характеристики образцов представлены в таблице. Образцы для исследования готовили испарением 1%-ного раствора блок-сополимера в хлороформе. Для устранения влияния растворителя пленки отжигали при температурах, близких к температуре наивысшего α -перехода [6].

Релаксационные переходы изучали на низких акустических частотах (30—400 Гц) резонансным методом [6], обладающим высокой чувствительностью к наличию релаксационных переходов. Средняя скорость нагревания составляла 3 град/мин.

Зависимости модуля E и коэффициента внутренних потерь Q^{-1} от температуры приведены на рис. 1. Анализ релаксационных переходов в блок-сополимерах требует знания природы переходов в соответствующих гомополимерах. Максимумы потерь звуковой энергии в гомополиарилате наблюдаются в области выше 520 К (α -переход), при 495 и при 203 К (β -переход). Положение α -пика хорошо коррелирует с калориметрической T_c [4, 7], поэтому его можно отнести к стеклованию. Пик

**Значения акустических параметров и температур переходов
блок-сополимеров полиарилат – полиэтиленоксид**

$r_1 : r_2$	x_2 , % вес. % ПЭО	T_c' , К (ДСК)	T_{α_1}' , К	T_{β_1} , К	$\Delta E_{1/2}^*$, ГПа	$D_{1/2}$	E , ГПа	ΔT_{β} , К	$ dE/dT *$, МПа/К
Полиарилат	0	547 **	567	203	0,9	0,125	3,0	76	8(110–173) 18(173–249) 5,8(249–403) 4,1(403–567)
10 : 9	8	500	489	211	1,8	0,127	5,9	82	28(120–163) 39(163–237) 10(268–473)
10 : 14	11	493	483	209	1,4	0,170	3,4	126	19(117–153) 21(153–229) 14(229–278) 6(278–473)
10 : 23	17	453	443	211	1,1	0,153	2,8	94	13(118–156) 22(156–247) 6(247–441)
10 : 45	29	423	413	209	0,45	0,035	1,2	82	9(100–147) 10(147–229) 7,8(229–323) 6,1(323–419)

* В скобках указан температурный диапазон.

** Для фракции $r_1=10$, в остальных столбцах приведены значения для нефракционированного полиарилата.

при 495 К наблюдали также диэлектрическим методом и на основе ИК-данных отнесли к подвижности молекул растворителя (хлороформа), который практически невозможно удалить из пленок толщиной 50–90 мкм [8]. Аналогичный пик в промежуточной области температур, исчезающий после отжига, характерен и для ПК [9]. Поскольку этот пик не относится к полимеру, находящемуся в равновесном состоянии, его обозначать не будем.

Изменением первичной структуры цепи было показано [10], что механический β_1 -пик связан с колебательным движением фенильных колец относительно сложноэфирных групп. Поскольку фенильные кольца практически не обладают дипольным моментом, их колебания не должны давать вклада в диэлектрические потери, тем не менее на диэлектрических потерях обнаружен максимум при 210 К (частота $f=1$ кГц) [8], положение которого хорошо коррелирует с нашими данными (таблица). Из этого сделан вывод, что в области β_1 -перехода накладываются два релаксационных процесса, обусловленных совместным движением участков полимерной цепи, содержащих полярные сложноэфирные группы и фенильные кольца [8]. К такому же выводу приводит анализ симметрии диэлектрических и акустических пиков потерь. Диэлектрический β -пик симметричен [8], а акустический явно асимметричен – он более пологий со стороны высоких температур¹ (рис. 1). Поскольку акустические потери включают в себя все механизмы молекулярной подвижности, а диэлектрические – только диполь-активные, следует сделать вывод, что в этой области температур накладываются два типа подвижности: один связан с движением дипольных сложноэфирных групп, а второй – с движением фенильных колец.

Изучению переходов в гомо-ПЭО уделялось много внимания [9, 11–15]. На температурных зависимостях обнаруживали до трех пиков: α_2 , β_2 и γ_2 – α_2 -пик (в области комнатной температуры) связывают с кристаллической фазой [9], β_2 -пик, положение которого в зависимости от ММ лежит в области 220–260 К ($f=1$ кГц), – со стеклованием аморфной части ПЭО (крупномасштабные перестройки в петлях, ресничках и мостиках)

¹ Симметрия диэлектрического и асимметрия акустического β -максимумов была обнаружена также в ПЭТФ и ПК [9].

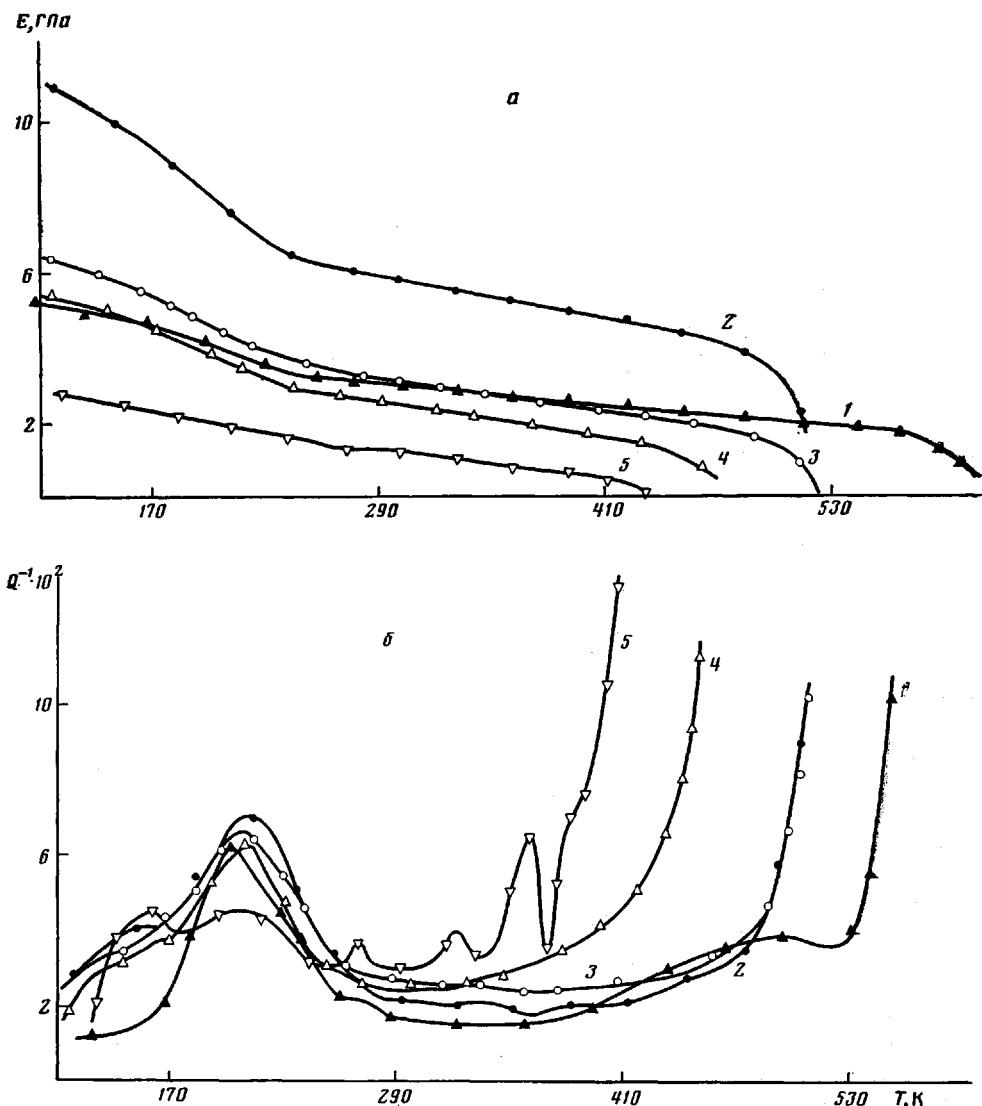


Рис. 1. Зависимости E (а) и Q^{-1} (б) от температуры для нефракционированного полиарилата (1) и блок-сополимеров полиарилат – ПЭО с $r_1=10$ состава 10 : 9 (2), 10 : 14 (3), 10 : 23 (4) и 10 : 45 (5)

[14], γ_2 -пик, положение которого сильно зависит от частоты и при $f = 100$ Гц находится при 170 К, – с локальным движением ПЭО-сегментов размерами димера (последовательности из пяти-шести связей), а именно $tg^+t \approx tg^-t$ [14, 16]. Заметим, что несмотря на некоторое продвижение в отнесении релаксационных пиков определенному типу молекулярной подвижности, строгое решение этой задачи является в настоящее время основной проблемой релаксационной спектроскопии полимеров.

Анализ температурных зависимостей акустических потерь блок-сополимеров (рис. 1) позволяет заметить, что при увеличении длины гибкого блока (ПЭО) наблюдается снижение температуры α_1 -перехода, неизменность температуры β_1 -перехода (таблица), появление низкотемпературного плеча на β_1 -максимуме, появление при $r_2=45$ промежуточных между α_1 - и β_1 -максимумами.

T_{α_1} уменьшается по тому же закону, что и T_c' , определенная калориметрически (не зависящий от состава сдвиг между кривыми является следствием метода определения T_α) (рис. 2). Это позволяет отнести α_1 -переход к стеклованию фазы, представляющей собой раствор ПЭО-блоков в полиарилатных блоках, которое определяется кооперативным движением полиарилатных и ПЭО-сегментов. Превышение экспериментальных

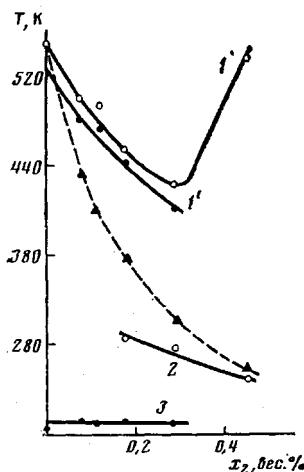


Рис. 2

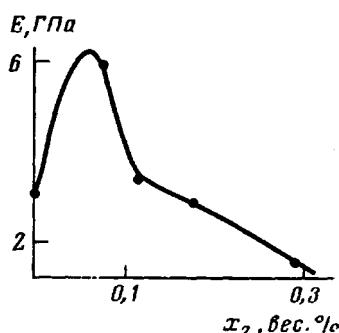


Рис. 3

Рис. 2. Диаграмма температуры переходов – состав, построенная по данным ДСК (1, 2) и по акустическим данным (1', 3). 1 – $\dot{T}_{\alpha 1}$, 2 – $T_{\beta 1}$, 1' – $T_{\alpha 1}$. 3 – $T_{\beta 1}$. Штриховая линия – расчетная T_c^s

Рис. 3. Зависимость модуля упругости при комнатной температуре от содержания ПЭО

значений T_c над рассчитанными по формуле

$T_c^s = [\Phi T_{c2} + (1-\Phi) k T_{c1}] / [\Phi + (1-\Phi) k]$, где $k = \Delta c_{p1} / \Delta c_{p2} = 0,165$ [2], наблюдаемое уже при малых содержаниях ПЭО, по-видимому, связано с диполь-дипольным взаимодействием между компонентами. Такое превышение было также обнаружено в смесях полимеров с полярными компонентами, образующими однофазную систему во всей области составов [17], и, возможно, является общим для полярных смесей, к которым применяются обычные расчетные формулы.

$T_{\beta 1}$ по положению совпадает с положением β_1 -пика гомополиарилата, поэтому его можно отнести к локальным движениям участков полиарилатных блоков, включающих сложноэфирные и фенильные группы. Независимость $T_{\beta 1}$ при увеличении r_2 свидетельствует об отсутствии влияния ПЭО-сегментов на движущиеся участки полиарилатных блоков. Для интерпретации воспользуемся следующим обобщением модели стекла, впервые предложенной в работе [18] (также [19]). На языке теории протекания образование из расплава стекла эквивалентно образованию бесконечного кластера из неподвижных относительно перескоков межмолекулярных связей. При охлаждении сначала образуется сетка (бесконечный кластер) из наиболее сильно взаимодействующих и (или) мало подвижных групп. Участки цепей между неподвижными группами могут обладать возможностью двигаться, и их подвижность должна быть ответственна за существование вторичных релаксационных переходов. При дальнейшем охлаждении вымораживается перескоковая подвижность и этих групп, т. е. происходит образование дополнительных, вложенных в первую, сеток, которое должно приводить к наблюдаемому в области вторичных переходов росту модуля упругости. Отметим, что эта модель соглашается с выводами о локальном сегментальном движении в области вторичных переходов, сделанными в работах [20, 21].

Наиболее вероятно, что в полиарилате основную (стеклообразующую) сетку формируют сложноэфирные группы в мало подвижных фталидных привесках. Постоянство $T_{\beta 1}$ при значительном понижении $T_{\alpha 1}$ в блок-сополимере ПА – ПЭО² заставляет предположить, что либо полярные участки ПЭО взаимодействуют лишь с полярными группами полиарилата, участвующими в образовании первичной сетки, либо существование β_1 -пика обязано подвижности только неполярных фенильных колец, либо по-

² Такое же поведение T_{α} и T_{β} наблюдали в однофазных смесях полимеров [22, 23], хотя чаще происходило смещение обеих температур.

движность участков полиарилатных блоков не изменяется из-за совпадения T_{β_1} с T_c ПЭО, и в этой области температур происходит наложение двух переходов. Последний механизм наиболее вероятен и подтверждается также неизменностью T_β в блок-сополимере ПК – ПЭО, хотя этот переход и был отнесен главным образом к локальной подвижности ПЭО-блоков [16]. Величины T_β у ПК и ПЭО также совпадают (на $f=10$ кГц, при которой проводили измерения в работе [16], T_{β_2} мало отличается от T_{γ_2} [9]), и кроме того, в ПК в отличие от полиарилата отсутствуют фталидные циклы. По-видимому, пластификатор с другой T_c должен смешать T_β . На наложение переходов указывает низкотемпературное плечо на β_1 -горбе, обозначенное γ_2 , которое появляется сразу после введения в цепь ПЭО-блоков. Близость его положения к температуре γ -перехода в гомоПЭО ($T_\gamma=167$ К на $f=100$ Гц [14]) позволяет отнести этот пик в блок-сополимере к локальной подвижности участков ПЭО-блоков и обозначить γ_2 .

Возрастание площади под β_1 -пиком при введении коротких ПЭО-блоков ($r_2=9$) можно объяснить устранением напряженности цепей. При дальнейшем росте r_2 площадь под пиком сокращается, что согласуется с уменьшением содержания релаксирующих групп полиарилатных блоков. Сильное уменьшение площади при $r_2=45$, по-видимому, связано с началом микрофазного разделения, в результате которого часть полиарилата уходит в микрофазу, богатую ПЭО-блоками. С образованием этой микрофазы, вероятно, связано и резкое увеличение площади γ_2 -пика. Практически неизменное положение γ_2 -пика можно объяснить только отсутствием влияния полиарилата на локальную подвижность ПЭО-блоков.

Несмотря на то что методом ДСК стеклование второй микрофазы, богатой ПЭО, обнаруживается начиная с $x=0,18$ ($T''_{c(10:23)}=290$ К, $T''_{c(10:46)}=-276$ К [4]), соответствующий пик акустических потерь появляется только при $x=0,28$ (обозначен как β_2). Положение указанного пика (270 К) на основании данных ДСК позволяет отнести его к стеклованию второй микрофазы. Возможно, что при $x=0,18$ этот пик выражен слабо и не проявляется на общем сильном фоне.

Положение пика при 323 К в блок-сополимере состава 10 : 45 (обозначен как α_2) хорошо коррелирует с положением пика плавления по данным ДСК ($T_{\text{пл}}=327$ К), и поэтому его можно отнести к плавлению кристаллических образований ПЭО (структурная релаксация). Пик при 360 К хорошо воспроизводится как при нагревании, так и при охлаждении, причем его положение и высота не меняются (обсуждение его природы приведено ниже).

Рассмотрим теперь поведение модуля упругости E . Зависимость модуля упругости от температуры для всех исследованных образцов до области стеклования представляет собой кусочно-линейную функцию (рис. 1), что не согласуется с предсказаниями релаксационной теории затухания звука о плавном изменении dE/dT [24, 25]. Значения температурных коэффициентов наклона в соответствующих температурных диапазонах приведены в таблице. До $r_2=23$ в области β_1 -максимумов наблюдается дисперсия модуля Юнга, поэтому значения модуля ниже перехода обозначим $E_{\beta_1\infty}$ (высокочастотный предел), а выше перехода – E_{β_1} (низкочастотный). Значения дисперсии скорости звука D (или D') [6] уменьшаются с ростом температуры.

С увеличением содержания ПЭО (x_2) значения модуля упругости при комнатной температуре (рис. 3) и температурных коэффициентов dE/dT на всех выделенных температурных интервалах проходят через максимум в области $x_2=0,07$ (таблица). Такое изменение E с учетом понижения температуры стеклования характерно для эффекта антипластификации в области $x_2<0,07$, сменяющегося при больших x_2 эффектом пластификации [23]. Установившееся объяснение этого эффекта состоит в облегчении и ускорении перехода стеклообразной системы в более равновесное (упорядоченное) состояние при введении небольших количеств пластификатора. Более равновесное по отношению как к конформации цепей, так и к межмолекулярной упаковке состояние обладает большим моду-

лем упругости. При дальнейшем увеличении содержания подвижного пластификатора происходит разбавление цепей и падение модуля.

Такое же объяснение можно дать и наблюдаемому поведению блок-сополимеров, у которых гибкий блок выступает в роли пластификатора, ковалентно связанного с жестким блоком. Отметим значительное увеличение модуля (в 2 раза) на участке антипластификации, что указывает на сильную неравновесность гомополиарилата, связанную с его высокой T_c . Неравновесность подтверждается данными по теплотам растворения гомополиарилата [26]. Таким образом, эффект антипластификации должен усиливаться с увеличением T_c полимера. Важный вывод следует также и для промышленных применений, а именно введение в цепь полимера ковалентно связанного короткоцепочного пластифицирующего блока приводит к увеличению модуля упругости, уменьшению внутренних напряжений, а также к отсутствию явления коалесценции и выпотевания пластификатора.

Значения ΔE_{η_2} (определение этой величины дано в работе [6]) с повышением содержания ПЭО также проходят через максимум в той же области составов. Учитывая, что аналогично изменяется и площадь под β_1 -пиком, следует сделать вывод о том, что на участке антипластификации возникновение более упорядоченного состояния приводит к увеличению интенсивности вторичного перехода. На участке пластификации линейное падение ΔE_{η_2} и площади под β_1 -пиком скорее всего связано с уменьшением содержания участующих в релаксации групп полиарилата, а не с блокированием подвижности этих групп, как иногда считают [23]. Интересно, что изменение ΔE_{η_2} происходит вследствие изменения разности $E_{\eta_2} - E_0$ (E_{η_2} — значение модуля в середине отрезка с максимальным наклоном), в то время как разность $E_\infty - E_{\eta_2}$ остается постоянной (0,5 ГПа), т. е. сила релаксации при увеличении r_2 изменяется за счет низкочастотной (высокотемпературной) части.

Дисперсия скорости звука D_{η_2} также проходит через максимум, но при $x=0,11$. При этом составе наблюдаются две области дисперсии в районе β_1 -перехода и появляется слабое высокотемпературное плечо на β_1 -горбе. Ширина интервала β_1 -перехода ΔT_b [6] возрастает при приближении к границе фазового разделения и без учета второй дисперсии достигает максимальной величины при $x=0,18$, однако с ее учетом максимальная величина (126 К) достигается при $x=0,11$. Наиболее вероятно, что оба этих эффекта связаны с переходом через спинодаль, на которой флуктуации концентрации расходятся.

До сих пор рассматривали поведение модуля упругости до границы фазового разделения. Температурная зависимость E за этой границей (блок-сополимер состава 10 : 45) отличается от ранее рассмотренных. Область β_1 -дисперсии, хотя и присутствует, но значения ΔE_{η_2} и D очень малы (таблица). Наблюдаются также резкое, хотя и небольшое, падение модуля при 261 К, близкой к температуре β_2 -максимума. Это падение относится к расстеклованию второй микрофазы, богатой гибким компонентом. Интересно, что выше и ниже этого стеклования значения модуля укладываются на одну прямую. Это, по-видимому, связано с тем, что после расстеклования микродомены, имеющие сначала более низкий модуль упругости, с повышением температуры стремятся расширить свой объем, но подвергаются сжатию стеклообразной матрицы, в результате чего их модуль повышается до значений, характерных для матрицы.

При 323 К происходит изменение dE/dT . Совпадение указанной температуры с T_{α_2} и близость к $T_{\text{пл}}$ гомо-ПЭО (326 К) позволяет связать это изменение с плавлением малого количества небольших кристаллитов. Поскольку кристаллиты плавятся с увеличением объема, микродомены второй фазы находятся под сжимающим давлением со стороны стеклообразной матрицы, поэтому температура плавления блок-сополимера состава 10 : 45 несколько выше, чем блок-сополимера состава 10 : 90 (318 К) [4]. Возможно, что пик на зависимости $Q^{-1}(T)$ в области 363 К также связан с влиянием давления матрицы и доменов друг на друга. В частности, можно предположить, что уменьшение модуля стеклообразной

матрицы с повышением температуры до некоторого значения приводит к релаксации в ней напряжений, вызванных распирающим давлением доменов. Однако действительная природа этого пика остается неясной.

Таким образом, совместный анализ данных, полученных двумя методами (акустическим и ДСК) позволяет надежно идентифицировать первичные переходы на температурных зависимостях акустических величин. Акустические данные по первичным переходам подтверждают вывод о переходе через границу фазового разделения при увеличении r_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Шибанов Ю. Д., Годовский Ю. К. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 2. С. 339.
2. Shibanov Yu. D., Godovsky Yu. K. // Colloid and Polymer Sci. 1985. V. 263. № 3. P. 202.
3. Toporovski P. M., Roovers S. E. L. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1976. V. 14. P. 2233.
4. Годовский Ю. К., Валецкий П. М., Брауде Л. М., Левин Е. И., Шибанов Ю. Д., Виноградова С. В., Коршак В. В. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 244. № 6. С. 1149.
5. Годовский Ю. К., Волегова И. А., Аксенов А. И., Сторожук И. П., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1998.
6. Шибанов Ю. Д., Годовский Ю. К. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 464.
7. Годовский Ю. К., Брауде Л. М., Шибанов Ю. Д., Левин Е. И., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 127.
8. Иванов П. И. Дис... канд. хим. наук. М.: НИФХИ, 1979. 215 с.
9. McCrum N. G., Read B. E., Williams G. Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids. L., 1967. 597 с.
10. Нурмухаметов Ф. Н., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В., Салазкин С. Н., Выгодский Я. С., Виноградова С. В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 4. С. 812.
11. McCrum N. G. // J. Polymer Sci. 1961. V. 54. № 10. P. 561.
12. Read B. E. // Polymer. 1962. V. 3. № 4. P. 529.
13. Foucher J. A., Koleske J. V., Santee E. R., Jr., Stratta J. J., Wilson C. W. // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. № 11. P. 3962.
14. Se K., Adachi K., Kotaka T. // Polymer J. 1981. V. 13. № 11. P. 1609.
15. Starkweather H. M., jr. // Macromolecules. 1981. V. 13. № 11. P. 1609.
16. Suzuki T., Kotaka T. // Polymer J. 1983. V. 15. № 1. P. 15.
17. Walsh D. J., Singh V. B. // Makromolek. Chem. 1984. B. 185. S. 1979.
18. Журков С. Н. // Докл. АН СССР. 1945. Т. 47. № 7. С. 493.
19. Сандитов Д. С., Бартенев Г. М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск, 1982. 271 с.
20. Берштейн В. А., Егоров В. М., Степанов В. А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 252. № 4. С. 627.
21. Bershtein V. A., Egorov V. M., Emelyanov Y. A., Stepanov V. A. // Polymer Bull. 1982. V. 7. № 2. P. 109.
22. Мак Найт Б., Карап Ф., Фрид Дж. // Полимерные смеси/Под ред. Поля Д., Ньюмена С. М. М., 1981. С. 219.
23. Козлов П. В., Папков С. П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М., 1982. 234 с.
24. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М., 1973. 210 с.
25. Фабелинский И. Л. Молекулярное рассеяние света. М., 1965. 440 с.
26. Волынская А. В., Годовский Ю. К., Папков В. С. Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 5. С. 1059.

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

Поступила в редакцию
18.VII.1985

RELAXATIONAL TRANSITIONS IN SOLID BLOCK COPOLYMERS OF POLYARYLATE AND POLYETHYLENE OXIDE ON BOTH SIDES OF MICROPHASE SEPARATION BOUNDARY

Shibanov Yu. D., Godovskii Yu. K.

S u m m a r y

The temperature dependences of low-frequency acoustic parameters in block copolymers of polyarylute and polyethylene oxide of various compositions, but with fixed MM of the polyarylute block have been studied. The behaviour of α -transitions permits to divide block copolymers onto three composition regions: «antiplasticization», plasticization and microphase separation. The position of β -transitions in all the range of compositions under study is constant and the change of their intensity is explained by the change of content of molecular groups taking part in relaxation. The dispersion of the sound rate has a maximum for 11 weight % of PEO -- the composition being close to spinodal.