

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИАМИДА С ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДОМ

Януль Н. А., Бессонова Н. П., Годовский Ю. К.

Известно, что химическое связывание гибких и жестких блоков позволяет получать новые материалы с хорошими эксплуатационными свойствами [1]. Блок-сополимеры, в которых один блок кристаллический, исследуются достаточно широко [2, 3]. Однако в последнее время получены и используются блок-сополимеры, в которых оба блока способны кристаллизоваться [4, 5]. Изучение взаимного влияния компонентов на кристаллизацию и процессы фазового разделения в таких системах представляют значительный интерес. Исходя из этого цель настоящей работы — исследование фазового состояния и особенностей кристаллизации бинарной полимерной системы с двумя кристаллизующимися компонентами на примере блок-сополимеров ПА и ПЭО.

В работе изучали полиблочные блок-сополимеры со статистическим расположением блоков. ПА-блок представлял собой статистический сополимер ПА-6 и ПА-66 (1 : 1, $M=6 \cdot 10^3$). Содержание ПЭО ($M=3 \cdot 10^3$) составляло 10, 25 или 60 вес.%. Синтез и некоторые физико-механические свойства этих систем описаны в работе [6].

Изучение фазового состава и кристаллизации блок-сополимеров проводили на основании анализа параметров фазовых и релаксационных переходов, полученных с помощью ДСК-2 («Перкин — Эльмер»), скорость сканирования 20 и 5 град/мин. Исследования проводили на предварительно прогретых до 500 К и закаленных образцах, чтобы устранить влияние предыстории.

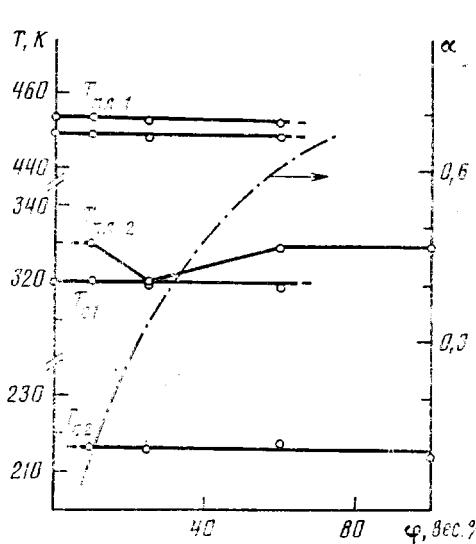


Рис. 1

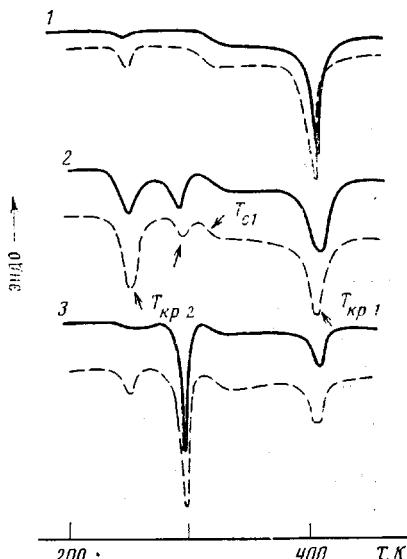


Рис. 2

Рис. 1. Диаграмма переходов и зависимость степени кристалличности α ПЭО в блок-сополимерах от содержания φ ПЭО

Рис. 2. ДСК-термограммы охлаждения блок-сополимеров со скоростью 5 град/мин, полученные для исходных (сплошная линия) и отожженных (штриховая линия) образцов, содержащих 10 (1), 25 (2) и 60 вес.% ПЭО (3)

На рис. 1 представлена диаграмма фазовых и релаксационных переходов исследованных блок-сополимеров. Они представляют собой сложные гетерогенные системы, компоненты которых взаимно нерастворимы. Во всех блок-сополимерах обнаружены фазовые и релаксационные переходы,

характерные для обоих блоков. Температуры стеклования ПА T_{c1} и ПЭО T_{c2} практически не зависят от состава и незначительно отличаются от T_c чистых компонентов. Температуры дуплетного пика плавления ПА ($T_{пл1}$) незначительно снижаются с увеличением содержания ПЭО. Температура кристаллизации и степень кристалличности ПА, равная 0,27, также не зависит от состава.

В отличие от ПА концентрационная зависимость $T_{пл}$ ПЭО ($T_{пл2}$) имеет более сложный характер. При увеличении содержания ПА резко изменяется и степень кристалличности ПЭО.

Изучение неизотермической кристаллизации блок-сополимеров показало, что ПЭО-блок может кристаллизоваться в широком интервале температур с двумя максимумами в области 300 и 250 К. Первый интервал кристаллизации типичен для гомополимера ПЭО с $M=3\cdot10^3$, а кристаллизация при более низких температурах наблюдается крайне редко. Способность ПЭО кристаллизоваться в двух интервалах была обнаружена в его блок-сополимерах со стиrolом [7]. Авторами этой работы высказано предположение о переходе от гетерогенного к гомогенному механизму кристаллизации ПЭО в низкотемпературном интервале. Необычно широкая и растянутая до низких температур область кристаллизации отмечалась также для ПЭО в системе с густосшитым полимером [8].

При исследовании кинетики кристаллизации ПЭО установлено резкое различие в характере высокотемпературной и низкотемпературной кристаллизации. Так, в высокотемпературной области с увеличением степени переохлаждения ΔT скорость кристаллизации ПЭО возрастает, а теплоты кристаллизации и плавления не изменяются. При достижении $T_{кр}$, соответствующей низкотемпературному интервалу, кристаллизация происходит практически мгновенно, что не позволяет получить изотерму и определить теплоту кристаллизации. Однако соответствующая теплота плавления ПЭО, существенно превышает теплоту плавления, полученную при кристаллизации в высокотемпературной области.

В связи с этим изучение низкотемпературной кристаллизации ПЭО проводили только по теплотам плавления. Их значения для блок-сополимера с 25 вес.% ПЭО приведены ниже.

$T_{кр}, \text{К}$	280	270	265	260	255	245	240	230
$Q_{пл}, \text{Дж/г}$	32,2	38,5	49,8	60,8	66,2	67,9	69,6	71,4

Видно, что при понижении $T_{кр}$ степень кристалличности ПЭО постепенно возрастает и достигает максимального значения лишь в конце низкотемпературного интервала. Очевидно, независимо от времени выдерживания в начале низкотемпературного интервала лишь часть ПЭО-блоков способна кристаллизоваться. Для того чтобы кристаллизация прошла в полном объеме, необходимы значительно большие степени переохлаждения, которые и достигаются по мере прохождения низкотемпературной области. Появление в блок-сополимерах низкотемпературной кристаллизации ПЭО, очевидно, связано с влиянием ПА-компонента, который к моменту кристаллизации ПЭО находится в застеклованном или частично кристаллическом состоянии.

Низкотемпературная кристаллизация ПЭО наблюдается во всех исследованных блок-сополимерах. Однако в зависимости от содержания ПЭО соотношение между теплотами кристаллизации в высокотемпературном и низкотемпературном интервалах изменяется. На рис. 2 представлены кривые охлаждения (5 град/мин) образцов от 500 К. Сравнение этих кривых показывает, что с увеличением содержания жесткого блока начинает преобладать низкотемпературная кристаллизация ПЭО. Так, в образце с содержанием ПЭО 60 вес.% кристаллизация происходит преимущественно в высокотемпературной области, при содержании ПЭО 25 вес.% оба экзоэффекта равнозначны, а при 10 вес.% обнаружена только низкотемпературная кристаллизация. При этом общая степень кристал-

личности и соотношение теплот кристаллизации ПЭО в обоих интервалах не зависят от фазового состояния ПА.

Интересные результаты были получены при изучении зависимости кристаллизации ПЭО от времени предварительного отжига расплава. Оказалось, что тридцатиминутный отжиг при 500 К приводит к возрастанию степени кристалличности ПЭО, причем происходит оно только вследствие увеличения низкотемпературной кристаллизации. Как видно из рис. 2 (кривая 2), наибольший рост кристалличности наблюдается в образцах с содержанием ПЭО 25 вес.%. Достигнутая степень кристалличности ПЭО не меняется при любой последующей термообработке. Исходное кристаллическое состояние ПЭО-блока может быть достигнуто только при переосаждении блок-сополимеров. Вероятно, при высокотемпературном отжиге возникают устойчивые изменения во взаимодействии между блоками ПА и ПЭО, что и приводит к увеличению низкотемпературной кристаллизации ПЭО. В литературе такие эффекты не описаны, и для выяснения их природы требуются дополнительные структурные исследования.

Таким образом, на основании представленных экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что исследованные полиблочные блок-сополимеры являются сложными гетерогенными системами, кристаллизующиеся компоненты которых взаимно нерастворимы в исследованной области составов и температур. Тем не менее при их кристаллизации наблюдается сильное взаимное влияние компонентов. Наибольшие изменения наблюдаются в ПЭО, что выражается в появлении низкотемпературной, нетипичной для гомополимера области кристаллизации, а также в зависимости его кристалличности от термообработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ношай А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М., 1980.
2. Pedemonte E., Leva M. Polymer. 1985. V. 26. № 8. P. 1202.
3. Годовский Ю. К., Шибанов Ю. Д. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 990.
4. Bornchlegl E., Goldbach G., Meyer K. // Progr. Colloid and Polymer Sci. 1985. V. 71. № 2. P. 119.
5. Candia F., Petrocelli V., Pusso R. // Polymer. 1986. V. 27. № 5. P. 797.
6. Януль Н. А., Бессонова Н. П., Годовский Ю. К., Золотарева А. В., Сторожук И. П., Валецкий П. М., Саутин Б. В. // Кожевенно-обувная пром-сть. 1984. № 11. С. 40.
7. O'Malley Y. Y., Crystal R. G., Erhard P. F. Block Polymers/Ed. by Aggarwal S. L. N. Y., 1970. P. 180.
8. Годовский Ю. К., Волегова И. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2056.

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

Поступила в редакцию
27.XI.1986

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА РАЗРЫВ НАГРУЖЕННОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ

Савин Е. С.

Теоретически влияние межмолекулярного взаимодействия на флуктуационный разрыв химических связей в напряженных макромолекулах рассматривали в работах [1–4]. С использованием методов теории твердого тела, развитых для описания кристаллического состояния, в работе [1] было показано, что в классической области температур влияние межмолекулярного взаимодействия оказывается значительным лишь при