

УДК 541.64:536.7

ВЛИЯНИЕ ПРЕДЫСТОРИИ НА ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ В БЛОК-СОПОЛИМЕРАХ С ДВУМЯ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИМИСЯ КОМПОНЕНТАМИ

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

Калориметрическим методом исследованы фазовый состав и кристаллизация полиамид-полиэтиленоксидных блок-сополимеров. Компоненты этих гетерогенных систем взаимно нерастворимы в исследованных областях составов и температур. При изучении кристаллизации данных систем обнаружено сильное взаимное влияние компонентов. Наибольшие изменения наблюдались в ПЭО, что выражалось в появлении негипичной низкотемпературной кристаллизации, а также в резкой зависимости свойств блок-сополимеров от предыстории образцов.

Фазовый состав полимер-полимерных систем (смесей полимеров и блок-сополимеров) сложным образом зависит от целого ряда факторов. Основные из них: расположение бинодали системы относительно температур ее фазовых и релаксационных переходов, термодинамическое сродство компонентов, их способность к кристаллизации, термическая и механическая предыстория образцов. Исследования закономерностей формирования фазовой структуры полимеров, обусловленных совокупностью этих факторов, ведутся в настоящее время достаточно широко [1, 2]. Однако в последнее время синтезируются и применяются системы, которые в силу своей сложности практически не исследованы. Это блок-сополимеры с двумя кристаллизующимися компонентами [3, 4]. Настоящая работа посвящена исследованию таких систем на примере блок-сополимеров ПА с ПЭО.

В работе исследовали полиблочные блок-сополимеры со статистическим распределением блоков. ПА представлял собой статистический блок-сополимер ПА-6 и ПА-66 [1:1] с $M=6 \cdot 10^3$. Содержание ПЭО ($M=3 \cdot 10^3$) составляло 10, 25 и 60 вес.%. Синтез и некоторые физико-механические свойства указанных систем опубликованы в работах [5,6].

Фазовый состав и особенности кристаллизации блок-сополимеров изучали на основании анализа параметров фазовых и релаксационных переходов, полученных методом сканирующей калориметрии на приборе ДСК-2 (Перкин — Эльмер), скорость сканирования 20; 5 и 2,5 град/мин.

Рентгеновские исследования в больших углах проводили на дифрактометре ДРОН. Продольные и поперечные размеры кристаллитов ПЭО определяли из интегральной полуширины рефлексов 112 и 120 соответственно.

На рис. 1 представлена диаграмма фазовых и релаксационных переходов для исследуемых блок-сополимеров. Видно, что в них имеют место все фазовые и релаксационные переходы, характерные для гомополимеров. Этот факт, а также то, что температуры переходов не зависят от состава блок-сополимеров и близки к этим параметрам для чистых компонентов, свидетельствуют о взаимной нерастворимости ПА и ПЭО в исследованном интервале составов и температур. Однако исследование кристаллизации этих систем показало наличие взаимного влияния компонентов, которое в большей степени отражается на поведении ПЭО. Это, очевидно, обусловлено тем, что его кристаллизация всегда идет в присутствии кристаллического или стеклообразного ПА, резко ограничивающего подвижность ПЭО-звеньев. На рис. 2 приведены зависимости степени кристалличности α обоих блоков от состава. Резкое падение кристалличности ПЭО, которое

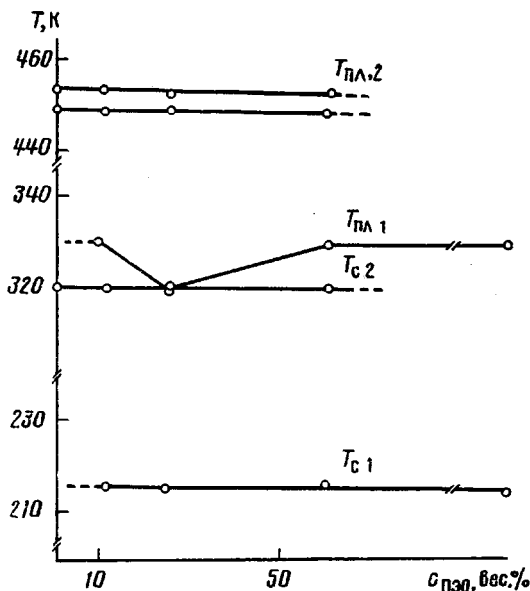


Рис. 1. Диаграмма фазовых и релаксационных переходов для блок-сополимеров ПА – ПЭО

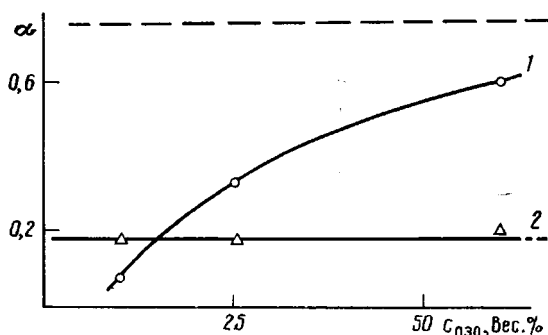


Рис. 2. Зависимость степени кристалличности α ПЭО (1) и ПА (2) от состава в блок-сополимерах. Штриховая линия – кристалличность гомополимера

наблюдается при повышении содержания жесткого блока, очевидно, является следствием его взаимодействия с ПА в образцах, где тот является жесткой матрицей.

Влияние жесткого блока проявляется и в качественном изменении кристаллизации ПЭО. Так, помимо кристаллизации в области 300 К, характерной для гомополимера, в исследуемых системах обнаружена низкотемпературная кристаллизация ПЭО при 250 К, не встречающаяся в гомополимере и крайне редкая в его блок-сополимерах [7, 8]. Природа этого явления ранее не исследовалась, однако высокая степень переохлаждения ($>70^\circ$), а также большие скорости кристаллизации позволили ряду авторов высказать предположение о ее гомогенном характере [7, 9].

В исследуемых системах низкотемпературная кристаллизация обнаруживается для всех составов, однако доля ПЭО, закристаллизованного в низкотемпературной области, определяется количеством ПА в системе. На рис. 3, где представлены термограммы охлаждения блок-сополимеров различного состава видно, что если ПЭО является матрицей (кривая 1), преобладает кристаллизация, характерная для гомополимера. При обращении фаз низкотемпературная кристаллизация увеличивается так, что при содержании ПЭО 25 вес.% оба интервала равноценны (кривая 2), а при 10 вес.% ПЭО высокотемпературная кристаллизация (в области 300 К)

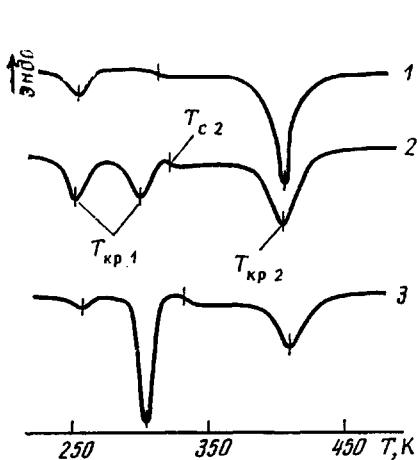


Рис. 3

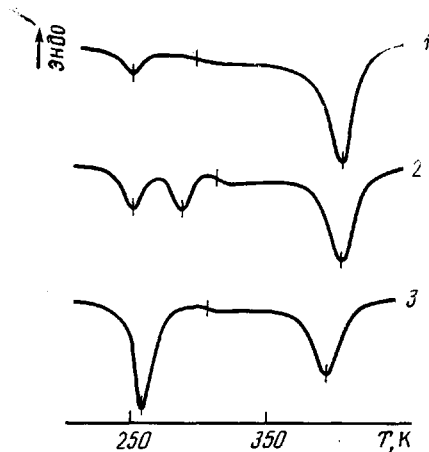


Рис. 4

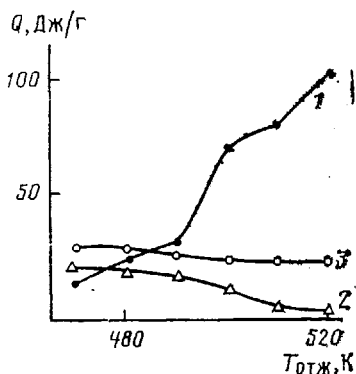


Рис. 5

Рис. 3. Термограммы охлаждения блок-сополимеров с содержанием ПЭО: 10 (1), 25 (2) и 60 вес.% (3)

Рис. 4. Термограммы охлаждения блок-сополимеров с содержанием ПЭО 25 вес.%, полученных из растворителя (1), а также из расплава, отожженного при 470 (2) и 500 К (3)

Рис. 5. Зависимость теплот кристаллизации ПЭО (1, 2) и ПА (3) от температуры отжига расплава. 1 — низкотемпературная кристаллизация, 2 — высокотемпературная

отсутствует вообще (кривая 3). Анализ данных, приведенных на рис. 3, позволяет заключить, что низкотемпературная кристаллизация ПЭО является параметром, высокочувствительным к изменению степени взаимодействия между блоками, и поэтому наряду с другими характеристиками была выбрана для оценки этого взаимодействия.

Дальнейшие исследования показали, что низкотемпературная кристаллизация зависит не только от состава блок-сополимера, но и в значительной степени от предыстории образцов. В таблице и на рис. 4 представлены результаты исследования влияния условий получения образцов (из раствора или расплава, отожженного при различных температурах) на кристаллизацию ПЭО. В блок-сополимерах с малым содержанием ПЭО, полученных из общего растворителя (этанол: вода=80:20), ПЭО кристаллизуется только в низкотемпературной области и с низкой степенью кристалличности (рис. 4, кривая 1; таблица). При этом кристалличность ПА в 1,5 раза превышает тот же параметр для ПА, полученного из расплава. Подобное явление отмечалось и для чистого ПА (таблица) и, следовательно, не обусловлено химическим связыванием ПА в блок-сополимере. Отжиг таких систем при 470 К приводит к появлению второго интервала кристаллизации, характерного для гомополимера, и к повышению общей степени кристалличности ПЭО-блока (рис. 4, кривая 2; таблица). Повышение температуры отжига $T_{отж}$ до 500 К изменяет поведение ПЭО при кристаллизации, вновь приводя к преимущественной низкотемпературной кристаллизации (кривая 3). Этот процесс также сопровождается ростом степени кристалличности ПЭО и повышением его $T_{пл}$ (таблица). Свойства, достигнутые в результате высокотемпературного отжига, не изменяются при любой последующей термообработке. Однако, как показали термogravиметрические исследования, это не связано с деструкцией полиме-

ров, тем более, что исходное состояние может быть восстановлено при пересадении.

Рентгенографические исследования образцов блок-сополимера ПЭО-25, закристаллизованных из расплава, отожженного при 470 и 500 К, показали, что повышение $T_{отж}$ до 500 К ведет к увеличению степени кристалличности ПЭО на 40%, что хорошо согласуется с данными по калориметрии (при длительности отжига 10 мин). Средние продольные и поперечные размеры его кристаллитов при различных температурах отжига расплава не изменяются и составляют 12 и 18 нм соответственно. Таким образом, повышение $T_{пл}$ не связано с уменьшением количества складок при кристаллизации ПЭО, а, вероятно, обусловлено получением более совершенной кристаллической структуры из расплава, отожженного при 500 К.

Такой вывод, а также данные о повышении степени кристалличности плохо согласуются с переходом кристаллизации ПЭО в низкотемпературную область. Более детальное исследование влияния $T_{отж}$ на кристаллизацию ПЭО показало, что его изменение имеет скачкообразный характер. На рис. 5 приведены зависимости теплот кристаллизации обоих блоков от $T_{отж}$ расплава. Резкое возрастание низкотемпературной кристаллизации (кривая 1), которое наблюдается в области 500 К, очевидно, отражает переход расплава блок-сополимера в качественно новое состояние, возможно, связанное с изменением его фазовой структуры.

Анализ полученных результатов позволил предположить, что изменение фазовой структуры в зависимости от предыстории обусловлено изменением степени взаимодействия между компонентами и происходит следующим образом (рис. 6). В пленках ПЭО-25, полученных из раствора, матрицей является ПА с повышенной степенью кристалличности (рис. 6, 1). Кристаллиты ПА соединены его аморфными стеклообразными участками.

В таких условиях подвижность ПЭО-блоков резко ограничена, их кристаллизация идет лишь на 10%. Данные по скорости и температуре кристаллизации, свидетельствующие о ее гомогенном характере [7], дают основание предполагать, что она осуществляется в частицах микрофазы ПЭО, образующихся при испарении растворителя из гомогенной трехкомпонентной системы.

После прогревания образца выше $T_{пл}$ ПА (470 К), кроме уменьшения кристалличности ПА, обусловленного природой этого полимера, происхо-

Некоторые термодинамические характеристики блок-сополимеров ПА – ПЭО, полученных из растворителя (1) и из расплава, отожженного при 470 (2) или 500 К (3)

| ПЭО, вес. % | T_c, K | | | $T_{пл}, K$ | | | $Q_{пл}, Дж/г$ | | |
|----------------|----------|-----|-----|-------------|-----|-----|----------------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3* |
| 0 | 300 | 300 | 303 | 458 | 454 | 452 | 54,5 | 33,5 | 30,2 |
| | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 10 | 315 | 302 | 320 | 461 | 452 | 450 | 62,9 | 34,8 | 33,1 |
| | — | — | — | 328 | 330 | 331 | 21,4 | 30,6 | 31,8 |
| 25 | 316 | 300 | 321 | 460 | 450 | 448 | 63,7 | 33,9 | 30,2 |
| | 222 | 225 | 239 | 314 | 324 | 330 | 23,0 | 78,4 | 146,2 |
| 60 | — | — | 320 | 459 | 450 | 447 | 62,1 | 32,6 | 31,4 |
| | 222 | 225 | 229 | 328 | 330 | 331 | 120,3 | 126,5 | 149,6 |
| 100** | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | 222 | 225 | 229 | 328 | 330 | 330 | 146,7 | 163,8 | 162,2 |

* Продолжительность отжига 2 ч.

** Приведены данные для модельного соединения ПЭО (3000) с концевыми группами 4,4'-дифенилметандиизоцианата, который используется в качестве связки при синтезе исследуемых блок-сополимеров.

Примечание. В числителе представлены данные, относящиеся к ПА, в знаменателе — к ПЭО.

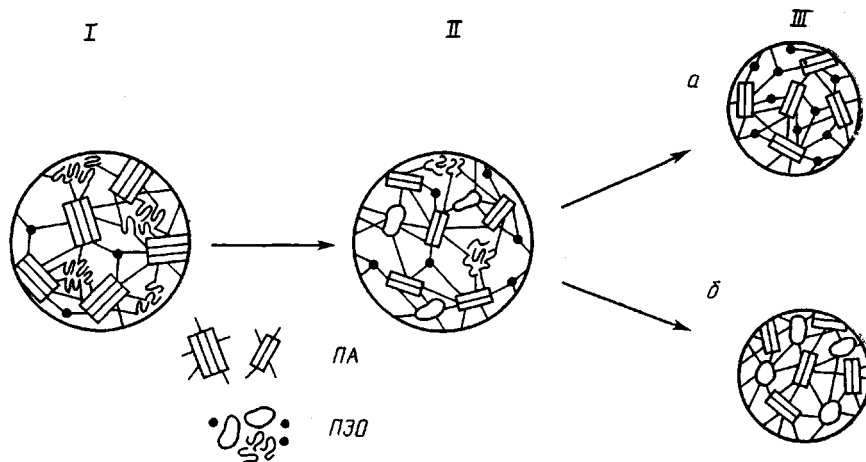


Рис. 6. Схема изменения фазовой структуры блок-сополимеров ПА – ПЭО в зависимости от предыстории системы: I – из общего растворителя, II – из расплава при 470 К, III – из расплава при 500 К; а – фазовое разделение из однофазного расплава, б – улучшение фазового разделения при повышении $T_{отж}$ расплава

дит, по-видимому, более полное фазовое разделение, возможное из-за возрастания подвижности макромолекул в расплаве (таблица). С увеличением фазового разделения растет неоднородность распределения ПЭО в ПА-матрице. На схеме 6, II показано, что частицы ПЭО-фазы резко различаются по размерам. В крупных доменах, изображенных незаштрихованными областями, ПЭО кристаллизуется подобно гомополимеру, а в микрочастичах идет низкотемпературная кристаллизация.

Результаты исследования кристаллизации ПЭО после отжига при 500 К свидетельствуют о том, что все его макромолекулы после такой термообработки оказываются в равных условиях, так как способны лишь к низкотемпературной кристаллизации. Следовательно, отжиг приводит к образованию более однородных по размерам доменов. С одной стороны, такой эффект может быть следствием еще большего увеличения подвижности блоков, в результате чего возможно как улучшение фазового разделения системы, так и разрушение зародышей кристаллизации ПА. С другой стороны, перераспределение доменов по размерам может быть вызвано совмещением компонентов системы в области 500 К с последующим микрорасплаиванием при охлаждении.

Фазовая структура, полученная в каждом из этих случаев, оказывается различной. Так, при улучшении фазового разделения, в пользу которого свидетельствует повышение теплоты $Q_{пл}$ и $T_{пл}$, перераспределение ПЭО должно идти в сторону укрупнения его фазы (рис. 6, III, б) и, следовательно, приводить к кристаллизации в высокотемпературной области, что противоречит эксперименту. Кроме того, с этой точки зрения трудно объяснить скачкообразный характер изменения термодинамических параметров кристаллизации при повышении $T_{отж}$ расплава.

Если же при ~ 500 К существует ВКТС, фазовое разделение идет из гомогенного расплава. В этом случае при кристаллизации или стекловании жесткого блока ПЭО, диспергированный в ПА, фиксируется в жесткой матрице. Большинство сформированных таким образом микрообластей ПЭО-фазы (рис. 6, III, а), по-видимому, не содержит гетерогенных зародышей, в силу чего кристаллизация в них осуществляется по гомогенному механизму. Переход к гомогенному зародышеобразованию проявляется в резком изменении кристаллизационного поведения. С учетом этого наблюдавшееся повышение $T_{пл}$ и $Q_{пл}$ ПЭО нельзя однозначно объяснить улучшением фазового разделения, так как изменение механизма кристаллизации также может приводить к изменению термодинамических характеристик этого процесса.

Предложенная схема изменения фазовой структуры не имеет прямых доказательств. Проведение экспериментов, подтверждающих существова-

ние ВКТС в исследованных системах является задачей дальнейшего изучения блок-сополимеров ПА с ПЭО. Однако на основании представленного в настоящей работе экспериментального материала можно утверждать, что степень взаимодействия между кристаллизующимися компонентами определяется составом, а также предысторией образцов, что в конечном счете приводит к резкой зависимости от этих факторов всех свойств исследуемой полимерной системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М., 1980. С. 16.
2. Краузе С. // Полимерные смеси/Под ред. Пола Д., Ньюмена С. Т. 1. М., 1981. С. 53.
3. Bornschlegl E., Goldbach G. // Progr. Colloid. and Polymer Sci. 1985. № 71. P. 119.
4. Candia F., Petrocelli V., Russo R. // Polymer. 1986. V. 27. № 5. P. 797.
5. Януль Н. А., Бессонова Н. П., Годовский Ю. К., Золотарева А. В., Сторожук И. П., Валецкий П. М. // Кожевенно-обувная пром-сть. 1984. № 11. С. 40.
6. Януль Н. А. // Тез. докл. III Всесоюз. конф. молодых ученых по физической химии. М., 1986. С. 38.
7. O'Maley J. J., Crystal R. J. // Block Polymers/Ed. by Aggarwal S. L.; N. Y., 1970. P. 180.
8. Годовский Ю. К., Волегова И. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 26. № 10. С. 2056.
9. Kovacs A. J. // Chimic Industrie-Genie Chimique. 1967. V. 97. № 3. P. 315.

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

Поступила в редакцию
6.VII.1987

INFLUENCE OF PREHISTORY ON PHASE SEPARATION AND CRYSTALLIZATION IN BLOCK COPOLYMERS HAVING TWO CRYSTALLIZABLE COMPONENTS

Godovskii Yu. K., Bessonova N. P., Yanul' N. A.,
Ozerin A. N.

Summary

The phase composition and crystallization of polyamide – polyethylene oxide block copolymers have been studied by calorimetric method. Components of these complicated heterogeneous systems are mutually insoluble in compositions and temperatures regions under study. The strong mutual effect of components on crystallization of systems is shown. The most changes are observed for PEO and are manifested in appearance of nontypical low-temperature crystallization and in sharp dependence of properties of block copolymers on prehistory of samples.