

УДК 541.64:539.3:532.78

ОБРАТИМАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В ГИБКОЙ ФАЗЕ ПОЛИБЛОЧНЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ, ИНДУЦИРОВАННАЯ ОДНООСНЫМ РАСТЯЖЕНИЕМ¹

© 2004 г. Е. В. Конюхова, В. М. Неверов, С. Н. Чвалун, Ю. К. Годовский

Федеральное государственное унитарное предприятие
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”
105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

Поступила в редакцию 22.04.2003 г.
Принята в печать 02.09.2003 г.

Методами деформационной калориметрии и дифракции рентгеновских лучей под большими углами исследована обратимая кристаллизация политетраметиленоксида в процессе одноосного деформирования разделенных на микрофазы поливиниловых термоэластопластов, составленных из чередующихся гибких (политетраметиленоксид с $M = 2 \times 10^3$) и жестких блоков (полибутилентерефталат, полиамид-12, дифенилметандиизоцианат). Наличие чистой фазы гибкого блока позволяет ему обратимо кристаллизоваться при растяжении. Исследовано влияние величины деформации и температуры на индуцированную напряжением кристаллизацию политетраметиленоксида. Выше температуры стеклования жестких блоков вызвать кристаллизацию политетраметиленоксида растяжением не удается. На основании термодинамического анализа деформации оценены внутримолекулярные соавтомлюющие энергетических эффектов. Проведена сравнительная количественная оценка максимальной степени кристалличности политетраметиленоксида, индуцированной напряжением. В полизифиуретане вызванная напряжением кристаллизация политетраметиленоксида полностью обратима, тогда как в полизифирном термоэластопласте, и особенно в полизифирамиде, несмотря на локализацию обратимых деформаций в аморфных областях, кристаллы политетраметиленоксида частично сохраняются после снятия напряжения.

ВВЕДЕНИЕ

Большой интерес вызывает исследование полимерных систем с микрофазовым разделением компонентов, в которых размер фаз находится на наноуровне [1–3]. Типичными представителями таких микрогетерогенных систем являются полизифирные (ПЭТ), полизифирамидные (ПЭА) и полиуретановые (ПУЭ) термоэластопласти (ТЭП) – поливиниловые сополимеры, составленные из чередующихся гибких и жестких сегментов [1].

В таких блочных системах, согласно работе [4], жесткие блоки, как правило, сегрегируют в отдельные домены, формируя кристаллическую или жесткую стеклообразную микрофазу. Общепринятая молекулярная модель, предлагаемая для описания структуры таких ТЭП [1, 5, 6], при-

ведена на рис. 1: стеклообразные или кристаллические жесткие блоки, химически связанные с высокоэластической матрицей, но термодинамически несовместимые с ней, образуют домены, играющие роль узлов физической сетки, что в итоге придает материалу свойства эластомера.

Исследование структурных изменений при одноосном деформировании таких систем [5, 7, 8] позволяет не только понять механизм процесса, но и установить вклад в него каждой из фаз. Важным аспектом исследований ТЭП является изучение различных обратимых переходов, возникающих под напряжением. Так, в зависимости от условий вытяжки, состава блок-сополимера, природы и ММ блоков деформация ТЭП может сопровождаться процессами кристаллизации гибкого компонента, а также обратимыми переходами типа решетка–решетка в жесткой фазе [5, 9–18].

Как правило, в поливиниловых ТЭП в качестве гибкого блока используют различные полиалки-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 00-03-33123 и 03-03-32722).

E-mail: kon@cc.nishi.ac.ru (Конюхова Елена Витальевна).

леноксиды, один из наиболее часто встречающихся из них – политетраметиленоксид (ПТМО) [1]. Исследования, проведенные нами [5, 9, 19], а также другими авторами [2, 10, 20, 21], показывают, что ТЭП имеют сложное строение не только из-за наличия нескольких фаз, но и вследствие специфических взаимодействий между блоками и внутри них. В полиблочных сополимерах аморфная матрица представляет собой либо чистый гибкий блок ПТМО (например, в ПУЭ и ПЭА), либо имеет более сложное строение, когда наряду с чистой фазой ПТМО присутствует совмещенная аморфная фаза жесткого блока и ПТМО (ПЭТ). В ПЭА и ПУЭ межмолекулярное взаимодействие возрастает из-за высокой полярности блоков, приводящей к образованию сетки водородных связей.

Деформация таких систем является сложным процессом. Так, при растяжении ПУЭ термоэластопластов жесткие блоки имеют тенденцию к ассоциации в результате образования прочных водородных связей и формируют кристаллическую решетку, препятствующую дальнейшему растяжению [11]. Деформация ПЭТ протекает по типу ориентационной вытяжки частично кристаллических полимеров и сопровождается переходом от ламеллярной к фибриллярной морфологии с различным типом кристаллитов, в том числе типа “шеврон” [5, 7]. В ПЭА при растяжении сначала происходит поворот и разрушение кристаллитов, а при больших степенях вытяжки образуются фибриллярные кристаллы [6].

Изменения, происходящие в ПТМО-блоке при деформации ТЭП, например кристаллизация, сильно зависят от ММ, совместимости с жестким блоком и от содержания в блок-сополимере. В работах [1, 5, 7, 20] было показано, что полное совмещение аморфных областей жесткого блока и ПТМО, а также его невысокие ММ ($M < 1.5 \times 10^3$), препятствуют кристаллизации ПТМО при растяжении, тогда как несовместимость компонентов и, как следствие, наличие чистой фазы ПТМО, а также высокая ММ позволяют ему кристаллизоваться в ходе растяжения. Естественным следствием кристаллизации является увеличение гетерогенности образцов из-за аморфно-кристаллического разделения внутри аморфной матрицы, а также образование дополнительных узлов сетки зацеплений, что оказывает значительное влияние на механические свойства полимера. Следует подчеркнуть, что такая кристаллизация при ком-

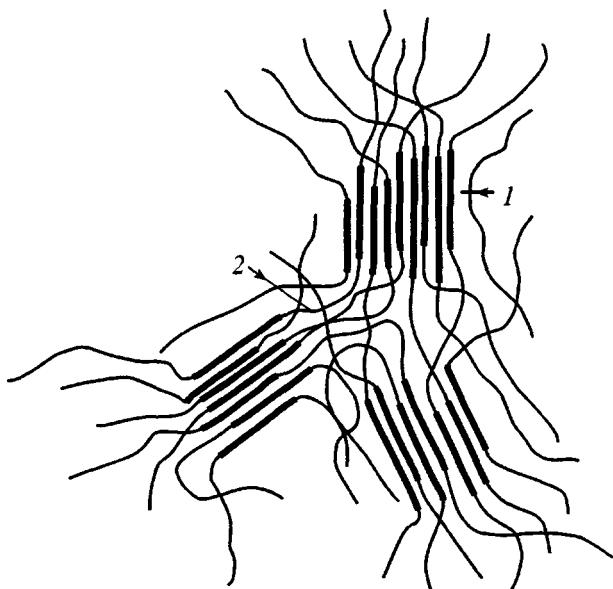


Рис. 1. Типичная модель фазового разделения в полиблочных термоэластопластах: 1 – жесткие кристаллические или стеклообразные блоки, 2 – гибкие аморфные области.

натной температуре обратима (в отличие, например, от классической кристаллизации НК [22]), поскольку при снятии напряжения наблюдается плавление ПТМО, а в последующем цикле растяжение–сокращение этот процесс повторяется.

Исследование обратимой кристаллизации, вызванной растяжением, представляет значительный интерес не только с научной, но и с практической точки зрения, так как в большинстве областей применения подобные системы работают под напряжением и подвергаются различным деформациям. Поэтому задачей настоящего исследования явилось сравнительное изучение инициированной одноосным растяжением обратимой кристаллизации ПТМО в полиблочных ТЭП с разным строением жесткого блока. В работе был использован комплексный подход, основанный на сочетании структурных и теплофизических методов, успешно примененный ранее при исследовании деформационного поведения различных микрогетерогенных полимерных систем [3, 5, 7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика материалов

Исследования проводили на типичных ТЭП – микрогетерогенных полиблочных сополимерах, составленных из чередующихся гибких (ПТМО с

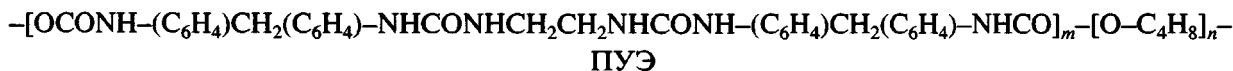
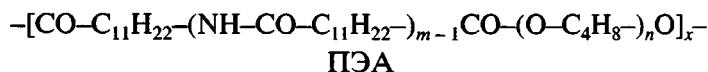
Таблица 1. Характеристика исследованных образцов

Полимер	Жесткий блок	Содержание жесткого блока, мас. %	Гибкий блок*	Содержание гибкого блока, мас. %	Торговая марка материала, фирма и страна-производитель
ПЭТ	ПБТФ	40	ПТМО	60	Arnitel, DSM, Нидерланды
ПЭА	ПА-12	22	ПТМО	78	Pebax, Atochem, Франция
ПУЭ	МДИ + этилендиамин	15	ПТМО	85	Lycra, Du Pont, США

* $M = 2 \times 10^3$.

$M = 2 \times 10^3$) и жестких (полибутилентерефталат (ПБТФ), полiamид-12 (ПА-12) и дифенилметандизоцианат (МДИ)) блоков различной природы.

Характеристики материалов представлены в табл. 1, а химические формулы их строения приведены ниже.



Образцы для исследований готовили из пленок, полученных прессованием.

Методы исследования

Термические характеристики образцов определяли методом ДСК на приборе ДСК-30 аналитического комплекса TA-3000 фирмы "Mettler" с использованием расчетной программы STAR. Исследования проводили в атмосфере гелия в интервале $-150\dots+250^\circ\text{C}$ со скоростью сканирования 20 град/мин. Образцы помещали в ячейку при комнатной температуре и до температуры начала эксперимента охлаждали с высокой скоростью (160 град/мин). Навески образцов составляли 10–20 мг. Термические характеристики растянутых образцов измеряли в изометрических условиях. При расчетах теплоту плавления гомополимера ПТМО 100%-ной степени кристалличности принимали равной 200 Дж/г [23].

Для исследования процессов деформации образцов использовали микрокалориметрическую установку, позволяющую одновременно регистрировать кривые растяжения (сокращения) и тепловые эффекты, сопровождающие одноосное растяжение полимеров [24, 25]. Скорость растяжения составляла при комнатной температуре 1.7

(малые деформации) и 11 мм/мин, при повышенных температурах – 18 мм/мин. Длину образца выбирали для каждого опыта предварительно, исходя из величины максимальной деформации.

В зависимости от цели исследования эксперименты проводили по нескольким схемам.

Схема 1. Образец растягивали с постоянной скоростью до заданной деформации, затем растяжение прекращали и после полной релаксации теплового эффекта сокращали до нулевого напряжения; после полной релаксации теплового потока проводили повторный цикл растяжение–сокращение до тех же значений деформаций.

Схема 2. Образец растягивали с постоянной скоростью до заданного напряжения и сразу же сокращали до нулевого. После полной релаксации теплового потока цикл растяжение–сокращение повторяли до той же деформации, что и предыдущий.

Схема 3. Образец растягивали с постоянной скоростью до заданной деформации, затем растяжение прекращали и после полной релаксации теплового эффекта сокращали до нулевого напряжения. Последующие опыты проводили по этой же схеме, постепенно наращивая деформацию.

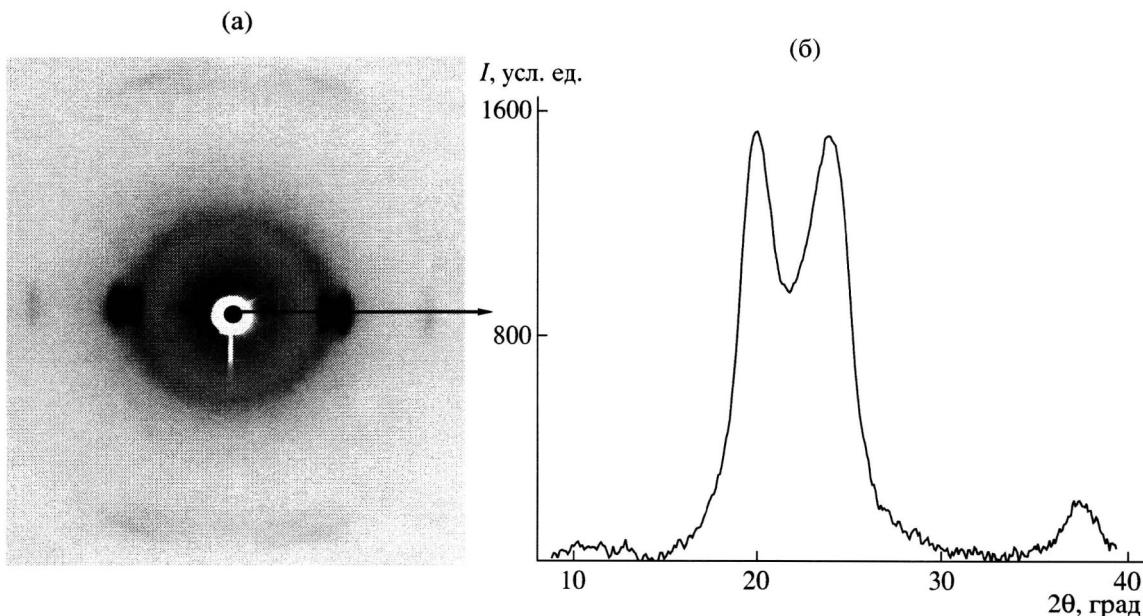


Рис. 2. Рентгенограмма ПЭА (а), вытянутого до $\epsilon = 650\%$ и отпущенного (искусственно контрастирована для лучшего визуального представления), и профиль рассеяния (б), полученный из рентгенограммы в направлении, указанном стрелкой.

Схема 4. Образец растягивали с постоянной скоростью до заданной деформации, останавливали и после полной релаксации теплового эффекта проводили последующие растяжения, ступенчато наращивая деформацию.

Во всех четырех схемах определяли механическую работу W и тепловой эффект Q , соответствующие определенным этапам деформирования образца. По результатам измерения W и Q рассчитывали изменение внутренней энергии ΔU при деформации согласно формуле

$$\Delta U = W + Q \quad (1)$$

Более детальное описание таких экспериментов и их анализа можно найти в работе [24].

Для структурного исследования процессов кристаллизации гибкого блока применяли метод рентгеновской дифракции в больших углах. Для характеристики исходных образцов и количественных оценок кристалличности ПТМО, индуцированной напряжением, анализировали кривые рассеяния образцов в экваториальном направлении. Для каждого исследуемого полимера снимали три рентгенограммы: для исходной пленки, одноосно вытянутой до $\epsilon = 500\text{--}650\%$, и пленки, отпущенной после ориентации. При съемке вытянутых образцов их фиксировали в специальном

зажиме и удерживали внатянутом состоянии (при постоянной деформации) на протяжении всего времени эксперимента (~ 2 ч). Кривые экваториального рассеяния получали сканированием фоторентгенограмм на сканере с приставкой для прозрачных оригиналов (Epson Perfection 2450 Photo) с линейной характеристикой чувствительности вплоть до оптической плотности оригинала $D = 3.6$. Время экспозиции при записи рентгенограмм выбирали, исходя из условия сохранения линейной зависимости плотности покрытия рентгенограммы от интенсивности излучения — так, что оптическая плотность наиболее экспонированных участков рентгенограммы не превышала 2.5. Цифровое представление рентгенограммы (рис. 2) анализировали с помощью программы “Scion” одноименной фирмы, и, учитывая поправку на изменение толщины образца при ориентации, получали кривую экваториального рассеяния с абсолютными значениями интенсивности. Кристалличность ПТМО определяли по интегральной интенсивности соответствующих рефлексов. Для численных оценок найденные величины относили к интегральной интенсивности аморфного рассеяния и пиков кристаллической фазы жесткого блока с учетом степени кристалличности (определенной из ДСК) и факторов рассеяния.

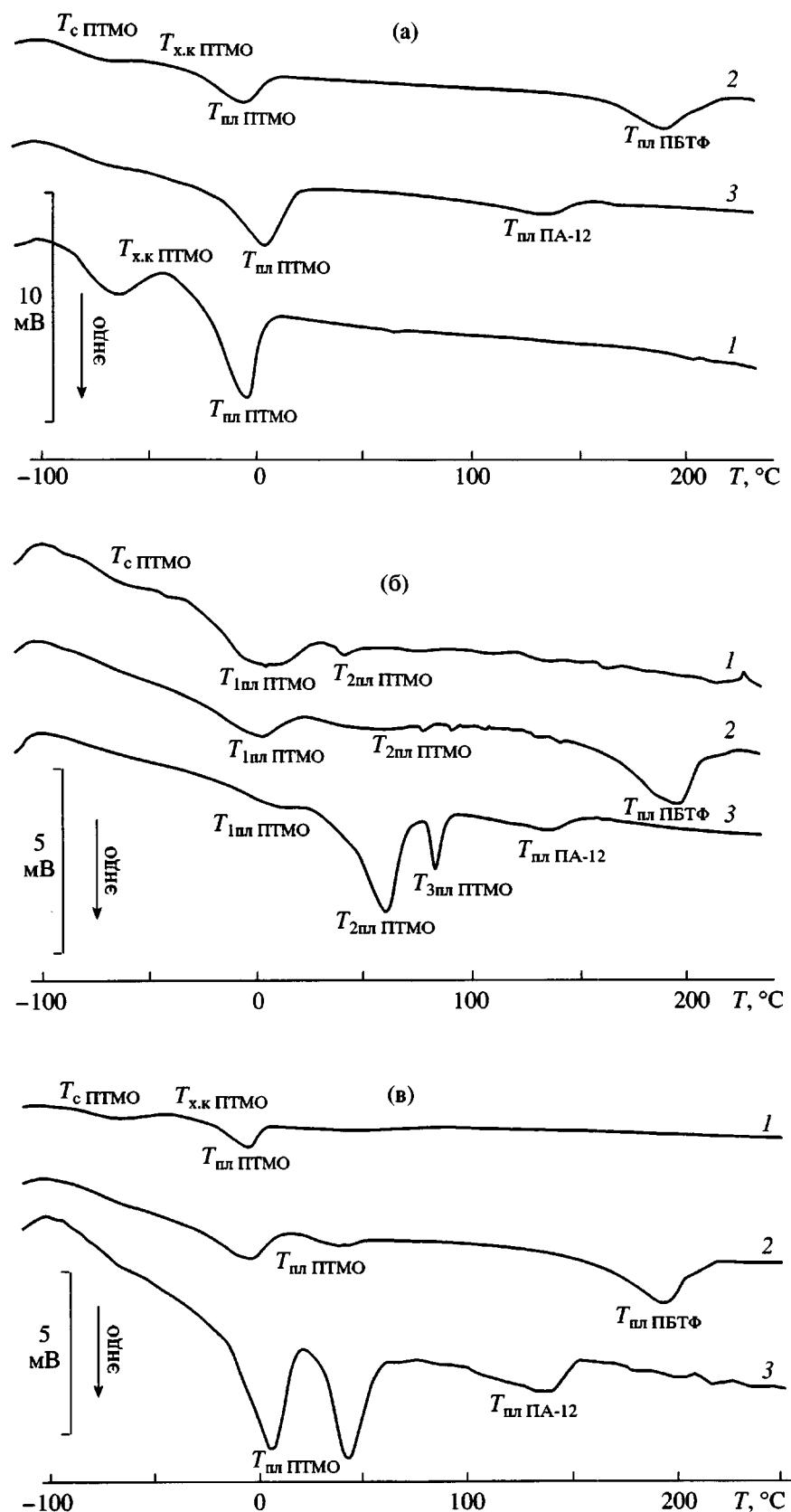


Рис. 3. Кривые нагревания исходных пленок (а), растянутых (б) и отпущеных (в) образцов ПУЭ (1), ПЭТ (2) и ПЭА (3).

Таблица 2. Характеристики температурных переходов исходных и растянутых образцов

Образец	T_c , °C	$T_{x.k}$, °C	$T_{1пл}$, °C	$T_{2пл}$, °C	$T_{3пл}$, °C	$Q_{\Sigma пл}$, Дж/г	$T_{пл}$, °C	$Q_{пл}$, Дж/г
	ПТМО						Жесткий блок	
ПЭА	-86/-69	-	0/9	-60	-84	20.1/22.6	136/136	19.5/14.1
ПЭТ	-82/-74	-50/-	-8/2	-52	-	12.5/12.7	189/192	23.0/26.0
ПУЭ	-80/-75	-44/-	-7/3	-40	-	9.3/12.7	-	-

Примечание. В числителе – данные для изотропного образца, в знаменателе – для растянутого на 600 (ПЭА и ПЭТ) и 500% (ПУЭ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазово-агрегатное состояние исходных и растянутых систем по данным ДСК

На рис. 3а приведены кривые нагревания исходных пленок, а в табл. 2 – значения температур и теплот обнаруженных переходов. Наблюданная температура стеклования T_c всех образцов отвечает стеклованию ПТМО (-84°C [26]). Однако для ПЭТ методом динамического механического анализа было показано [5, 10] существование (помимо перехода при -75°C) второй температуры стеклования в области -50°C , соответствующей совмещенной аморфной фазе ПБТФ и ПТМО. Во всех образцах ПТМО кристаллизуется при охлаждении от комнатной температуры до температуры начала эксперимента (-150°C) и при последующем нагревании плавится вблизи 0°C . В образцах ПЭТ и ПУЭ скорость кристаллизации ПТМО ниже, чем в ПЭА. Об этом свидетельствует наличие пика холодной кристаллизации $T_{x.k}$ ПТМО, отсутствующего на термограмме ПЭА. Таким образом, при комнатной температуре ПТМО во всех исследованных полимерах находится в высокоэластическом состоянии. Температура стеклования жестких блоков не регистрируется, вероятно, из-за их низкого содержания в образцах. Температура плавления $T_{пл}$ блоков ПБТФ и ПА-12 ниже, чем соответствующих гомополимеров, что, по-видимому, связано с образованием более дефектных кристаллитов вследствие небольших ММ блоков. В ПУЭ жесткий блок не кристаллизуется и при комнатной температуре находится в стеклообразном состоянии.

Таким образом, при комнатной температуре жесткие блоки сегрегируют в отдельные домены, формируя кристаллическую (ПЭТ и ПЭА) или жесткую стеклообразную (ПУЭ) микрофазу. При этом количество фаз в исследованных полимерах различно.

Так, ПУЭ – это двухфазная система: стеклообразные домены жесткого блока и матрица гибкого блока, находящаяся в высокоэластическом состоянии. ПЭТ – трехфазная система: кристаллиты ПБТФ и высокоэластические фазы чистого ПТМО и совмещенного с ПБТ. ПЭА – трехфазная система: кристаллиты ПА-12, вероятно, окруженные застеклованными участками ПА-12, и высокоэластическая аморфная матрица гибкого блока.

Для характеристики фазово-агрегатного состояния ориентированных систем рассмотрим термограммы нагревания растянутых образцов (рис. 3б, табл. 2). Анализ кривых показывает, что значения температур, теплот и интервалов плавления жестких блоков практически не зависят от степени растяжения и составляют те же величины, что и в изотропных образцах. Температуры стеклования блока ПТМО повышаются, причем в наибольшей степени в образце ПЭА. Основные изменения наблюдаются в области плавления ПТМО, и они зависят от природы жесткого блока. У ПУЭ при растяжении постепенно уменьшается пик холодной кристаллизации ПТМО с одновременным превращением одного пика плавления в два: с ростом кратности вытяжки от 1 до 4 пик плавления трансформируется из пика с максимумом при -7°C в два пика при 3 и 40°C . Однако при снятии нагрузки термограмма становится полностью идентичной термограмме исходного образца (рис. 3в). Аналогично растяжение образца ПЭТ на 600% сопровождается трансформацией пика плавления ПТМО с максимумом при -8°C в пики с максимумами при 2 и 52°C . При этом существенно то, что суммарная степень кристалличности ПТМО в растянутом образце ПУЭ возросла. В ПЭТ суммарная теплота плавления обоих пиков ПТМО не превышает значения теплоты плавления ПТМО в изотропном образце. Можно предположить, что в ПУЭ и ПЭТ эти пики соот-

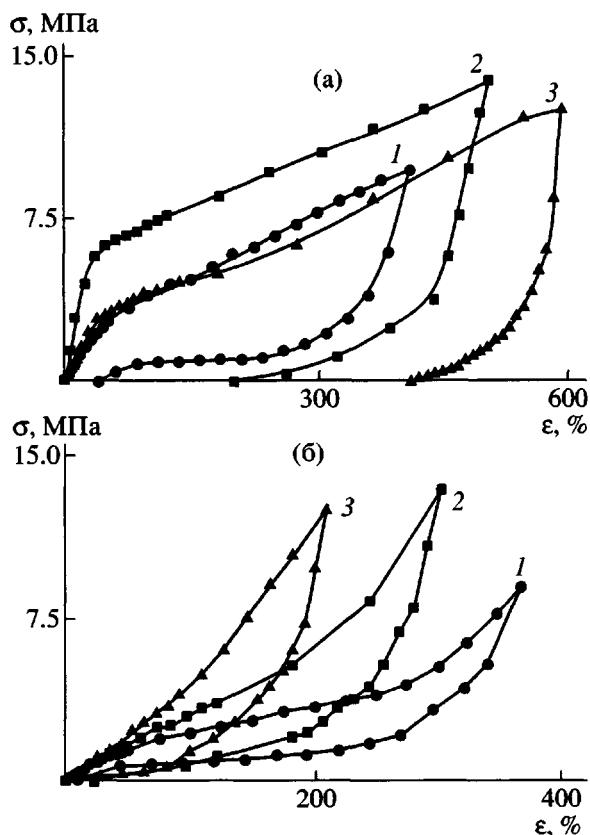


Рис. 4. Деформационные кривые исследованных образцов ПУЭ (1), ПЭТ (2) и ПЭА (3): а – первый цикл нагружения, б – второй.

ветствуют плавлению кристаллов ПТМО различного строения.

У ПЭА изменения более сложные: исходный пик плавления (0°C) ПТМО при растяжении образца на 600% становится тройным с максимумами при 9, 60 и 84°C (рис. 3б). По-видимому, последний пик отвечает плавлению кристаллов ПТМО, находящихся в напряженном состоянии: его температура значительно превышает равновесную температуру плавления ПТМО ($T_{\text{пл}} = 57^{\circ}\text{C}$ [26]). Аналогичный эффект наблюдается в высокоориентированном ПЭ [27, 28]. Увеличение суммарной степени кристалличности ПТМО позволяет предположить, что одноосное растяжение исходной пленки ПЭА до деформаций, близких к разрывным, сопровождается дополнительной кристаллизацией ПТМО. После снятия нагрузки в образцах ПЭТ и ПЭА в отличие от ПУЭ плавление ПТМО по-прежнему проявляется в виде двух пиков, но с более низкими значениями температур (рис. 3в). Таким образом, одноос-

ное растяжение исследованных ТЭП практически не приводит к изменениям в области плавления жесткого блока, но довольно значительно влияет на область плавления ПТМО.

Структурно-термодинамическая характеристика растяжения систем. Зависимости напряжение–деформация и термодинамическая характеристика циклических деформаций

Сравнение последовательных циклов растяжение–сокращение показывает, что во всех исследованных образцах основные изменения происходят при первом деформировании. На рис. 4 приведены кривые растяжения образцов до предразрывных деформаций ϵ . Наблюдаемый характер кривых – общий для всех трех полимеров и типичен для ТЭП, деформационные свойства которого при первичном растяжении определяются в основном содержанием жесткого блока [24, 25]. При растяжении происходит разрушение физической сетки жестких доменов, а также в зависимости от природы жесткого блока и его структурная перестройка, вызывающая появление остаточных удлинений и приводящая к изменению механизма деформации при повторном нагружении. Однако остаточные удлинения в ПЭТ ниже, чем в ПЭА несмотря на более высокое содержание в нем жесткого блока, а в ПЭУ они намного ниже, чем в двух других образцах.

Как видно из рис. 4, при повторном растяжении до тех же деформаций остаточные удлинения практически отсутствуют. Способность к значительным обратимым деформациям определяется уже высокоэластической аморфной фазой.

Количественные оценки термодинамических параметров этих процессов подтверждают тот факт, что основные изменения происходят в первом цикле. В табл. 3 представлены значения W , Q и ΔU для деформации, проведенной по схеме 1 до $\epsilon \sim 400\%$, а в табл. 4 – по схеме 2. Отметим сначала общие закономерности. Так, во всех образцах механическая работа первого растяжения в несколько раз превосходит работу сокращения. Растяжение изотропных образцов сопровождается мощным тепловыделением и соответственно уменьшением внутренней энергии. При последующем сокращении абсолютные значения W , Q и ΔU существенно ниже, чем при растяжении. В повторном цикле уменьшается не только разница

Таблица 3. Термодинамические параметры деформации (схема 1)

Образец	Деформация	$\epsilon, \%$	$W, \text{Дж/г}$	$Q, \text{Дж/г}$	$\Delta U, \text{Дж/г}$
ПЭА	Первое растяжение	460	26.8	-67.4	-40.6
	сокращение		2.3	10.7	8.4
	Второе растяжение		7.4	-14.6	-7.2
	сокращение		2.5	9.6	7.1
ПЭТ	Первое растяжение	410	25.8	-34.4	-8.6
	сокращение		3.4	13.7	10.4
	Второе растяжение		8.9	-16.7	-7.8
	сокращение		3.6	11.4	7.8
ПУЭ	Первое растяжение	360	19.1	-51.1	-32.0
	сокращение		3.1	36.5	33.4
	Второе растяжение		11.2	-33.2	-22.0
	сокращение		6.8	31.5	24.7

между параметрами растяжения и сокращения, но заметно ниже становятся и их абсолютные значения, причем ΔU за цикл практически равно нулю.

Остановимся более подробно на отдельных стадиях деформации.

Термодинамическая характеристика деформаций изотропных образцов

Термодинамика растяжения изотропных образцов типична для ТЭП (рис. 5). Растяжение до $\epsilon < 6\%$ сопровождается ростом механической работы, поглощенного тепла и внутренней энергии, а сокращение – выделением тепла. Отношение Q/W представляется гиперболой, что свидетельствует об упругом характере деформации [24].

Переход к пластической деформации приводит к смене знака теплового эффекта и дальнейшему росту абсолютных значений W , Q и ΔU (рис. 6). Отметим, что максимум на зависимости $Q - \epsilon$, связанный со сменой знака теплового эффекта, раньше всего появляется в образце ПУЭ (при $\sim 5\%$), а в образцах ПЭТ и ПЭА при $\sim 12\%$.

При больших деформациях образцы мало различаются по величине механической работы, тогда как величина Q при $\epsilon \approx 400\%$ в ПЭТ в ~ 4 раза, а в ПЭА в ~ 1.5 раза ниже, чем в ПУЭ. Такие большие значения теплового эффекта можно объяснить кристаллизацией ПТМО, вызванной напряжением. Кажущееся несоответствие приведен-

ных значений с данными табл. 3 связано с различием в схемах проведения растяжения. Во время ступенчатого (схема 4) растяжения до 400% в отличие от непрерывного (схема 1) ПТМО успевает закристаллизоваться с образованием более совершенных кристаллов, а, следовательно, и с большим тепловыделением.

С ростом деформации меняется знак ΔU : при малых деформациях внутренняя энергия растет, а при больших – уменьшается. Точка инверсии для ПУЭ наблюдается при $\epsilon \approx 15\%$, а для ПЭА и ПЭТ – при $\epsilon \approx 100\%$. Ранее при исследовании полизэфирных ТЭП разного состава и с различной молекулярной массой ПТМО было показано [5, 7], что инверсионное изменение ΔU связано с кристаллизацией ПТМО, индуцированной напряжением. При невозможности кристаллизации ПТМО вследствие низкого значения его ММ или низкого содержания в образце, большие первичные деформации подобных систем сопровождаются ростом ΔU .

Таблица 4. Термодинамические параметры деформации (схема 2)

Образец	$\Delta W, \text{Дж/г}$	$\Delta Q, \text{Дж/г}$	$\Delta U, \text{Дж/г}$	$\epsilon, \%$	$\epsilon_{\text{ост}}, \%$
ПЭА	28.1	-65.3	-37.2	590	380
ПЭТ	31.9	-36.3	-4.4	500	200
ПУЭ	15.4	-18.3	-2.9	410	40

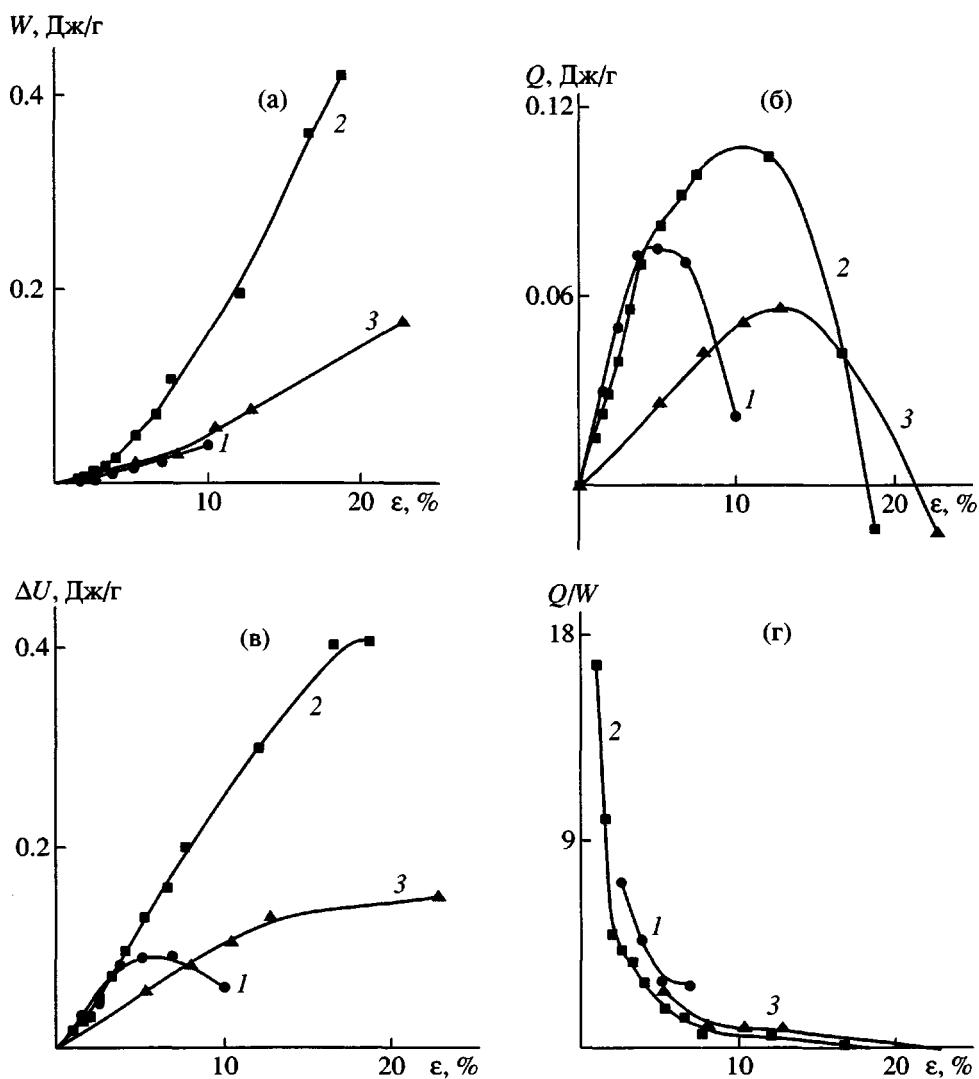


Рис. 5. Деформационные зависимости механической работы (а), теплоты (б), изменения внутренней энергии (в), отношения Q/W (г) изотропных образцов ПУЭ (1), ПЭТ (2) и ПЭА (3) для области начальных растяжений. Схема деформации 3.

Термодинамическая характеристика деформаций предварительно растянутых образцов

При повторном растяжении характер деформационных зависимостей основных термодинамических параметров сохраняется, но в ПЭТ и ПЭА происходит их резкое качественное изменение (рис. 7). Так, снижается деформируемость ПЭТ и ПЭА и повышается их прочность. Деформация сопровождается ростом W , значительным тепловыделением и сложным характером зависимостей ΔU : при ϵ , близких к разрывным, происходит замедление снижения ΔU и даже его повышение.

Для ПУЭ деформационные зависимости W , Q и ΔU повторного растяжения практически не изменяются ни количественно, ни качественно: W монотонно увеличивается, небольшое тепловыделение при $\epsilon < 100\%$ сменяется резким ростом отрицательных значений при дальнейшей деформации. Такой же характер имеет зависимость $\Delta U(\epsilon)$.

Подобный характер изменения внутренней энергии при повторном растяжении может быть обусловлен как высокими отрицательными значениями внутримолекулярной энергетической составляющей ПТМО, так и кристаллизацией гибкого блока при растяжении. Для выяснения этого была проведена оценка эластических

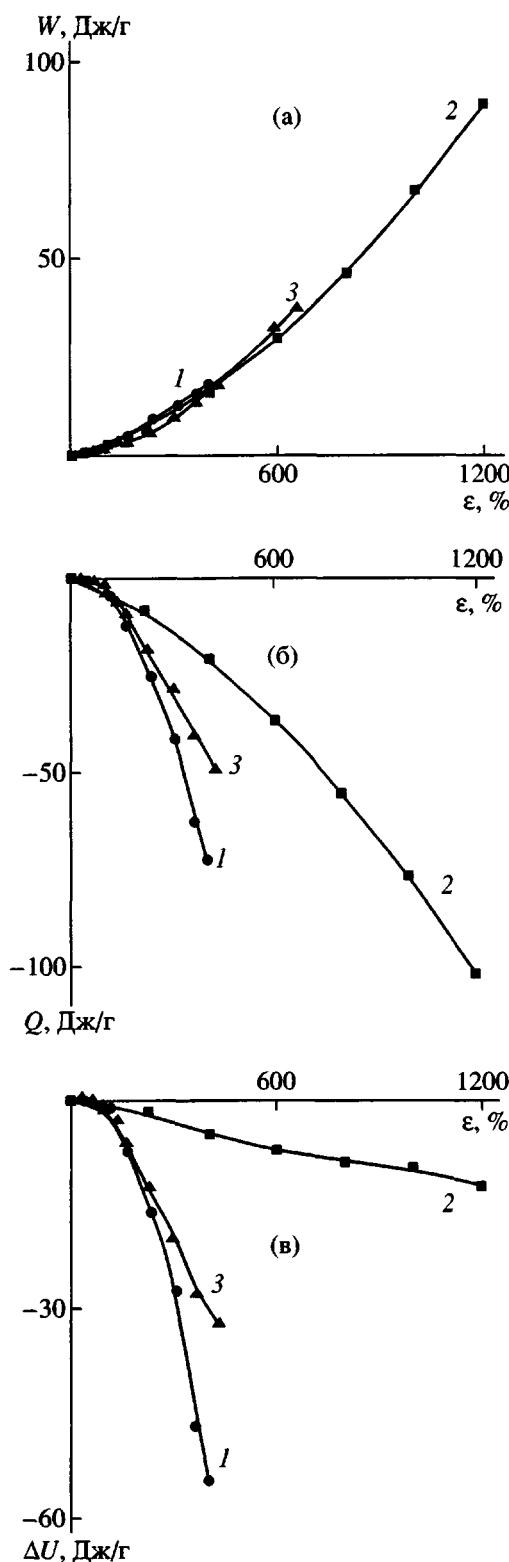


Рис. 6. Деформационные зависимости механической работы (а), теплоты (б) и изменения внутренней энергии (в) изотропных образцов ПУЭ (1), ПЭТ (2) и ПЭА (3) при больших степенях растяжения. Схема деформации 4.

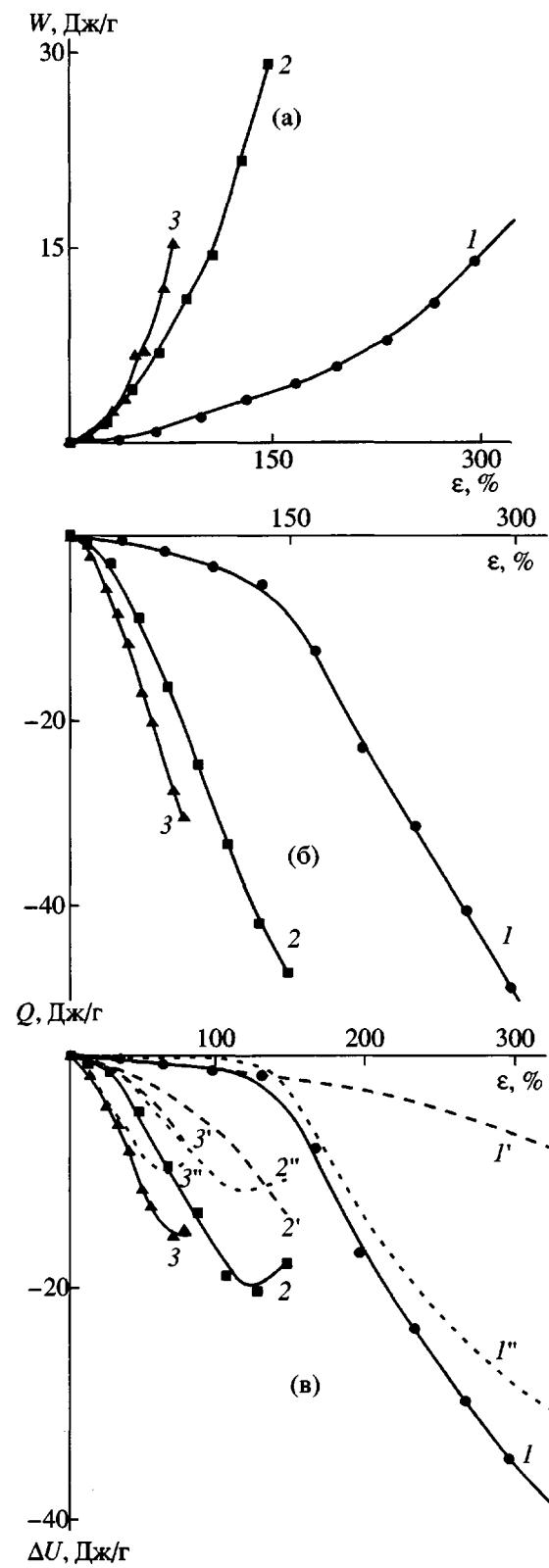


Рис. 7. Деформационные зависимости механической работы (а), теплоты (б) и изменения внутренней энергии (в) предварительно растянутых образцов ПУЭ (1), ПЭТ (2) и ПЭА (3) с оценкой расчетных вкладов внутримолекулярных взаимодействий ($I' - 3'$) и изменения внутренней энергии, вызванной кристаллизацией ($I'' - 3''$). Схема деформации 3.

свойств гибкой матрицы и анализ внутримолекулярных энергетических изменений, наблюдавшихся при деформации растянутых образцов.

Известно [24, 25], что изменение внутренней энергии при одноосном растяжении эластомеров при условии $P, T = \text{const}$ складывается из двух составляющих, отражающих внутри- и межмолекулярные изменения:

$$(\Delta U)_{P,T} = (\Delta U)_{V,T}^{\text{конф}} + \Delta U^{\text{меж}} \quad (2)$$

При растяжении эластомеров, способных к ориентационной кристаллизации, добавляется еще одна составляющая

$$(\Delta U)_{P,T} = (\Delta U)_{V,T}^{\text{конф}} + \Delta U^{\text{меж}} + \Delta U_{\text{кр}} \quad (3)$$

Последний член уравнения $\Delta U_{\text{кр}}$ отрицателен, поскольку кристаллизация сопровождается уменьшением внутренней энергии.

Значения $(\Delta U)_{V,T}^{\text{конф}}$ и $\Delta U^{\text{меж}}$ могут быть определены из экспериментальных зависимостей изменения внутренней энергии.

Так,

$$(\Delta U)_{V,T}^{\text{конф}} = (\Delta U/W)_{V,T} W_{\text{эксп}}, \quad (4)$$

где $(\Delta U/W)_{V,T}$ – энергетическая составляющая свободной энергии, которая не зависит от деформации, определяется конформационными свойствами макромолекул и для ПТМО равна -0.47 [29]; $W_{\text{эксп}}$ – экспериментально определенное значение механической работы.

$$\Delta U^{\text{меж}} = [2\alpha T/(\lambda^2 + \lambda - 2)]W_{\text{эксп}} \quad (5)$$

(λ – степень деформации, α – объемный коэффициент теплового расширения нерастянутого образца).

Приведенные выше соотношения применимы прежде всего к классическим эластомерным системам с химическими узлами или к ТЭП с малым содержанием жесткого блока, сегрегированного в виде индивидуальных доменов, являющихся полифункциональными узлами. Среди исследованных в данной работе систем в наибольшей степени этому критерию соответствует ПУЭ, в котором содержание жесткой фазы составляет 15%. Его структура мало изменяется в результате пер-

вого растяжения, а необратимая деформация минимальна (рис. 4). Это позволяет считать, что твердые домены-узлы в ней достаточно хорошо сегрегированы и после ориентации. Для ПЭТ и ПЭА после ориентации кристаллическая жесткая фаза оказывается в значительной мере непрерывной, что создает стесненные условия для деформации эластичной фазы [5, 7]. Для таких систем использование приведенных выше соотношений может дать лишь оценочные значения внутримолекулярной (конформационной) составляющей. Что касается величин кристаллизационной составляющей, то они вполне адекватны.

На рис. 7в представлены деформационные зависимости $(\Delta U)_{P,T}$ предварительно растянутых образцов (кривые 1–3) с оценкой расчетных вкладов внутримолекулярных взаимодействий в деформацию (кривые 1'–3'). Кривые 1'–3' построены по уравнению (4), исходя из значения энергетической составляющей гибкого блока, и отражают изменение внутренней энергии, обусловленное только внутримолекулярными конформационными изменениями. Как уже указывалось выше, энергетическая составляющая для ПТМО отрицательна и равна, как и в ПЭ, -0.45 ± 0.05 [25], что соответствует переходу *гами*-конформеров в обладающие более низкой энергией *транс*-конформеры. Близкое значение энергетической составляющей (-0.42) наблюдается и в совмещенной аморфной фазе ПЭТ. На том же рисунке приведены расчетные кривые 1"–3", соответствующие изменению внутренней энергии, вызванной кристаллизацией. Существенно, что кристаллизация начинается уже при малых удлинениях и заметно усиливается при дальнейшем растяжении. Кристаллизация обратима, при сокращении индуцированные деформацией кристаллиты ПТМО плавятся. Аналогичные эффекты наблюдаются при всех повторных растяжениях. Как видно из полученных данных, доля внутримолекулярных изменений минимальна в образце ПУЭ, где $(\Delta U)_{P,T}$ практически равно $\Delta U_{\text{кр}}$, т.е. изменение внутренней энергии целиком определяется кристаллизацией.

На рис. 8 представлены объемные доли закристаллизовавшегося ПТМО, рассчитанные из $\Delta U_{\text{кр}}$. Максимальные степени кристалличности составляют 5, 7 и 15% соответственно в ПЭА, ПЭТ и ПУЭ. У образца ПУЭ практически до 400% наблюдается рост степени кристалличности

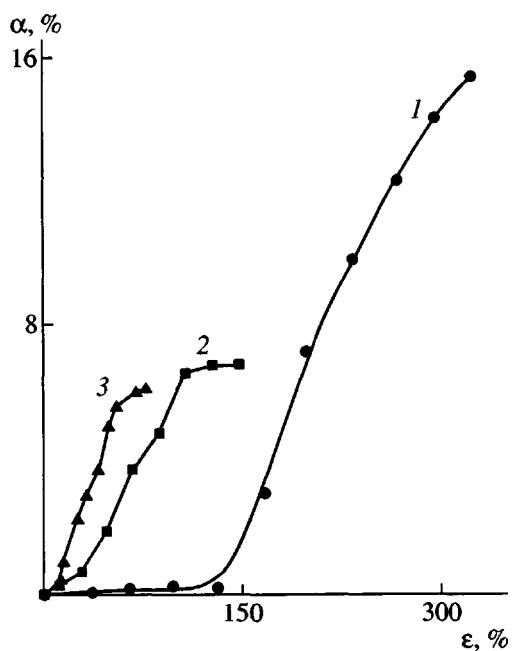


Рис. 8. Деформационные зависимости объемных долей закристаллизованного ПТМО в образцах ПУЭ (1), ПЭТ (2) и ПЭА (3).

без достижения предела. Отметим, что, по данным работы [12], степень кристалличности ПТМО в ПУЭ, определенная методом ДСК при растяжении образца на 200% равна ~10%, что хорошо соответствует нашим данным.

Рентгеноструктурные исследования деформаций изотропных и предварительно растянутых образцов

Независимым способом оценки кристалличности ПТМО, индуцированной напряжением, является анализ картин рентгеновского рассеяния образцов в больших углах. На рис. 9 представлены кривые экваториального рассеяния для образцов ПЭТ, ПЭА и ПУЭ исходных, вытянутых до $\varepsilon = 500\text{--}650\%$ и затем отпущеных. На исходных кривых ПЭА и ПУЭ наблюдали только широкий максимум аморфного гало с центром в области 20° . Дифрактограмма для исходной пленки ПЭТ наряду с аморфным гало содержит ряд максимумов, соответствующих кристаллической α -форме ПБТФ [18].

Видно, что одноосная деформация всех образцов приводит к значительному возрастанию интенсивности экваториального рассеяния в области углов $15^\circ\text{--}30^\circ$, что объясняется фактором ори-

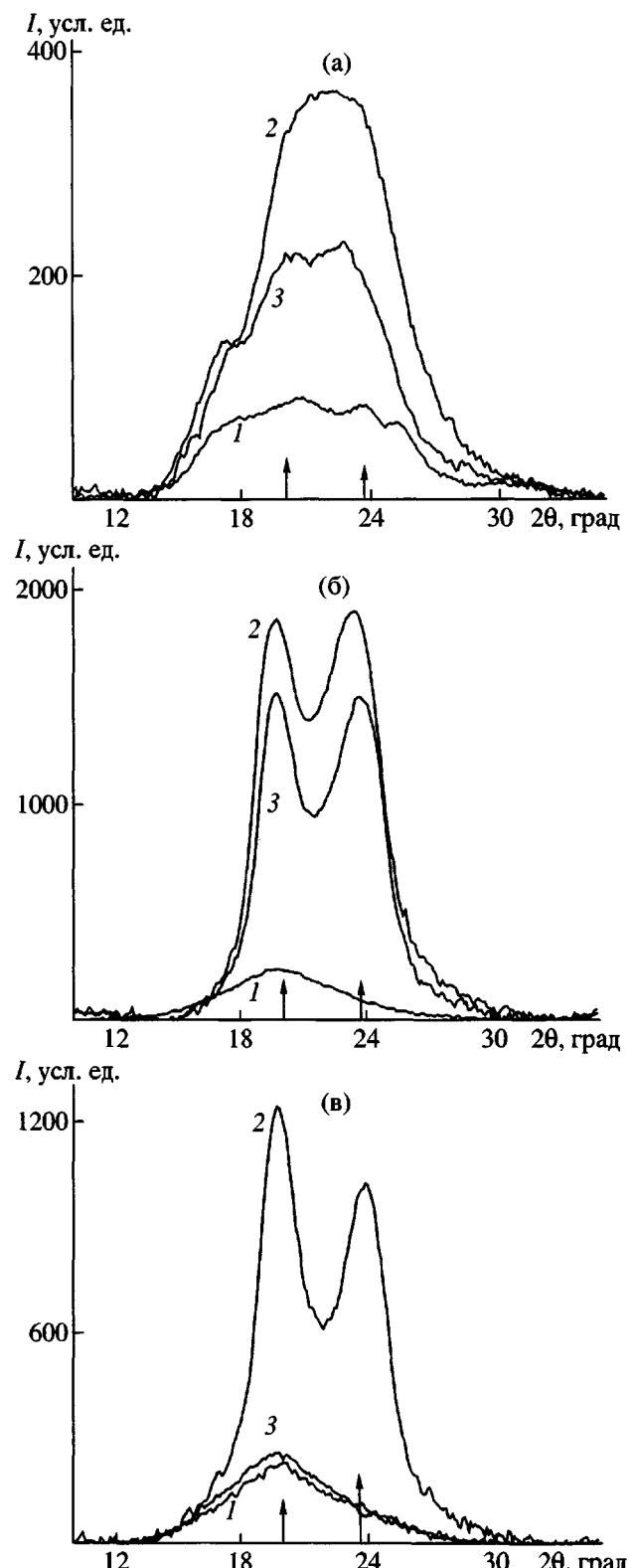


Рис. 9. Профили экваториального рассеяния образцов ПЭТ (а), ПЭА (б) и ПУЭ (в) исходных (1), вытянутых (2) до $\varepsilon = 500\text{--}650\%$ и затем отпущеных (3). Вертикальными стрелками отмечены положения рефлексов 020 и 110 для ПТМО.

ентации. Кроме того, на экваторе появляются дополнительные максимумы рассеяния, отсутствующие в профилях исходных пленок. При кристаллизации ПТМО, вызванной растяжением, в экваториальной области 15° – 30° следует ожидать появления двух интенсивных максимумов при 20.05° (4.43 \AA) и 23.8° (3.73 \AA), соответствующих рефлексам 020 и 110 [30]. Положения указанных максимумов отмечены на рис. 9 вертикальными стрелками. Положения максимумов, появляющихся при ориентации ПЭА и ПУЭ, отвечают рефлексам 020 и 110 ПТМО. В образце ПЭТ также значительно возрастила интенсивность рассеяния в указанных углах, но выделить максимумы ПТМО в чистом виде не удалось из-за их перекрывания с рефлексами кристаллического ПБТФ.

Размер индуцированных напряжением кристаллитов ПТМО в направлении, перпендикулярном кристаллографическим плоскостям 020 и 110, определяли из интегральной полуширины соответствующих рефлексов. Для образцов ПУЭ и ПЭА поперечный размер кристаллитов $\sim 40\text{ \AA}$. Определить с достаточной точностью размер кристаллитов ПТМО в образце ПЭТ не представляется возможным из-за перекрывания рефлексов ПТМО, ПБТФ и аморфного гало. Однако можно утверждать, что он также не превышает 35 – 40 \AA .

После снятия напряжения образцы ведут себя по-разному (кривые 3 на рис. 9). Остаточная деформация для ПУЭ составляет 120% , следы индуцированной растяжением кристаллизации ПТМО исчезают, а кривая рассеяния становится практически неотличимой от наблюдаемой на исходной пленке. Отметим, что величина остаточной деформации ПУЭ выше, чем при механических испытаниях (рис. 1), что связано с длительностью нахождения образца в растянутом состоянии. В образце ПЭА при снятии напряжений происходило лишь незначительное падение интенсивности рассеяния с сохранением общей формы профиля, т.е. в ПЭА области кристаллического ПТМО сохраняются и после снятия напряжения. Падение интенсивности скорее всего обусловлено некоторой разориентацией кристаллических доменов и плавлением незначительной части кристаллитов ПТМО. Остаточная деформация образца при этом огромна и составляет $\sim 380\%$. Следует отметить, что полуширина рефлексов ПТМО при снятии напряжения практически не меняется, т.е. по-

перечный размер кристаллитов ПТМО по-прежнему равен $\sim 40\text{ \AA}$. Это означает, что изменение доли кристаллического ПТМО обусловлено не частичным переходом цепей из кристаллической в аморфную фазу, а полным плавлением некоторой доли кристаллитов.

Подобная разница в поведении полимеров обусловлена различным строением жесткого блока. В ПЭТ профиль отпущеного образца по форме приближается к профилю исходного, отличаясь только по интенсивности, что свидетельствует о плавлении индуцированных растяжением кристаллитов ПТМО. Более высокая интенсивность рассеяния отпущеного образца объясняется сохранением ориентации кристаллитов ПБТФ после снятия нагрузки – остаточная деформация образца 280% . Полуширина рефлексов ПТМО в образце ПЭТ значительно больше соответствующих величин для ПЭА и ПУЭ, причем эти рефлексы к тому же сдвинуты в сторону меньших углов. Считаем, что наблюдаемый эффект обусловлен особенностями микроструктуры ПЭТ. Как было показано ранее [5], аморфная фаза ПТМО в ПЭТ является совмещённой и содержит короткие жесткие блоки ПБТФ (длиной до пяти-шести мономерных звеньев). При кристаллизации, вызванной растяжением, короткие блоки ПБТФ, находящиеся в аморфной фазе сополимера, препятствуют росту кристаллитов ПТМО, что приводит к уширению наблюдавшихся рефлексов ПТМО (020 и 110) и увеличению соответствующих межплоскостных расстояний (сдвигу положений максимумов в меньшие углы).

Оценки объемной доли ПТМО, кристаллизующегося при ориентации, полученные из анализа рентгеноструктурных данных, в пределах погрешности методов согласуются с результатами термодинамических измерений. Так, доля ПТМО при деформации $\epsilon = 600\%$ достигает 8 , 12 и 18% в ПЭА, ПЭТ и ПУЭ соответственно.

Термодинамическая характеристика деформаций предварительно растянутых образцов при повышенных температурах

Важным доказательством протекания процесса ориентационной кристаллизации при комнатной температуре являются результаты исследования деформации предварительно растянутых образцов при повышенных температурах (рис. 10).

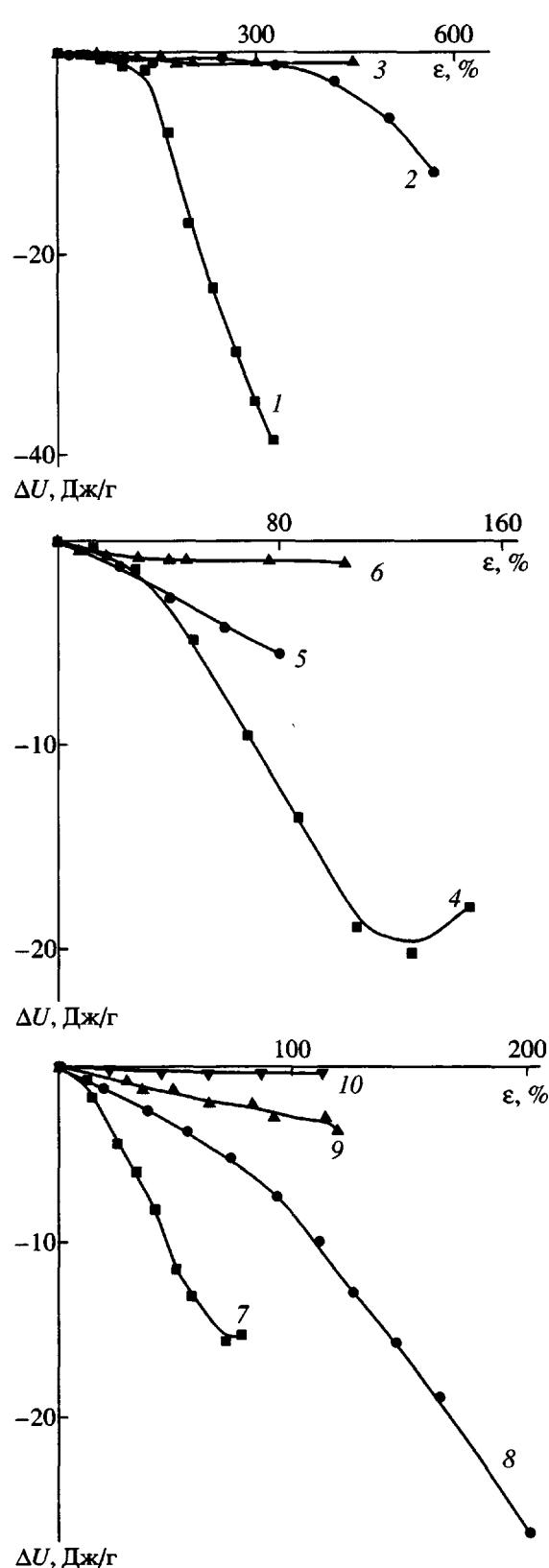


Рис. 10. Деформационные зависимости изменения внутренней энергии предварительно растянутых образцов ПУЭ (1–3), ПЭТ (4–6) и ПЭА (7–10) при 25 (1, 4, 7), 50 (2, 8), 75 (3), 70 (5, 9) и 100°C (10). Схема деформации 4.

Как видно, при увеличении температуры экспериментов изменяются значения всех параметров: растяжение образцов требует меньшей затраты механической работы, уменьшается выделяемое тепло, и деформационные зависимости ΔU смещаются в область менее отрицательных значений. При незначительном изменении механической работы довольно резко меняются Q и ΔU , особенно для ПЭТ и ПУЭ. Это связано с тем, что повышение температуры приводит к частичному подавлению кристаллизации гибкого блока, что сопровождается уменьшением выделяющегося тепла, и, как следствие, росту ΔU . Так, для ПУЭ рост температуры эксперимента до 50°C сдвигает начало ориентационной кристаллизации ПТМО с $\epsilon = 100\%$ до $\epsilon = 300\%$. Предельные температуры, при которых растяжением не удается вызвать кристаллизацию ПТМО, зависят от природы и содержания жесткого блока; они составляют ~70°C для ПУЭ, ~80°C для ПЭТ и ~100°C для ПЭА. При таких температурах $\Delta U_{\text{мех}}$ становится практически равной нулю, а $(\Delta U)_{P,T} = (\Delta U)_{V,T}^{\text{конф}}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные результаты однозначно показывают, что одноосная деформация всех исследованных полиблочных сополимеров сопровождается кристаллизацией ПТМО. При этом степень его кристалличности зависит от совместимости блоков, состава блок-сополимера, строения и ММ жесткого блока, а также от степени растяжения образца. Так, наличие в ПЭА аморфной фазы ПТМО, несовместимой с аморфной фазой ПА-12, позволяет ему кристаллизоваться при растяжении с формированием достаточно совершенных кристаллитов, о чем свидетельствуют ярко выраженные слоевые линии и высокотемпературный пик плавления ПТМО на соответствующих рентгенограмме и термограмме растянутого образца (рис. 3б, 9). Этой же причиной объясняется аномально высокий по сравнению с другими образцами тепловой эффект при первичном растяжении (табл. 3) и неполная обратимость кристаллизации ПТМО при последующем сокращении (рис. 3в, 9).

В ПЭТ из-за сложного взаимного перекрываения аморфного гало и кристаллических рефлексов жесткого и гибкого блоков анализ рентгенограмм растянутого образца не позволяет однозначно утверждать, что имеет место полная

обратимость индуцированной кристаллизации ПТМО. Однако наличие пика плавления ПТМО при 30°C на термограмме отпущеного образца и его значительная остаточная деформация (рис. 3в, 4) указывают на то, что после снятия напряжения часть ПТМО все-таки остается закристаллизованной. Это согласуется с данными работы [10], в которой для аналогичных образцов ПЭТ методом ЯМР было установлено, что после сокращения образца, растянутого на 700%, остаточная степень кристалличности ПТМО составляет 6%.

При растяжении ПЭА индуцированная кристаллизация ПТМО выражена слабее, несмотря на более высокое его содержание, чем в ПЭТ (рис. 8). Скорее всего это связано со следующим. При растяжении образца ПЭТ ввиду частичного совмещения в аморфной фазе ПТМО и сегментов ПБТФ образуются дефектные кристаллиты ПТМО, в отличие от более совершенных кристаллитов в ПЭА, и наблюдаемая их объемная доля в ПЭТ выше объемной доли более совершенных кристаллитов в ПЭА. Однако вследствие дефектности кристаллитов ПТМО в ПЭТ вклад в общую теплоту плавления сравним с теплотой плавления идеальных кристаллитов ПТМО в ПЭА даже при меньшей объемной доле последних (рис. 8).

В ПУЭ, в отличие от ПЭА и ПЭТ, ПТМО легко кристаллизуется при растяжении и также легко плавится при последующем сокращении образца, что подтверждается как термодинамическими (рис. 3в), так и рентгеноструктурными данными (рис. 9). Причиной такого поведения является скорее всего малое содержание жесткого блока и предельная несовместимость компонентов.

Повышение температуры эксперимента приводит сначала к частичному подавлению кристаллизации ПТМО, а при температурах, превышающих температуры стеклования жестких блоков, индуцировать кристаллизацию ПТМО растяжением не удается.

Таким образом, сравнительное исследование одноосного растяжения полиблочных ТЭП различного строения показывает, что в ПУЭ индуцированная напряжением кристаллизация ПТМО полностью обратима, тогда как в ПЭТ и особенно в ПЭА, несмотря на локализацию обратимых деформаций в аморфных областях, кристаллы ПТМО частично сохраняются после снятия напряжения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Legge N.R., Holden G., Schroeder H.E. Thermoplastic Elastomers. New York: Hanser Publ., 1996.
2. Van Alsten J.G., Sauer B.B., Gochanour C.R., Faron K.L. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 20. P. 7019.
3. Godovsky Yu.K., Konyukhova E.V., Chvalun S.N., Neverov V.M., Abu-Surrah A.S., Rieger B. // Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 200. № 12. P. 2636.
4. Flory P.J., Abe A. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 6. P. 1122.
5. Konyukhova E.V., Neverov V.M., Godovsky Yu.K., Chvalun S.N., Soliman M. // Macromol. Mater. Eng. 2002. V. 287. № 4. P. 250.
6. McLean R.S., Sauer B.B. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1999. V. 37. № 6. P. 859.
7. Годовский Ю.К., Конюхова Е.В., Чвалун С.Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 3. С. 560.
8. Godovsky Yu.K., Bessonova N.P., Mironova N.N. // Colloid. Polym. Sci. 1989. V. 267. № 5. P. 414.
9. Konyukhova E.V., Buzin A.I., Godovsky Yu.K. // Thermochem. Acta. 2002. V. 391. № 1–2. P. 271.
10. Schmidt A., Veeman W.S., Litvinov V.M., Gabrielse W. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 5. P. 1652.
11. Petrovic Z.S., Ferguson J. // Prog. Polym. Sci. 1991. V. 16. P. 695.
12. Lyon R.E., Farris R.J., MacKnight W. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1983. V. 21. № 5. P. 323.
13. Warner S. // J. Elastomers and Plastics. 1990. V. 22. № 3. P. 166.
14. Tashiro K., Hiramatsu M., Ii T., Kobayashi M., Tadokoro H. // J. Soc. Fiber Sci. and Technol. 1986. V. 42. P. 659.
15. Yonetake K., Koizumi T., Masuko T. // J. Soc. Fiber Sci. and Technol. 1988. V. 44. P. 597.
16. Al-Raheil J.A., Qudah A.M.A. // Polym. Int. 1995. V. 37. P. 47.
17. Muramatsu S., Lando J.B. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 6. P. 1866.
18. Nitzsche S.A., Wang Y.K., Hsu S.L. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 9. P. 2397.
19. Конюхова Е.В., Бузин А.И., Неверов В.М., Чвалун С.Н., Годовский Ю.К. // Тез. докл. XIV Междунар. конф. по химической термодинамике. СПб., 2002. С. 421.

20. Wang C.B., Cooper S.L. // *Macromolecules*. 1983. V. 16. № 5. P. 775.
21. Di Lorenzo M.L., Pyda M., Wunderlich B. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2001. V. 39. № 8 . P. 1594.
22. Allegra G., Bruzzone M. // *Macromolecules*. 1983. V. 16. № 7. P. 1167.
23. Cesari M., Perego G., Mazzei A. // *Makromol. Chem.* 1965. B. 83. № 1. S. 196.
24. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982.
25. Godovsky Yu.K. // *Thermophysical Properties of Polymers*. Berlin: Springer, 1992.
26. Wunderlich B. // *Thermal Analysis*. Boston : Acad. Press, 1990.
27. Чевалун С.Н., Бессонова Н.П., Константинопольская М.Б., Зубов Ю.А., Бакеев Н.Ф. // Докл.АН СССР. 1987. Т. 294. № 6. С. 1418.
28. Vaughan A.S., Ungar G., Bassett D.C., Keller A. // *Polymer*. 1985. V. 26. P. 726.
29. Erman B., Mark J. // *Structure and Properties of Rubber-like Networks*. New York: Oxford Univ. Press, 1997.
30. Boussias C.M., Peters R.H., Still R.H. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1980. V. 25. № 5. P. 855.

Reversible Stress-Induced Crystallization of the Soft Phase in Polyblock Thermoplastic Elastomers under Uniaxial Tension

E. V. Konyukhova, V. M. Neverov, S. N. Chvalun, and Yu. K. Godovskii

*Federal State Unitary Enterprise, Karpov Institute of Physical Chemistry,
ul. Vorontsovo Pole 10, Moscow, 105064 Russia*

Abstract—For microphase-separated polyblock thermoplastic elastomers composed of alternating soft [poly(tetramethylene oxide) with $M = 2 \times 10^3$] and hard [poly(butylene terephthalate), polyamide-12, diphenylmethane diisocyanate] blocks, the stress-induced reversible crystallization of poly(tetramethylene oxide) was studied by the methods of deformation calorimetry and wide-angle x-ray diffraction. The presence of the pure soft-block phase allows its reversible stress-induced crystallization. The effect of the tensile strain and temperature on the stress-induced crystallization of poly(tetramethylene oxide) was studied. Above the glass transition temperature of hard blocks, the stress-induced crystallization of poly(tetramethylene oxide) does not occur. Intramolecular components of energy effects were assessed by thermodynamic analysis of the deformation process. A comparative quantitative estimation of the maximum degree of crystallinity of poly(tetramethylene oxide) upon its stress-induced crystallization was performed. In poly(ester urethane), the stress-induced crystallization of poly(tetramethylene oxide) is fully reversible. However, in the poly(ether ester) thermoplastic elastomer and especially in poly(ether amide), even though reversible deformations are localized in amorphous regions, poly(tetramethylene oxide) crystals are partially preserved after the stress release.