

УДК 678.01 : 53; 678—13

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ И ИХ РАСТВОРОВ

Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский

Рассмотрены особенности микрофазной структуры блок-сополимеров и определяющая роль в этой структуре несовместимости компонентов блок-сополимера. Обсуждены факторы, влияющие на тип структуры и размер структурных элементов. Показана тесная связь процессов сегрегации в разбавленных растворах, мицеллообразования при концентрировании раствора и обусловленных мицеллообразованием коллоидных свойств растворов блок-сополимеров и структуры твердых полимеров. Рассмотрены механические и физические свойства блок-сополимеров, главным образом на примере термоэластопластов.

Библиография — 254 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|------|
| I. Введение | 1871 |
| II. Особенности процесса микрорасщепления в блок-сополимерах | 1872 |
| III. Конформации макромолекул блок-сополимеров в разбавленных растворах | |
| IV. Коллоидные свойства блок-сополимеров и их растворов | 1874 |
| V. Типы структур блок-сополимеров и факторы, на них влияющие | 1879 |
| VI. Связь структуры блок-сополимеров с их механическими и физическими свойствами | 1883 |
| | 1892 |

I. ВВЕДЕНИЕ

Блок-сополимеры представляют собой специфический класс полимеров, главные цепи макромолекул которых состоят из двух или более участков — блоков, каждый из которых в свою очередь построен из многих одинаковых звеньев. Обычно макромолекула построена из блоков различной природы, так что она имеет дифильный характер. Такое строение (в отличие от статистических сополимеров, для которых характерно беспорядочное чередование звеньев) приводит не к усреднению свойств гомополимеров, образующих сополимер, а к сочетанию (например, к возникновению двух температур стеклования), а также к суммированию разнородных свойств. Изменяя в широких пределах молекулярные массы блоков и их соотношение, а следовательно, и определяемую этими параметрами структуру блок-сополимеров, можно получать полимеры с заданными свойствами.

Идея о возможности такой модификации полимеров наряду с прививкой одних полимеров на другие была впервые высказана в начале 50-х годов Марком¹, и с тех пор исследования в этой области интенсивно развиваются²⁻⁶. Вначале применяли механо-химические и другие методы получения блок-сополимеров⁷. Принципиальное значение для успешного развития этой области имело открытие анионной полимеризации и «живых» полимеров^{8,9}, позволяющих получать строго мономолекулярные блоки любой требуемой молекулярной массы и объединять их с друг с другом. Этот метод был широко использован для синтеза двух- (AB) и трехблочных (ABA) сополимеров самого различного со-

става, большинство из которых перечислены в ¹⁰. Высокорегулярная молекулярная структура необходима для создания дальнего надмолекулярного порядка, который, как будет показано ниже, определяет наиболее ценные свойства блок-сополимеров. Позднее был использован метод поликонденсации для получения многоблочных полимеров ¹¹⁻¹⁴, молекулярная структура которых, однако, не столь регулярна, что приводит к некоторым особенностям свойств этих блок-сополимеров, на которых мы остановимся ниже.

Следует отметить, что (несмотря на ограниченное число имевшихся к тому времени фактических данных) советские исследователи Каргин, Платэ с сотр. были первыми, которые уже в 1960 г. пришли к выводу, что наличие в блок-сополимере двух температур стеклования, присущих составляющим его компонентам, и вообще независимое поведение этих компонентов может быть объяснено только процессами агрегирования и выделения каждого компонента в виде микрофаз или микрообластей ^{15, 16}. В дальнейшем эти представления получили широкое развитие ¹⁷⁻¹⁹.

Возникновение двухфазной структуры и полнота расслоения определяются степенью несовместимости компонентов, образующих блоки. Свойства блок-сополимера в значительной степени определяются размером, формой и взаимным расположением его структурных элементов. Процессы микрорасслоения и образование структуры, как правило, происходят в растворе, из которого получается блок-сополимер, поэтому свойства твердого блок-сополимера определяются свойствами раствора и термодинамическим качеством растворителя. В связи с изложенным выше в данном обзоре будут рассмотрены следующие вопросы: 1) связь процесса микрорасслоения в блок-сополимерах с несовместимостью входящих в него компонентов и сопоставление его с расслоением в смесях полимеров; 2) зависимость конформации макромолекул блок-сополимеров в разбавленных растворах от процесса сегрегации и сравнения конформационных и термодинамических свойств блок-сополимеров и статистических сополимеров; 3) переход от внутримолекулярной к межмолекулярной агрегации по мере концентрирования раствора, образование мицелл и обусловленное этим проявление коллоидных свойств блок-сополимеров и их растворов; 4) зависимость типов структуры блок-сополимера от ряда факторов; возможность предсказания этой зависимости с помощью моделей, рассчитываемых по статистико-термодинамическим теориям; влияние структуры блок-сополимера на его механические и физические свойства.

II. ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА МИКРОРАССЛОЕНИЯ В БЛОК-СОПОЛИМЕРАХ

Применив теорию растворов Флори — Хаггинса ²⁰, Скотт получил следующее выражение для свободной энергии смешения двух полимеров ²¹

$$\Delta G_{\text{смеш}} = \frac{RTV}{V_r} \left(\frac{v_A}{x_A} \ln v_A + \frac{v_B}{x_B} \ln v_B + \chi_{AB} v_A v_B \right), \quad (1)$$

где V — общий объем системы; V_r — объем, приходящийся на одно место решетки; v_A и v_B — объемные доли компонентов А и В в смеси; x_A и x_B — степени полимеризации этих компонентов; χ_{AB} — параметр взаимодействия, являющийся основной характеристикой смешиваемости компонентов, т. е. их термодинамической совместимости (или несовместимости).

Параметр χ_{AB} часто выражают через параметры растворимости Гильдебранда, которые являются справочными величинами ²²:

$$\chi_{AB} = \frac{V_r}{RT} (\delta_A + \delta_B)^2, \quad (2)$$

где δ_A и δ_B — параметры растворимости компонентов А и В.

Для критических условий, соответствующих расслоению системы, $\partial^2 \Delta G_{\text{смеш}} / \partial v_A^2 = \partial^3 \Delta G_{\text{смеш}} / \partial v_A^3 = 0$, и

$$(\chi_{AB})_{\text{кр}} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{x_A^{1/2}} + \frac{1}{x_B^{1/2}} \right]^2, \quad (3)$$

$$(v_A)_{\text{кр}} = \frac{x_B^{1/2}}{x_A^{1/2} + x_B^{1/2}}; \quad (v_B)_{\text{кр}} = \frac{x_A^{1/2}}{x_A^{1/2} + x_B^{1/2}}, \quad (4)$$

где $(v_A)_{\text{кр}}$ и $(v_B)_{\text{кр}}$ — критические концентрации расслаивания.

Из уравнения (3) видно, что χ_{AB} зависит от молекулярной массы полимеров. Большая величина последней в случае полимеров приводит к тому, что величина χ_{AB} для них всегда мала, поэтому большинство полимеров должны быть несовместимыми. Это подтверждается экспериментально: из огромного числа исследованных пар полимеров, большинство из которых (102 пары) приведено в обзоре ²³, совместимыми оказались только несколько пар; все остальные расслаиваются, начиная с определенной критической концентрации (определяемой по (4)) в течение более или менее длительного времени ²⁴. Применение теории Скотта к тройным системам полимер А — полимер В — растворитель показывает, что совместимость в смесях существенно уменьшается с возрастанием молекулярной массы обоих полимеров и не зависит от растворителя; однако последнее утверждение справедливо только в том смысле, что те полимеры, которые расслаиваются в одном растворителе, расслаиваются и в другом. При этом критическая концентрация оказывается различной в разных растворителях, и это различие проявляется в тем большей степени, чем большую роль играют в полимерах специфические взаимодействия с растворителем.

Аналогичные закономерности наблюдаются и в блок-сополимерах ^{25, 26}. Краузе ²⁷ рассмотрела случай фазового расслаивания в блок-сополимерах, когда разрушены все контакты А—В, при условии, что все молекулы имеют одинаковую молекулярную массу и некоторое среднее соотношение компонентов А и В, и получила для $(\chi_{AB})_{\text{кр}}$ следующее выражение:

$$(\chi_{AB})_{\text{кр}} = - \frac{V_r}{V_A n_A v_B} \ln [(v_A)^{v_A} (v_B)^{v_B}], \quad (5)$$

где v_A и v_B — объемные доли компонентов А и В, V_A — молярный объем повторяющейся единицы А, а n_A — число этих единиц. Расчет совместимости полимеров одной и той же молекулярной массы, взятых в одном и том же соотношении в смеси и в блок-сополимере, позволил автору ²⁷ сделать вывод, что два компонента более несовместимы в блок-сополимере, чем в смеси полимеров. Это противоречило другим теоретическим работам ²⁸, но в дальнейшем при учете поверхностной свободной энергии на границе микрофазных областей Краузе также пришла к выводу ²⁹, что расслоение в смеси происходит легче, чем в блок-сополимере. Кроме того, в работе ²⁹ показано, что при одной и той же молекулярной массе блок-сополимера с увеличением числа блоков расслоение все более затрудняется в результате увеличения поверхностной энергии и возрастания числа сегментов, находящихся на границах микрофаз, что ведет к уменьшению свободы их движения и к уменьшению общей энтропии.

В блок-сополимерах, так же как и в смесях полимеров, лучшая совместимость компонентов А и В осуществляется в тех растворителях, которые обладают наиболее близким сродством к каждому из компонентов, т. е. степень несовместимости пары полимеров определяется селективностью растворителя по отношению к ним³⁰. Особенность процессов микрорасслаивания в блок-сополимерах и их растворах по сравнению с макрорасслаиванием растворов смесей полимеров состоит в сохранении целостности образца блок-сополимера (т. е. невозможности образования двух слоев в его растворе) вследствие соединения разнородных блоков в макромолекулах блок-сополимера ковалентными связями.

Отметим, что блоки А и В можно считать отдельными компонентами только при взаимной независимости их тепловых движений. Для этого требуется достаточная длина и гибкость хотя бы одного из блоков, причем уменьшение гибкости требует увеличения длины, т. е. степени полимеризации блока. С уменьшением размеров блоков все большую роль играют граничные условия.

III. КОНФОРМАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ

Основные конформационные характеристики макромолекулы в растворе — среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулы и невозмущенные размеры ее в θ -растворителе, а одним из параметров для оценки взаимодействия полимера с растворителем в разбавленных растворах является степень набухания клубка. Согласно уравнению Фиксмана — Штокмейера³¹, невозмущенные размеры макромолекулы связаны с величиной характеристической вязкости зависимостью:

$$[\eta] M^{-1/2} = K_0 + 0,51\Phi_0 B \cdot M^{1/2}, \quad (6)$$

где $K_0 = \Phi_0 (\bar{R}_0^2/M)^{3/2}$, $\Phi_0 = 2,68 \cdot 10^{23}$ — константа Флори, \bar{R}_0^2 — среднеквадратичное расстояние между концами цепи, $B = 2(1/2 - \chi)/V_1 \rho^2 N_a$ — параметр взаимодействия дальнего порядка; χ — параметр взаимодействия Флори; M — молекулярная масса полимера; V_1 — молярный объем растворителя; ρ — плотность растворителя; N_a — число Авогадро.

Для гомополимеров тангенс угла наклона графика зависимости $[\eta]M^{1/2}$ от $M^{1/2}$ (т. е. параметр В) в разных растворителях различен, но величина K_0 (равная отрезку, отсекаемому графиком на оси ординат), которая характеризует θ -условия, является константой и не зависит от природы растворителя. В статистических сополимерах K_0 не является постоянной и зависит от растворителя, поэтому условия совместимости таких полимеров также зависят от растворителя. В этой связи Дондос и Бенуа³² отмечают, что для статистических полимеров фактически не существует θ -условий. Это связано с наличием гетероконтактов между группами А и В, приводящих к отклонению от гауссовой конформации и к существенному увеличению размера цепи по сравнению с соответствующими гомополимерами.

В случае блок-сополимеров ситуация иная. Известно²⁰, что для гауссовой конформации линейной цепи полимера, состоящей из двух компонентов, в θ -условиях при $\chi_{AB} = 0$ справедливы следующие соотношения:

$$\bar{R}_0^2 = (\bar{R}_A^2)_0 + (\bar{R}_B^2)_0 \quad (7)$$

$$[\eta]_0 = \{x[\eta_A]_0\}^{2/3} + \{(1-x)[\eta_B]_0\}^{2/3} \quad (8)$$

При $\chi_{AB} \neq 0$ эти уравнения будут соблюдаться в том случае, если достаточно длинные блоки А и В полностью разделены в пространстве,

так что для каждого из них сохранится гауссова конформация³³. Эта форма разделения разнородных блоков получила название сегрегации, а сама конформация, в которой блоки А и В разделены в пространстве и внутримолекулярные гетероконтакты сведены к минимуму, называется сегрегированной конформацией.

Таким образом, чем полнее сегрегация, тем размер цепи блок-сополимера ближе к сумме размеров гомополимеров, составляющих блоки. При этом характеристическая вязкость блок-сополимера в хороших растворителях является промежуточной между характеристическими вязкостями обоих гомополимеров А и В с молекулярной массой, равной массе блок-сополимера; θ -температура, степень набухания клубка, второй вириальный коэффициент, а также точка осаждения при добавлении осадителя в раствор блок-сополимера также обычно лежат между соответствующими значениями для гомополимеров^{25, 33-54} *. В отсутствие сегрегации эти величины превышают соответствующие значения для обоих гомополимеров. Сравнение вычисленных по формулам (7), (8) характеристических вязкостей и размеров цепи с экспериментально определенными показывает степень полноты сегрегации в растворе.

Впервые на сегрегацию блок-сополимеров в растворе указали Барнет с сотр.⁵⁵ В этой же работе показано, что термодинамические и гидродинамические параметры макромолекулы блок-сополимера зависят также от отношения суммарных масс блоков. Графики изменения θ -температуры, энтропийной и энергетической составляющих свободной энергии растворения, а также характеристической вязкости, невозмущенных размеров и коэффициента набухания клубка по мере изменения состава блок-сополимера имеют максимум, который соответствует соотношению компонентов $A : B = 1 : 1$. Эти же закономерности были позднее подтверждены другими авторами⁵⁶.

Большинство исследований конформаций блок-сополимеров выполнено на одних и тех же системах — двух- и трехблочных сополимерах полистирола и полиметилметакрилата в различных растворителях без варьирования соотношения между компонентами, причем данные разных авторов противоречат друг другу; характеристическая вязкость в одних случаях соответствует уравнению (8), в других случаях — больше или меньше вычисленной. Таким образом, либо вследствие различной степени несовместимости блоков, проявляющейся в опытах разных авторов, либо из-за качества растворителя (в частности, несовместимость возрастает, когда растворитель является избирательным для одного из блоков^{25, 33, 48}), либо из-за разных молекулярных масс блоков или их соотношения, конформация макромолекулы может быть полностью сегрегированной, частично сегрегированной или псевдогауссовой, когда происходит взаимопроникновение разнородных блоков^{33, 45, 52}. Фрелих³⁸ показал, что при полном разделении размер цепи блок-сополимера на 15% больше, чем в отсутствие сегрегации.

Полностью сегрегированная конформация двублочного полимера может иметь форму «молекулярной мицеллы»⁵⁷, которая представляет собой ядро, состоящее из скрученного нерастворимого блока, окруженное растворимым растягивающимся блоком (рис. 1а), либо имеет форму петли³⁴, размеры которой тем меньше, чем длиннее скручивающийся блок (рис. 1б).

r

* Следует отметить, что возможность осуществления θ -условий^{38-40, 49} для любых блок-сополимеров не очевидна и требует дальнейших исследований.

Бреслер с сотр.⁵⁸ предложили модель сегрегации многоблочных сополимеров на примере исследованного ими блок-сополимера стирола и изопрена с соотношением блоков 4 : 5. В хорошем растворителе такая макромолекула подчиняется гауссовой статистике, а в избирательном нерастворимые блоки «высаживаются» из раствора, образуя жесткое ядро, окруженное гибкими «нитеями» растворенных блоков. Пример такой сегрегации приведен на рис. 1в. Поскольку в зависимости от приме-

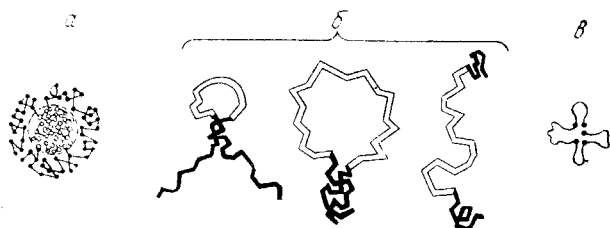


Рис. 1. Различные конформации агрегированной макромолекулы в растворе: а — двухблочный сополимер — «молекулярная мицелла»⁷⁷; б — трехблочный сополимер с различными длинами блоков — конформация «петли» (сплошной линией обозначен нерастворимый блок)³⁵; в — полиблочный сополимер — конформация «бус» (точками обозначены нерастворимые, а линиями — растворимые блоки)⁵⁸

няемого растворителя «высаживаются» различные блоки, свойства полученного из раствора блок-сополимера существенно зависят от природы растворителя. Существует еще только одна работа по исследованию свойств полиблочных полимеров в разбавленных растворах⁵⁹: авторы сравнивали блок-сополимеры стирола и изопрена строго постоянной молекулярной массы, в которых число блоков менялось от двух до девяти (и соответственно изменялись длины блоков), в растворах толуола и смесей его с метанолом и изооктаном. При этом оказалось, что характеристическая вязкость возрастает с уменьшением длины и соответственно с возрастанием числа блоков, так как все большее их число «избегает» друг друга, что приводит к возрастанию размеров макромолекулы.

Такая же закономерность наблюдается и при сравнении свойств двух- и трехблочных сополимеров. В целом свойства их разбавленных растворов мало различаются, но характеристическая вязкость трехблочного сополимера часто больше вязкости двублочного сополимера, имеющего такую же молекулярную массу; это указывает на менее полную сегрегацию в трехблочном сополимере, и находится в соответствии с теоретическим выводом о том, что с увеличением числа блоков расслоение в блок-сополимере затрудняется (см. стр. 1873).

Измерение характеристических вязкостей в разбавленных растворах блок-сополимеров позволяет также количественно оценивать несовместимость составляющих их компонентов. Известно, что применение уравнений статистической термодинамики к растворам полимеров дает соотношение между гидродинамическими параметрами макромолекулы (т. е. отношением характеристических вязкостей в исследуемом и в θ -растворителе) и величинами, характеризующими термодинамическое взаимодействие полимера с растворителем⁶⁰. Для растворов сополимеров предложены зависимости, в которые входят также величины, характеризующие взаимодействие компонентов друг с другом^{61, 62}. Ока-

залось, что в ряде случаев теории, разработанные для разбавленных растворов гомополимеров, справедливы и для растворов блок-сополимеров в хорошем для обоих компонентов растворителе. Отклонения от них связаны с действием селективных растворителей, приводящим к существенному изменению конформаций блок-сополимеров.

Большой интерес представляет изменение конформации макромолекул блок-сополимеров с изменением температуры, которое выражается в характерных только для блок-сополимеров температурных зависимостях характеристической вязкости $[\eta]$ и второго вириального коэффициента A_2 , определенного методом светорассеяния. Как видно из рис. 2а, с повышением температуры характеристическая вязкость сополимера

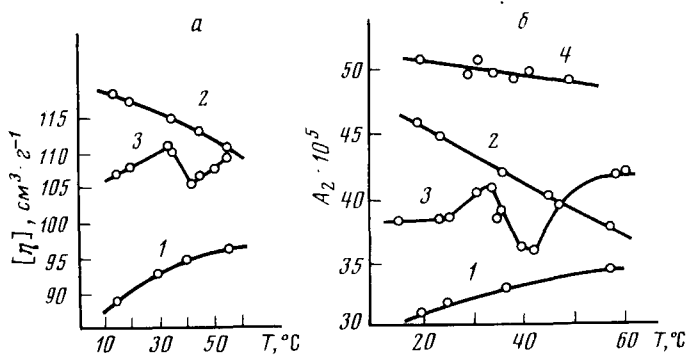


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости (а) и второго вириального коэффициента (б) от температуры в гомополимерах — полиметилметакрилате (1) и полистироле (2), в блок-сополимере метилметакрилата и стирола (3) и в статистическом сополимере (4) ^{52, 63}

сначала возрастает до максимального значения, затем резко падает, а далее снова начинает возрастать. Характер этой зависимости всегда одинаков, однако степень возрастания вязкости, величина пика и соответствующая ему температура существенно зависят от растворителя, а также от соотношения и молекулярных масс блоков. Все наблюдаемые переходы являются полностью обратимыми по температуре. Наличие указанного пика связывают с конформационным переходом ^{45, 52, 63, 64}. Ниже температуры перехода существует сегрегированная конформация, незначительное возрастание вязкости связано с возникновением некоторого числа гетероконтактов по мере повышения температуры, а уменьшение вязкости после перехода — с взаимопроникновением ранее разделенных участков, которое приводит к уменьшению объема макромолекулы.

Такая трактовка подтверждается, например, тем, что пленка блок-сополимера полистирола и полиизопрена, приготовленная при температуре ниже температуры перехода (т. е. когда реализуется сегрегированная конформация сополимера), имеет две температуры стеклования, соответствующие обоим разделенным блокам, а в пленке, приготовленной при температуре выше температуры перехода, когда разделение блоков менее выражено, температура стеклования полистирола заметно смещена в область низких температур (величина смещения зависит от соотношения компонентов) ⁶⁴. Температура этого конформационного перехода должна лежать вблизи температуры стеклования блок-сополимера, которая тесно связана со степенью несовместимости его компонентов в данном растворителе (а именно, чем больше несовместимость,

тем выше температура стеклования³³). Так, например, показано³², что для сополимеров стирола и метилметакрилата $\chi_{AB}=0,031$ в бензоле, 0,046 в тетрагидрофуране и 0,053 в *p*-ксилоле. Температура перехода этого блок-сополимера в бензоле, соответственно наименьшей несовместимости, наименьшая. Авторы работы⁶⁴ считают, что температура перехода лежит вблизи θ -температуры сополимера и, возможно, является наиболее важной характеристикой блок-сополимера.

Температурная зависимость второго вириального коэффициента A_2 аналогична зависимости от температуры характеристической вязкости, что видно из рис. 26, на котором сравнены также данные для статистического сополимера и блок-сополимера.

При добавлении к раствору осадителя, т. е. при ухудшении качества растворителя, температура перехода в соответствии с изложенными выше представлениями возрастает⁵². При постоянной же температуре добавление осадителя (особенно избирательного для одного из блоков) к разбавленному раствору блок-сополимера приводит к резкому падению характеристической вязкости^{12, 65–67}, что связано со сворачиванием нерастворимых блоков и уходом их внутрь макромолекулы. Интересно, что в растворах блок-сополимеров полистирола и полиметилметакрилата, к которым добавляется осадитель для полиметилметакрилата⁶⁷, падение характеристической вязкости блок-сополимера происходит независимо от его состава при том же содержании осадителя, что для раствора самого полиметилметакрилата. Это свидетельствует об определяющей роли и независимом от наличия блоков полистирола поведении скручивающихся нерастворимых в данной системе блоков, образующих, по-видимому, частицы микрогеля в среде растворимого полистирола. В то же время в статистическом сополимере вследствие более сильного взаимодействия между компонентами по мере уменьшения концентрации нерастворимого при добавлении осадителя компонента падение вязкости происходит при все возрастающей концентрации осадителя — это еще одно из проявлений различия конформаций блок-сополимеров и статистических сополимеров.

Однако падение вязкости как гомополимеров, так и блок-сополимеров наблюдается не во всех смесях растворитель — осадитель. Как показано в⁶³, этот эффект зависит от параметра взаимодействия растворителя и осадителя друг с другом χ_{12} : при $\chi_{12}>0$ добавление осадителя вызывает падение вязкости, при $\chi_{12}<0$ при добавлении осадителя вязкость возрастает.

Рассмотрим еще один подход к смесям полимеров и блок-сополимерам. Растворитель, в котором растворен компонент В, является худшим растворителем для компонента А, чем чистый растворитель, вследствие наличия несовместимости этих компонентов. Из этого следует, что характеристическая вязкость и размеры макромолекулы А будут уменьшаться в присутствии компонента В. Это было подтверждено систематическими исследованиями смесей полимеров методами вискозиметрии и светорассеяния^{68–73}. Такое совместное рассмотрение растворителя и компонента В как единого растворителя для компонента А дало возможность применять так называемый метод невидимок для определения молекулярной массы одного из компонентов в присутствии другого: если растворитель и компонент В имеют одинаковые коэффициенты преломления, то оптически раствор компонента А в этой смеси является двухкомпонентной системой и свет рассеивается только компонентом А, размер и молекулярную массу которого, таким образом, можно определить, измеряя параметры рассеяния. Таким путем можно следить также за агрегированием системы — по изменению молекулярной мас-

сы компонента А в присутствии компонента В. Этот метод может быть использован и для определения молекулярной массы блок-сополимеров.

В связи с возможностями определения молекулярных масс блок-сополимеров методом светорассеяния упомянем кратко общий подход к оценке молекулярных масс и микронеоднородности сополимеров, предложенный впервые в работах ^{74, 75} и широко применяемый многими исследователями ⁷⁶. Поскольку инкременты показателей преломления компонентов сополимера различны, то для правильного измерения молекулярной массы блок-сополимера необходимо знать инкременты показателя преломления в данном растворителе для каждого компонента. Тогда связь между измеряемой кажущейся молекулярной массой $M_{\text{каж}}$, истинной молекулярной массой блок-сополимера M_w^{AB} и молекулярными массами отдельных блоков M_w^{A} и M_w^{B} выражается следующим уравнением:

$$M_{\text{каж}} = (v_{\text{A}}^2/v^2) M_w^{\text{A}}x + (v_{\text{B}}^2/v^2) M_w^{\text{B}}(1-x) + 2(v_{\text{A}}v_{\text{B}}/v^2) M_w^{\text{AB}}, \quad (9)$$

или эквивалентным ему

$$M_{\text{каж}} = M_w^{\text{AB}} + 2[(v_{\text{A}} - v_{\text{B}})/v] P + [(v_{\text{A}} - v_{\text{B}})/v]^2 Q, \quad (10)$$

где v_{A} , v_{B} и v — инкременты показателя преломления гомополимеров А и В и блок-сополимера АВ соответственно, x — весовая доля компонента А; P и Q — параметры, характеризующие композиционную неоднородность сополимера. Определяя молекулярную массу блок-сополимера в трех разных растворителях, получают систему трех уравнений, из которой определяют значения M_w^{AB} , M_w^{A} и M_w^{B} .

IV. КОЛЛОИДНЫЕ СВОЙСТВА БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ И ИХ РАСТВОРОВ

Галло и Бенуа с сотр. отмечают ⁷⁷, что возможны следующие случаи растворения блок-сополимеров в избирательных растворителях. Если растворимый блок короток или его содержание в сополимере слишком мало и недостаточно велико его сродство к растворителю — блок-сополимер вообще не растворяется. Если сольватация растворимых блоков и их число достаточны для растворения полимера, то при растворении получается либо молекулярная дисперсия (при этом раствор совершенно прозрачен), либо полимолекулярная дисперсия или мицеллярный раствор. Молекулярная дисперсия — это раствор уже упоминавшихся «макромолекулярных мицелл» (см. стр. 1875); в нем свернутый нерастворимый блок полностью окружен оболочкой из развернутого растворимого блока, что препятствует его контактам с другими нерастворимыми блоками. С возрастанием концентрации полимера возникают межмолекулярные контакты между нерастворимыми блоками; последние в совокупности образуют лиофобное ядро, окруженное достаточно гибкими лиофильными блоками (рис. 3а), т. е. получаются мицеллы, аналогичные мицеллам мыл в водных растворах. Таким образом, растворы блок-сополимеров при умеренных концентрациях имеют типично коллоидную природу.

Весьма важным следствием мицеллярной природы растворов блок-сополимеров является возможность варьирования типа мицелл, т. е. состава ядра и оболочки, путем подбора различных осадителей. Так, вперые Маретт ^{78, 79} на примере привитого сополимера натурального каучука и полиметилметакрилата показал, что можно получить «жесткую» или «мягкую» форму полимера, вызывая образование мицелл и последующее осаждение либо полиметилметакрилата, либо каучука. Почти в то же время Коротков ⁹ и Бреслер ⁵⁸ получили аналогичные результаты для блок-сополимера стирола и изопрена. Такие исследования неоднократно

проводились в дальнейшем⁸⁰⁻⁸², при этом была установлена возможность изменять в широких пределах свойства изделий, получаемых из растворов, изменяя природу бинарного растворителя.

Критическая концентрация мицеллообразования ККМ зависит от химического строения и числа блоков в полимере, фазового состояния, молекулярной массы и количественного соотношения блоков, а также от термодинамического качества растворителя по отношению к полимеру^{77, 83-86}.

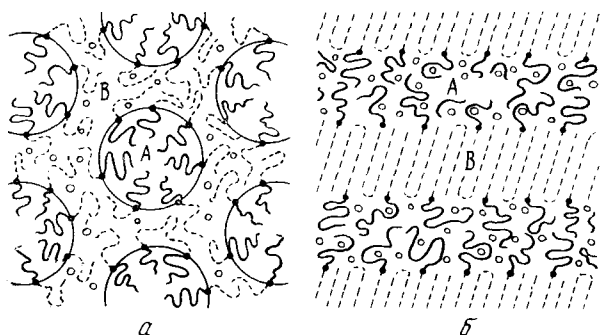


Рис. 3. Типы коллоидных мицелл блок-сополимеров. Влияние растворителя на тип мицелл блок-сополимера стирола (А) и этиленоксида (В); растворитель: а — нитрометан, б — дибутилфталат (молекулы растворителя обозначены кружками)⁹⁸

Обычно избирательность растворителя достигается добавлением к хорошему для обоих компонентов растворителю θ -растворителя или нерастворителя для одного из блоков⁸³. Так, например, для блок-сополимеров стирола и бутадиена в толуоле ККМ составляет 9%⁸⁴, а при добавлении этанола к диоксану в этом же блок-сополимере мицеллы образуются, начиная с концентрации 1%⁸³. Критическая концентрация

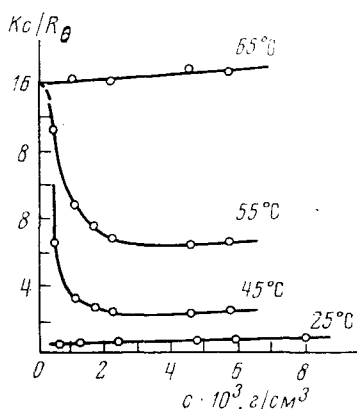


Рис. 4. Зависимость интенсивности рассеяния света R_0 в растворе блок-сополимера полистирола и полиизопрена от температуры и концентрации⁸⁷

мицеллообразования и ее зависимость от природы растворителя тесно связана со степенью сегрегации макромолекул блок-сополимеров в разбавленных растворах в различных растворителях: чем лучше выражена сегрегация в данном растворителе, тем ниже ККМ в нем.

Для оценки мицеллообразования используются в первую очередь измерения рассеяния света⁸⁷⁻⁹¹, а также вязкости и диффузии и определение на их основе отношения гидродинамических радиусов частиц^{83, 87},

а также изучение седиментации в ультрацентрифуге⁸⁹. Характерное изменение интенсивности рассеяния света в процессе мицеллообразования при изменении температуры видно из рис. 4. В блок-сополимере полистирола и полиизопрена с соотношением блоков 1 : 3 в *n*-декане, являющемся избирательным растворителем для полиизопрена, при 65°С существует молекулярный раствор; при охлаждении этого раствора до 55—40° наблюдается резкое увеличение интенсивности рассеяния света, свидетельствующее о появлении больших рассеивающих частиц и дальнейшем возрастании их размеров, а ниже 25° интенсивность рассеяния снова постоянна и соответствует возникшему устойчивому мицеллярному раствору⁸⁸.

Молекулярная масса мицелл обычно на два порядка больше по сравнению с отдельными макромолекулами (в рассматриваемом примере 10⁶ по сравнению с 10⁴), однако их радиус инерции весьма мал (~200 Å), что указывает на компактность этих частиц. Об этом же свидетельствует величина характеристической вязкости и константа Хаггинса⁸³. Весовая доля мицелл в растворе увеличивается с увеличением концентрации полимера и ухудшением качества растворителя, но молекулярная масса мицелл при этом остается постоянной⁸³.

Характерным свойством мицеллярных растворов блок-сополимеров является их сходство с лиотропными жидкими кристаллами. Проявление этого — возникновение в них двойного лучепреломления^{84, 91, 92}, оптической анизотропии⁹¹ и радужной окраски^{84, 93}. Как показал Ванцо, ниже ККМ (которой соответствует максимум пропускания света) раствор бесцветен, а выше ККМ он приобретает различную окраску, зависящую от концентрации раствора (от голубой до зеленой и розовой)⁸⁴. В 1%-ных растворах блок-сополимера полистирола и полиэтиленоксида в избирательных для обоих блоков растворителях наблюдается эффект Керра⁷⁵. Все эти особенности указывают на образование в умеренно концентрированных растворах блок-сополимеров специфических упорядоченных структур, не существующих в растворах гомополимеров.

Особенно подробно эти микрогетерогенные высокоупорядоченные структуры были изучены Скулиосом с сотр. на примере блок-сополимеров полистирола и поливинилпирролидона (оба компонента аморфные)^{92, 94—97} и полистирола и полиэтиленоксида или пропиленоксида (один из компонентов — кристаллизующийся)^{97—107}. При определенных концентрациях в селективных растворителях эти системы образуют гели, называемые авторами мезоморфными фазами, характеризующиеся высокой степенью упорядоченности. Структура этих гелей зависит от природы растворителя и концентрации блок-сополимера. Так, например, в нитрометане, являющемся растворителем для полиэтиленоксида и нерастворителем для полистирола, нерастворимая фаза образует дискретные структурные элементы в форме цилиндров в непрерывной дисперсионной среде, представляющей собой раствор блоков полиэтиленоксида в нитрометане (рис. 3а). В дибутилфталате, являющемся растворителем для полистирола и нерастворителем для полиэтиленоксида, кристаллизующийся полиэтиленоксид образует структурные элементы в виде пластин в растворе полистирола в дибутилфталате (рис. 3б). Более подробно на структуре этих гелей мы остановимся ниже в связи с общими закономерностями структурообразования блок-сополимеров. При переходе к твердому состоянию блок-сополимера путем испарения растворителя упорядоченно расположенные структурные элементы или мицеллы остаются диспергированными в дисперсионной среде или матрице, состоящей из растворимых блоков. Эти мицеллы являются одинаковыми по составу, обладающими границами раздела областями микронеодно-

родной системы, которые, однако, соединены химическими связями с непрерывной дисперсионной средой. Чтобы указать на их отличие от обычных фазовых частиц и от обычных мицелл, эти «мицеллы» можно назвать микрофазными областями. В зарубежной литературе для этой же цели используется термин «домен».

Разнообразные коллоидные свойства растворов блок-сополимеров проявляются в их эмульгирующем действии в системах масло — вода, в повышении совместимости гомополимеров друг с другом, в стабилизации органических латексов и т. д.^{108–113} Совместимость блок-сополимеров с гомополимерами, имеющими то же строение, что и образующие блок-сополимер блоки, и возникновение некоторой совместимости несовместимых обычно друг с другом полимеров в присутствии блок-сополимера происходят за счет своеобразной солюбилизации, т. е. растворения гомополимера в соответствующей «мицелле» блок-сополимера. В качестве критерия совместимости полученных систем Рисс¹⁰⁸, а вслед за ним другие авторы^{109, 110} предлагают прозрачность получающихся пленок. Графически эти данные удобно представлять на треугольных диаграммах, дающих зависимость прозрачности пленки от состава таких тройных систем: блок-сополимер (с определенным соотношением блоков) — гомополимер А — гомополимер В. Оказалось, что при соотношении блоков А и В в блок-сополимере, равном 80 : 20 или 20 : 80, солюбилизации вообще не происходит; она происходит при более близких друг к другу количествах блоков и в наибольшей степени — при их соотношении равном 50 : 50¹⁰⁸.

Таким путем может быть увеличена совместимость только тех гомополимеров, молекулярная масса которых меньше молекулярной массы соответствующих блоков, что важно для возможности солюбилизации. Кроме того, солюбилизация выражена тем лучше, чем более четко происходит выделение мицелл в растворе блок-сополимера¹¹¹. Так, например, полиизопрен солюбилизируется в мицеллах полиизопрена, и потому его солюбилизация происходит при том составе блок-сополимера и в тех растворителях или их смесях, которые способствуют выделению мицелл полиизопрена в блок-сополимере. Солюбилизация полистирола происходит лучше в тех условиях, в которых в виде дискретной фазы выделяются полистирольные блоки; показано, что можно солюбилизировать до 30% полистирола¹¹¹. Несмотря на мутность таких солюбилизированных растворов, они являются весьма устойчивыми¹¹¹.

Если молекулярная масса гомополимера превышает молекулярную массу соответствующего блока, то он не солюбилизируется, а может диспергироваться в непрерывной фазе, но со временем происходит отделение его в виде геля¹¹². Размер сферических областей блок-сополимера, в которых происходит солюбилизация, возрастает, и форма их часто переходит в эллиптическую¹¹¹. Методом рассеяния света показано, что хотя молекулярная масса смешанных мицелл блок-сополимера стирола и изопрена и гомополимера стирола возрастает с 10^6 для блок-сополимера до 10^{10} , размер их увеличивается сравнительно мало и не превышает 300 Å¹¹¹.

То же явление солюбилизации наблюдалось методом малоуглового рентгеновского рассеяния¹¹³. Показано, что оно имеет общий характер для структур любого типа — не только сферических, но и цилиндрических и пластинчатых (см. ниже), причем во всех случаях размер структурных элементов блок-сополимера при солюбилизации возрастает, а в ряде случаев при этом меняется конформация макромолекулы блок-сополимера. Молекулы гомополимера упорядочиваются при этом так же, как блоки блок-сополимера, причем в¹¹³ описан случай, когда, по-види-

тому, вследствие изменения конформации молекул гомополимера при солюбилизации в полистирольном блоке с молекулярной массой 40 000 солюбилизуется гомополистирол с молекулярной массой 60 000.

Следует отметить, что эффект повышения совместимости полимеров наблюдается только в присутствии блок-сополимеров; ни статистические, ни привитые сополимеры такого эффекта не дают. По мнению авторов работы⁸⁶, этот эффект нельзя рассматривать как истинное повышение совместимости; он имеет чисто коллоидную природу и связан с образованием более тонкой дисперсии одной фазы в другой.

Иноу с сотр. путем термодинамического рассмотрения показал^{109, 110}, что если значение ККМ находится вне бинодали, отделяющей область гомогенного раствора от области его расслоения на растворы блок-сополимера и гомополимера, то солюбилизация происходит и образующийся раствор гомогенен; если же ККМ находится внутри бинодали, то расслоение происходит еще при формировании пленки из раствора, и солюбилизация отсутствует.

В качестве эмульгаторов блок-сополимеры применяются как для получения эмульсий высокомолекулярных веществ в органических растворителях, так и для получения эмульсий низкомолекулярных веществ. К первому случаю относятся эмульсии, получающиеся при полимеризации мономера, в котором растворен полимер другой природы^{114–117}. При этом образуется гомополимер и привитой или блок-сополимер, который препятствует расслоению двух полимеров и способствует образованию сначала эмульсии полимера в мономере (например, каучука в стироле), которая затем фиксируется после полимеризации стирола. Одним из полимеров является получающийся таким путем ударопрочный полистирол, в котором частицы каучука диспергированы в твердом полистироле.

В¹¹⁸ исследовали эмульгирующее действие блок-сополимера полистирола и полиэтиленоксида на систему вода — толуол. Показано, что для образования эмульсии достаточно 1% блок-сополимера, что наиболее стойкие эмульсии получаются в области обращения фаз и что трехблочный блок-сополимер позволяет эмульгировать большее количество толуола в воде, чем двухблочный.

Таким образом, из изложенного следует, что коллоидные свойства растворов блок-сополимеров проявляются начиная с весьма низких их концентраций. Эта коллоидная природа раствора блок-сополимеров, с одной стороны, позволяет использовать их для ряда специфических целей, а с другой стороны — является основой для формирования структуры получающихся из этих растворов твердых блок-сополимеров.

V. ТИПЫ СТРУКТУР БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ И ФАКТОРЫ, НА НИХ ВЛИЯЮЩИЕ

Структура блок-сополимеров в твердом состоянии, которая характеризуется тремя основными типами — сферическими, цилиндрическими или пластинчатыми фазовыми образованиями, — является крайне своеобразным проявлением надмолекулярной организации, свойственной полимерам вообще — не только в кристаллическом, но и в аморфном состоянии. Вследствие достаточно большой длины блоков, макромолекулы которых однородны, при условии несовместимости этих блоков, образующиеся структурные элементы, обладающие границами раздела, не только однородны по своим размерам, но и расположены очень регулярно. Поэтому несмотря на аморфность компонентов, составляющих блок-сополимер, структура его в большом числе случаев характеризуется дальним порядком и наличием решетки с большими периодами, свой-

ственной обычно лишь монокристаллам; сферические структурные элементы упакованы в кубическую решетку, цилиндрические — в гексагональную, а пластины расположены параллельно друг другу и плоскости пленки ^{141–143}. Подобные случаи наличия дальнего порядка в некристаллических телах известны также для некоторых систем неполимерной природы: мыл, минералов ¹²⁴, латексов ¹²⁵, силикагеля ¹²⁶ и др. Обнаружение такой упорядоченности в блок-сополимерах, когда микрогетерогенность системы доходит до четко выраженной двухфазности, и исследование закономерностей такого структурообразования представляет поэтому большой интерес.

Основными методами изучения структуры блок-сополимеров являются электронная микроскопия ^{127–132} и малоугловое рассеяние рентгеновских лучей ^{133–139}. Четкое изображение структуры на электронно-микроскопических снимках получается с применением контрастирования тонких пленок блок-сополимеров, содержащих двойные связи с помощью паров OsO_4 , для увеличения разности электронных плотностей микрофаз ¹⁴⁰. Если условия эксперимента таковы, что на электронной микрофотографии тонких пленок видны структурные элементы только в одной плоскости, то по форме и расположению их можно рассчитать объемную долю этих агрегатов. Исходя из условий упаковки этих агрегатов, объемные доли разных типов структур определяются следующими соотношениями ¹²⁴

$$\varphi_{\text{сф}} = 0,74 \left(\frac{D_{\text{сф}}}{A_{\text{сф}}} \right)^3, \quad (11)$$

$$\varphi_{\text{цил}} = 0,91 \left(\frac{D_{\text{цил}}}{A_{\text{цил}}} \right)^2, \quad (12)$$

$$\varphi_{\text{пласт}} = \frac{D_{\text{пласт}}}{A_{\text{пласт}}}, \quad (13)$$

где D — размер, а A — расстояние между агрегатами. Вычисленные таким образом значения объемных долей хорошо согласуются с результатами химического анализа блок-сополимера.

Метод малоуглового рентгеновского рассеяния дает возможность определить усредненные размеры и расположение большого числа агрегатов. Преимущество его состоит в том, что он позволяет исследовать структуру пленок в присутствии растворителя и при изменении температуры. Количественная оценка структуры и типа укладки этим методом основана на сравнении экспериментальных дифрактограмм рассеяния с рассеянием от различных модельных структур, для расчета рассеяния которых предложены формулы ^{134, 137, 139}. Каждый тип структуры характеризуется определенным числом рефлексов и расстоянием между ними. Так, рентгенограммы с пятью или семью рефлексами, обратные величины брэгговских радиусов которых относятся как $1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 : 7$, соответствуют пластинчатым структурам; отношение этих величин $1 : \sqrt{3} : \sqrt{4} : \sqrt{7} : \sqrt{9}$ соответствует гексагональной упаковке цилиндров, а отношение $1 : \sqrt{2} : \sqrt{3} : \sqrt{4}$ — кубической упаковке сфер. Для лучшего выявления этих структур Келлер подвергал образцы блок-сополимеров экструзии. Экструзия приводит к возникновению в аморфных блок-сополимерах структур с особенно высокой упорядоченностью, обычно встречающихся только в монокристаллах, и поэтому называемых суперкристаллами ^{141, 142}. Результаты обоих рассмотренных методов обычно хорошо согласуются друг с другом ^{130, 132, 138}. Размер структурных элементов можно определить также по рассеянию поляризованного света ¹⁴³.

Размеры структурных элементов изменяются в зависимости от строения блок-сополимера и условий его получения от 60 до 1000 Å, но обычно составляют 200—300 Å^{119, 120, 130, 137}.

Тип структуры блок-сополимера зависит от многих факторов: от величины соотношения блоков в сополимере, молекулярной массы блоков, концентрации сополимера в растворе, от природы растворителя и температурного режима получения образца. Зависимость структуры от соотношения компонентов четко показана на примере блок-сополимеров стирола и бутадиена, полученных из хорошего растворителя — толуола¹¹⁹. По мере увеличения весовой доли бутадиена от 20 до 80% наблюдается пять типов структур, приведенных на рис. 5: сферические домены полибутадиена, диспергированные в матрице полистирола; гексагонально расположенные цилиндрические домены полибутадиена в матрице полистирола, слоистые структуры, состоящие из чередующихся пластин (или ламелей) полистирола и полибутадиена — в области близких концентраций того и другого блока, в которой происходит обращение фаз; при дальнейшем увеличении концентрации полибутадиена он образует непрерывную фазу, в которой диспергированы цилиндрические домены полистирола, а при еще меньшей концентрации полистирола образованные им домены имеют сферическую форму. Подобные структуры обнаружены и в других системах^{138, 144, 146}.

Изменение длины и числа блоков (от двух до четырех) при том же соотношении компонентов не приводит к существенному изменению структуры¹¹⁹. Как правило, в средней области составов блок-сополимеров, полученных из растворов в толуоле (являющемся хорошим растворителем для полистирола и полидиенов), эти блок-сополимеры образуют чередующиеся пластинчатые структуры; из остальных растворителей получаются менее четко выраженные структуры типа «островков в матрице»⁹². Возникшая структура нечувствительна к изменению температуры в интервале 20—60°С¹⁰⁵.

Специфика блок-сополимеров состоит в том, что в формировании их структуры столь же важную роль, как состав полимера, играет тип растворителя. При подборе избирательных растворителей можно достигнуть обращения фаз при одном и том же составе блок-сополимера, т. е., как уже упоминалось выше, в виде дискретной фазы «высаживаются» те блоки, которые нерастворимы в данном растворителе^{78–82}, что резко сказывается на свойствах блок-сополимера.

Большой цикл работ по определению структуры блок-сополимеров в растворах выполнен Скулиосом и Галло с сотр. главным образом с помощью метода малоуглового рассеяния рентгеновских лучей^{147–152}. Непосредственно из рентгенограмм определяется один структурный размер — расстояние между структурными элементами; размер структурных элементов (диаметр сферы или цилиндра и толщина слоя в пластине, занимаемого каждым блоком) вычисляется, исходя из измеренного расстояния, концентрации полимера в растворе, соотношения блоков в полимере и плотностей блоков и растворителя. В случае гексагональной упаковки цилиндров возможны два варианта такой структуры: либо цилиндры образованы нерастворимым в данном растворителе блоком, а непрерывную среду составляет растворимый блок вместе с растворителем, либо цилиндры наполнены растворителем вместе с растворимым блоком, а непрерывную среду составляет нерастворимый блок.

Исследование зависимости размеров цилиндров (и других структурных элементов) от концентрации растворителя и от молекулярных масс блоков помогает установить, какой конкретно тип структуры реализуется. С изменением природы растворителя происходит обращение струк-

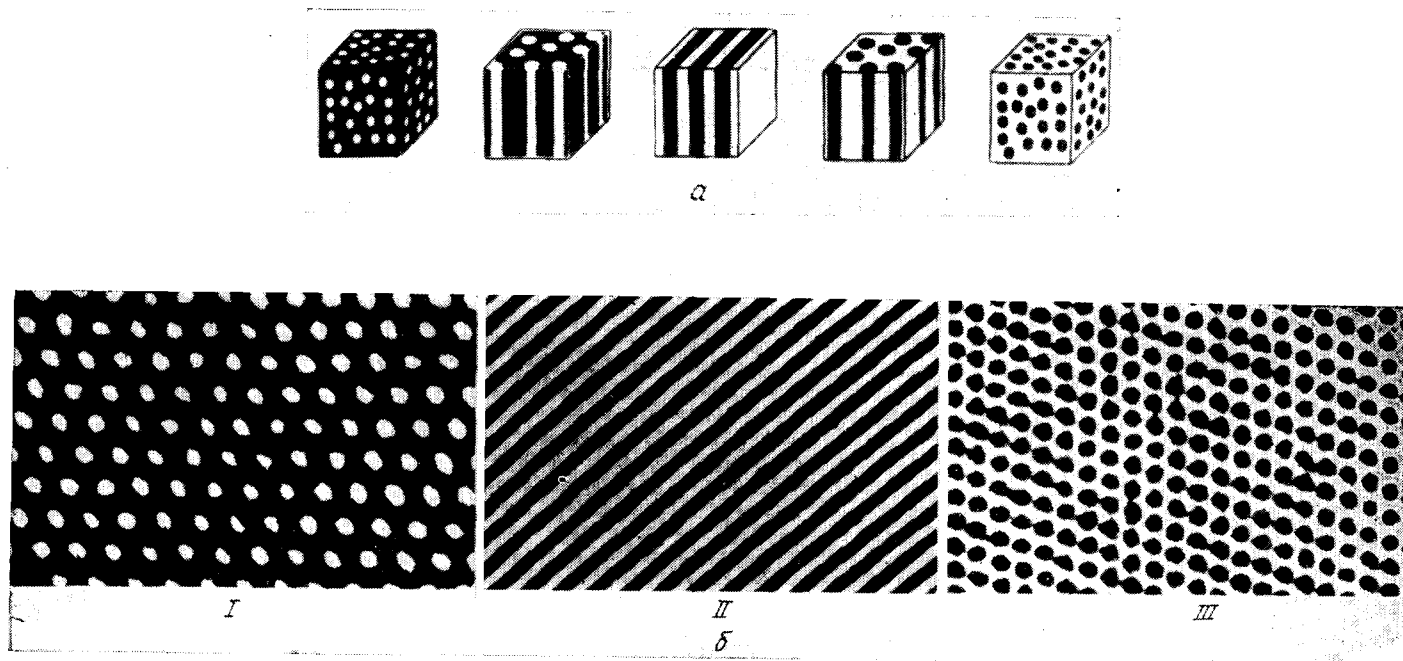


Рис. 5. Типы структур блок-сополимеров в зависимости от соотношения блоков: *a* — схематическое представление; *б* — электронно-микроскопические снимки блок-сополимеров стирола и бутадиена, содержащих 28,3% (I), 61% (II) и 69,5% (III) полистирола¹⁴⁵

туры. Концентрация растворителя оказывает различное воздействие на структуру в случае различных блок-сополимеров. Возникновение четко выраженной упорядоченной жидкокристаллической структуры, т. е. упомянутого выше мезоморфного геля, происходит начиная с концентрации полимера 40—60%, при более низкой его концентрации структура отсутствует полностью. С дальнейшим изменением концентрации растворителя может происходить либо изменение только размеров структурных элементов и расстояний между ними (в различных направлениях, определяемых избирательностью растворителя), либо изменение самого типа структуры. Так, в блок-сополимерах полистирола и поливинилпирролидона при концентрации полимера 70% наблюдались цилиндрические структуры, а при более высокой его концентрации — пластинчатые. При использовании в качестве растворителя мономера, который подвергается далее полимеризации, можно получать твердые полимерные системы с зафиксированной в них высокоупорядоченной структурой геля или раствора на любой ступени его концентрирования. В таких системах удобнее исследовать электронно-микроскопическим методом структуру блок-сополимера при переходе от раствора к твердому состоянию, чем в пленках, полученных из растворов разных концентраций путем испарения растворителя. Именно этим последним способом для блок-сополимера стирола и изопрена, полученного из толуола, показано, что независимо от концентрации полимера в исходном растворе (от 0,8 до 10%) в пленках наблюдается одна и та же структура¹⁵³, что дает основание авторам считать ее равновесной, возникающей при критической концентрации мицеллообразования.

Кинетические явления играют большую роль при формировании структуры блок-сополимеров^{121, 154}. Так, повышение молекулярной массы блок-сополимера ведет к уменьшению регулярности структуры и возрастанию расстояний между структурными элементами вследствие увеличения вязкости раствора, что затрудняет установление равновесного состояния¹²². Столь же существенное значение имеет температура и скорость удаления растворителя при формировании пленки. При быстром удалении растворителя размер и расположение микрофазных областей в пленке недостаточно однородны и далеки от равновесных. Поэтому образованные из раствора пленки подвергают отжигу при температурах выше температуры стеклования обоих блоков, в процессе которого происходит перестройка структуры^{122, 154, 156}. При этом уменьшается расстояние между доменами и часто происходит утолщение пластин. Отжиг при температуре несколько ниже температуры стеклования часто, наоборот, приводит к некоторому разупорядочению структуры и появлению промежуточной фазы^{153, 155}. В¹²² приводятся весьма интересные данные относительно зависимости времени достижения равновесной упорядоченности в блок-сополимере SBS (стирол — бутадиен — стирол) от температуры отжига:

| Температура отжига, °C | Время, мин |
|------------------------|------------|
| 120 | 5 |
| 110 | 25 |
| 90 | 180 |
| 80 | 1800 |
| 70 | 3600 |

Существенно, что эта температурная зависимость скорости перестройки структурных элементов полистирола соответствует температурной зависимости вязкости полистирола вблизи температуры стеклования.

В некоторых случаях, в особенности если один из компонентов блок-сополимера — кристаллизующийся, характер образующейся структуры

зависит также от температуры формирования пленки из раствора. Так, например, в блок-сополимере полииоциклобутан — полиизопрен — полииоциклобутан¹⁵⁷ пленки, полученные при комнатной температуре, изотропны, а в пленках, полученных при 60°, наблюдается высокорегулярная гексагональная упаковка цилиндров в направлении, перпендикулярном плоскости пленки, что ярко проявляется в механических свойствах этих пленок. Это связано с кинетикой кристаллизации полииоциклобутана и наложением двух процессов: обычного для блок-сополимеров жидкостного микрорасслаивания и образования кристаллической фазы.

Вследствие сложности строения блок-сополимеров возможны различные типы фазового равновесия в системах полимер — растворитель.

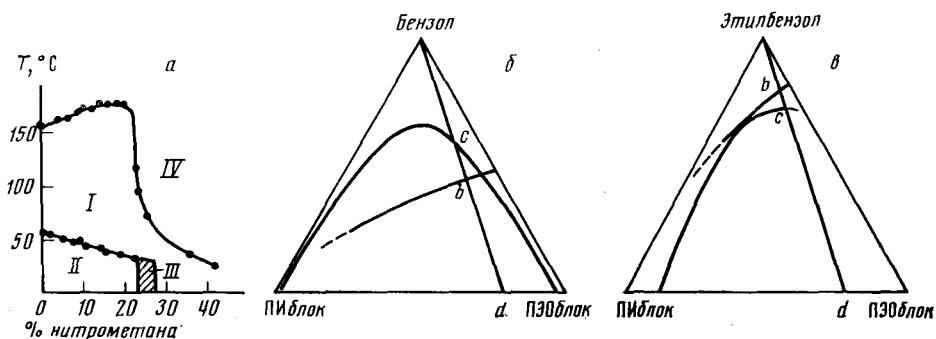


Рис. 6. Фазовые диаграммы блок-сополимеров полистирола и полиэтиленоксида (а)¹⁶²; I — ламеллярная аморфная структура, II — ламеллярная кристаллическая структура, III — переходная область между ними, I — изотропный раствор и блок-сополимера полиизопрена ПИ и полиэтиленоксида ПЭО в бензоле (б) и этилбензоле (в); с — значение ККМ для блок-сополимера состава d, b — критическая концентрация кристаллизации для блок-сополимера того же состава¹⁴⁴

В литературе описаны фазовые диаграммы двух типов: 1) характеризующие переход от жидкокристаллического (высокоупорядоченного) состояния к изотропному (бесструктурному) раствору и 2) характеризующие совместимость компонентов и жидкостное расслоение в системе полимер — избирательный растворитель для одного блока — избирательный растворитель для второго блока, или в системе один блок — второй блок — растворитель. При наличии в блок-сополимере кристаллизующегося блока на диаграммах обоих типов обозначаются области появления (исчезновения) кристаллической фазы. Диаграммы первого типа получены французской школой исследователей (Галло, Дуи, Жерве)^{158–162} в координатах «температура исчезновения жидкокристаллической (а также кристаллической) фазы (определяемая методом сканирующей калориметрии) — концентрация растворителя». На рис. 6а приведен пример подобной диаграммы для блок-сополимера полистирол — полиэтиленоксид, для которой характерно наличие областей существования кристаллической ламеллярной фазы полиэтиленоксида (форма цепей в ней аналогична чистому кристаллическому полиэтиленоксиду), аморфной ламеллярной фазы и изотропного раствора. Как показали проведенные исследования, природа блоков в полимере определяет число мезофаз, а природа растворителя — область их устойчивости (а именно, чем большим сродством к полимеру обладает растворитель, тем больше он снижает температуру перехода).

Примером диаграмм другого типа являются приведенные на рис. 6б и 6в тройные диаграммы для блок-сополимера полиэтиленоксида (ПЭО)

и полиизопрена (ПИ) в двух избирательных растворителях¹⁴⁴. Из рис. 6 видно, что в хорошем для ПЭО растворителе — бензоле — критическая концентрация ПЭО, при которой происходит его кристаллизация (точка *c*), значительно выше, чем критическая концентрация мицеллообразования, при которой происходит расслоение фаз (точка *b*), а в плохом растворителе — этилбензоле — наоборот. Соответственно, в хорошем для ПЭО растворителе кристаллизация наступает после микрорасслаивания и поэтому мало сказывается на структуре блок-сополимера, а в плохом — кристаллизация предшествует микрорасслаиванию и определяет структуру блок-сополимера. Например, в блок-сополимере стирола и кристаллизующегося политетрагидрофурана¹⁶³ наблюдаются фибриллы

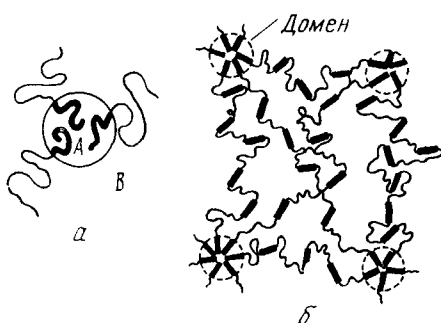


Рис. 7

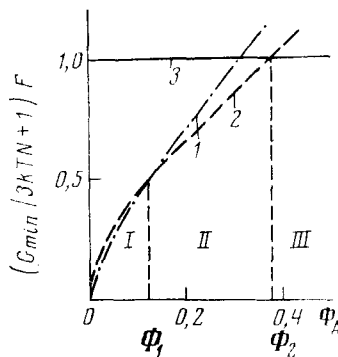


Рис. 8

Рис. 7. Модели строения блок-сополимеров: *a* — модель Мейера²⁸; *b* — модель Ле-Гранда для полиблочного сополимера поликарбоната и полидиметилсилоксана²²³

Рис. 8. Зависимость минимума свободной энергии расслаивания от состава блок-сополимера: для сферических (1), цилиндрических (2) и пластинчатых структур (3)¹⁵³; $F = (8/3)^{1/3} [(na^2\sigma_A^2)^{1/3}/\gamma^2]$, где a — размер блока A , n — степень полимеризации блока A , σ_A — параметр набухания блока A , γ — поверхностное натяжение. Римскими цифрами обозначены области существования пластинчатых (I), цилиндрических (II) и сферических (III) образований

почти такой же формы и толщины, что при кристаллизации чистого политетрагидрофурана. Характер кинетических кривых кристаллизации политетрагидрофурана в блок-сополимере сохраняется, но с увеличением содержания аморфного компонента кристаллизация кристаллизующегося компонента замедляется; степень кристалличности и температура плавления монотонно уменьшаются с уменьшением доли кристаллизующегося компонента в блок-сополимере.

Исследование кинетики кристаллизации блок-сополимеров полистирола и полиэтиленоксида из разбавленных растворов, проведенное как структурными методами, так и методами дилатометрии и калориметрии^{164–169}, показало, что и характер кристаллизации, и морфология кристаллических образований в блок-сополимере соответствуют чистому ПЭО. Эти же закономерности подтверждены для блок-сополимеров, содержащих кристаллизующиеся полифениленсилоксаны^{170, 171} и полиуретаны¹⁷². Однако уменьшение размеров блока меньше определенного предела, и также увеличение содержания растворителя приводят к исчезновению способности блока к кристаллизации¹⁶⁸. Например, в блок-сополимере полиэтиленоксида и поликарбоната не происходит кристаллизации полиэтиленоксида молекулярной массы 1000–20 000¹¹.

Влияние рассмотренных выше факторов на тип образующихся структур можно рассмотреть теоретически путем применения статистической термодинамики к различным выбранным моделям. Такой подход позволяет предсказывать тип структур, возникающих в различных условиях. Так, в теории Мейера^{28, 173, 174} основное внимание уделено однородному заполнению пространства блоками — так, чтобы была достигнута однородная плотность внутри доменов. В принятой им модели, приведенной на рис. 7а, все звенья А расположены внутри домена, а все звенья В — вне его. Поскольку контакты между разнородными звеньями осуществляются только на границах доменов, автор дает точную оценку ограничений конфигурационной энтропии при доменной морфологии. Применяя общее в статистической термодинамике диффузионное уравнение, автор вычисляет вероятность распределения цепей внутри домена как функцию их размера, и отсюда — устойчивый размер домена, соответствующий условию однородной плотности. Этот устойчивый размер зависит от формы домена и составляет для сфер $1,33 \cdot \alpha KM^{1/2}$ для цилиндров $1,00 \cdot \alpha KM^{1/2}$ и для пластин $1,40 \cdot \alpha KM^{1/2}$ (где M — молекулярная масса полимера, образующего домен, K — константа, связывающая невозмущенные размеры этого полимера с молекулярной массой, а α — параметр, характеризующий степень возмущения цепей). Таким образом, для соблюдения условия однородности плотности расстояние между концами цепей должно отличаться от такового для гауссова клубка. Найденная связь размера домена с величиной макромолекулы была экспериментально подтверждена методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей в блок-сополимерах полистирол — полибутадиен — полистирол^{130, 175, 176}.

Далее Мейер выразил свободную энергию рассматриваемой системы как сумму трех составляющих: поверхностной энергии, изменения энтропии при образовании доменов и изменения энтропии как из-за объемных ограничений, так и из-за упругих деформаций блоков А и В. Проведя минимизацию свободной энергии с учетом формы доменов, он получил условия микрорасслаивания и морфологических переходов от одной формы домена к другой, выражаемые через размеры блоков и величину их соотношения.

Полученный таким образом критический размер полистирольного блока в блок-сополимере полистирола и полибутадиена оказался в 2—2,5 раза больше критического значения молекулярной массы, экспериментально определенного для макрорасслоения в смесях этих же полимеров. Вводя упрощающие предположения, Федорс¹⁷⁶ нашел, что минимальные молекулярные массы блоков, при которых проявляется несовместимость, составляют для полистирола 2500, а для полибутадиена 6000. Оценка этих величин играет большую роль для блок-сополимеров типа АВА, так как упрочняющее действие жесткого компонента проявляется только вследствие микрорасслоения, т. е. когда размеры блоков превышают указанные выше критические значения.

Критические размеры блоков существенно зависят от природы полимера и от величины сродства полимеров друг к другу. Так, в блок-сополимерах полидиметилсилоксана и полисульфона несовместимость начинает проявляться с молекулярной массы полидиметилсилоксана 2000^{80, 178}, в блок-сополимерах поликарбоната и полидиметилсилоксана — с молекулярной массы 875¹⁷⁹. Кроме того, размер блока должен превышать размер сегмента для каждого из полимеров, который определяется по прекращению зависимости температуры стеклования от молекулярной массы. Для полистирола эта величина, по данным¹⁷⁷, равна 12 000. Большая из двух этих величин — размер сегмента и критическая молекулярная масса для микрорасслаивания — определяет наименьший

размер блока, который целесообразно использовать в блок-сополимере. При данном соотношении компонентов в блок-сополимере, определяемом объемной долей Φ_A одного из компонентов, которая связана с молекулярными массами M_A и M_B и плотностями ρ_A и ρ_B блоков соотношением

$$\Phi_A = \frac{2M_A\rho_B}{2M_A\rho_B + M_B\rho_A}, \quad (14)$$

избранная молекулярная масса одного из блоков определяет молекулярную массу второго блока.

Иноу с сотр.^{153, 180} выразили изменение свободной поверхностной энергии образования микрофазных областей через их геометрические размеры, занимаемую ими объемную долю (для различных форм этих областей — сферической, цилиндрической и пластинчатой) и параметры взаимодействия блоков с растворителем. Полная свободная энергия складывается из поверхностной свободной энергии и члена, связанного с изменением энтропии:

$$G_{\text{сф}} = 6V_A^{2/3} (1/D_{\text{сф}}) \Delta W + 3/2 kTN \left\{ \frac{D_{\text{сф}}^2}{4} \left[\frac{(1 - V_A^{1/3})^2}{\sigma_B^2 n_B a_B^2} + \frac{V_A^{2/3}}{\sigma_A^2 n_A a_A^2} \right] - 2 \right\} \quad (15)$$

$$G_{\text{цил}} = 4V_A^{1/2} (1/D_{\text{цил}}) \Delta W + 3/2 kTN \left\{ \frac{D_{\text{цил}}^2}{4} \left[\frac{(1 - V_A^{1/2})^2}{\sigma_B^2 n_B a_B^2} + \frac{V_A^{3/2}}{\sigma_A^2 n_A a_A^2} \right] - 2 \right\} \quad (16)$$

$$G_{\text{пласт}} = 2(1/L) \Delta W + (3/2) kTN \left\{ \frac{L^2}{4} \left[\frac{(1 - V_A)^2}{\sigma_B^2 n_B a_B^2} + \frac{V_A^2}{\sigma_A^2 n_A a_A^2} \right] - 2 \right\} \quad (17)$$

где $D_{\text{сф}}$, $D_{\text{цил}}$ — диаметры сферы и цилиндра, L — толщина пластины, ΔW — энергия поверхностного контакта на единицу поверхности, V_A — объемная доля домена, занятая блоком А, σ_A и σ_B — параметры набухания блоков, характеризующие отношения их среднеквадратичных расстояний в растворе и в свободном состоянии (т. е. взаимодействие полимера с растворителем), n_A и n_B — степени полимеризации блоков, a_A и a_B — размеры блоков.

Поскольку первые члены в правых частях уравнений (15) — (17) ведут к уменьшению свободной энергии, а вторые члены — к возрастанию ее с увеличением геометрического размера микрофазной области, то зависимость свободной энергии от размеров микрофазной области характеризуется минимумом при определенном размере области. Наличие этого минимума указывает, что микрофазное разделение является термодинамически наиболее устойчивым в отличие от макроскопического фазового разделения в смесях, характеризующегося равным нулю значением ΔG смешения. Поскольку при данной весовой доле блока А образуются микрофазные области преимущественно той формы, которая отвечает наименьшей относительной величине минимума свободной энергии, то, как видно из рис. 8, по мере увеличения весовой доли блока А должен происходить переход от сферических к цилиндрическим, а затем к пластинчатым формам, что, как было указано выше, подтверждается многочисленными экспериментальными данными. Весовая доля блока А, соответствующая переходу от одного типа структур к другому, оказывается зависящей от σ_A/σ_B , т. е. от относительной сольватирующей способности растворителя по отношению к каждому типу блоков, или от избирательности растворителя.

Размер микрофазной области, соответствующий минимуму свободной энергии, выражается произведением поверхностного натяжения на функцию трех величин: степени полимеризации блока А, его весовой

доли и параметра σ_d . Концентрация блок-сополимера в растворе не входит в число этих параметров и, следовательно, мало влияет на размер микрофазной области. Двух- и трехблочные полимеры характеризуются одинаковыми термодинамическими закономерностями; различие состоит только в том, что в трехблочных полимерах следует учитывать возможность различного расположения концов цепи на поверхностях микрофазных областей (оба конца среднего блока могут находиться на границе одной и той же или разных областей). Размер структурных элементов в трехблочных сополимерах должен быть при прочих равных условиях больше, чем в двухблочных.

С увеличением блочности условия для минимума свободной энергии существенно осложняются, поскольку микрорасслоение происходит не полностью (см. стр. 1873), следствием чего является менее упорядоченная форма и расположение агрегатов и вообще менее четко выраженная гетерогенная структура^{176, 181}. В работах^{170, 171} на основе приблизительно такой же модели проведено аналогичное теоретическое рассмотрение температур переходов в трехблочном сополимере стирола и бутадиена для различных типов структур и в различных условиях структурообразования. Эти температуры оказались в хорошем согласии с температурами переходов, экспериментально определенными в тех же условиях методами сканирующей калориметрии, измерения мутности и электронной микроскопии.

Таким образом, из изложенного следует, что теоретическое рассмотрение с привлечением статистической термодинамики позволяет предсказать все основные свойства блок-сополимеров (см. также^{153, 184, 185}).

VI. СВЯЗЬ СТРУКТУРЫ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ С ИХ МЕХАНИЧЕСКИМИ И ФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Подавляющее большинство опубликованных исследований механических и других физических свойств блок-сополимеров относится к двух- и трехблочным сополимерам полистирола с эластомерами, поскольку, как уже упоминалось выше, трехблочные сополимеры этого класса, в которых эластомерный (полибутадиеновый, полиизопреновый) блок находится между двумя блоками термопластичного полимера, например полистирола, получили важное практическое применение в качестве термоэластопластов^{143, 186–189}. Механические и физические свойства блок-сополимера определяются свойствами непрерывной фазы. Микрофазные области полистирола, которые при любом расположении блоков являются частицами наполнителя, диспергированными в непрерывной матрице эластомера, способствуют возрастанию прочности последнего¹⁷⁷. Однако только в блок-сополимерах полистирол — эластомер — полистирол полистирольные домены являются одновременно и узлами пространственной сетки, между которыми деформируются эластомерные блоки, образующие матрицу. Поэтому у таких полимеров значительно выше прочность и меньше хрупкость, чем для полимеров типа эластомер — полистирол — эластомер при том же составе^{17, 123, 143}. Это дает возможность получать невулканизованные каучуки достаточно высокой прочности, механические свойства и температурная область работоспособности которых определяются полнотой микрорасслоения, совершенством микрофазной структуры блок-сополимера и температурами стеклования соответствующих гомополимеров. Выше определенного содержания полистирола происходит обращение фаз, что приводит к переходу от термоэластопластов к термопластам, сопровождающемуся резким возрастанием прочности и потерей высокоэластичности. Свойства

термоэластопластов обнаружены и у других трехблочных блок-сополимеров, например полиэтиленсульфида и полиизопрена¹⁹⁰ и полиэфиров и полиметилметакрилата¹⁹¹.

Наиболее характерным свойством блок-сополимеров, вытекающим из разделения их на отдельные микрофазы, является наличие двух температур стеклования, отражающих индивидуальные свойства каждого из блоков. Эти две температуры стеклования обнаруживаются обычно по наличию двух максимумов на графиках температурной зависимости механических^{192–197} потерь и соответственно наличия двух переходов на графиках зависимости динамического модуля от температуры^{198–205}.

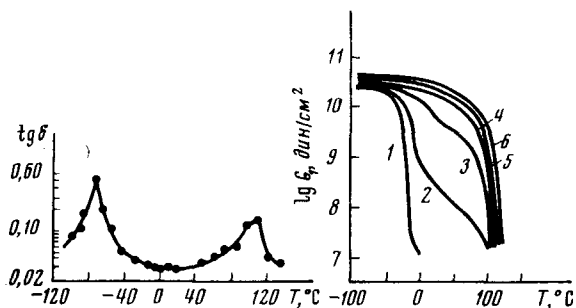


Рис. 9. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ (а)¹⁹⁵ и динамического модуля упругости (б)¹⁹⁸ в блок-сополимере полистирола и полибутадиена; кривые соответствуют объемному содержанию полистирола: 1 — 0, 2 — 20, 3 — 42, 4 — 60, 5 — 80, 6 — 100%

Температуры переходов в блок-сополимерах обнаруживаются также методами дифференциального термического анализа и сканирующей калориметрии¹⁸³. Существуют блок-сополимеры, в которых температуры стеклования достаточно точно воспроизводят температуры стеклования каждого из компонентов. Так, в блок-сополимере полибутадиена и полистирола наблюдается два пика потерь — при -80 и $+100^\circ\text{C}$ (рис. 9а), причем величина температуры стеклования полибутадиена не зависит от состава и расположения блоков¹⁹⁵. Аналогичные свойства наблюдаются у блок-сополимеров полидиметилсилоксана и полиарилатов¹⁴. В то же время величины пика потерь и динамического модуля зависят от состава блок-сополимера, начиная с определенной доли полистирола¹⁹². На рис. 9б приведена температурная зависимость модуля упругости для блок-сополимеров стирола и бутадиена различного состава. Видно, что при одной и той же температуре модуль резко изменяется в той области составов, которая соответствует обращению фаз.

Однако полное микрофазное расслоение наблюдается далеко не всегда, а в многоблочных поликонденсационных сополимерах оно, как правило, отсутствует. В большинстве случаев, вследствие взаимопроникновения блоков на границах раздела микрофаз, температуры стеклования в блок-сополимере несколько смещены: температура стеклования низкотемпературного блока выше, а высокотемпературного блока ниже, чем у чистых компонентов, причем это смещение зависит от состава блок-сополимера. Если температура стеклования низкотемпературного, обычно высокоэластичного блока, который в ряде случаев является непрерывной матрицей, изменяется обычно всего на несколько градусов (например, температура стеклования полидиметилсилоксана в блок-сополимерах полидиметилсилоксана с полисульфоном¹⁷⁸, поликарбонатом¹⁷⁹, поли- α -метилстиролом²⁰⁶), то температура стеклования высокотемпературного жесткого блока часто резко (на многие десятки

градусов) уменьшается с увеличением концентрации второго компонента (например, температура стеклования полисульфона в блок-сополимерах с полидиметилсилоксаном¹⁷⁸). В этом отношении полиблочный сополимер полидиметилсилоксана и полиарилата представляет исключение, по-видимому, вследствие очень резкой несовместимости компонентов. Часто в блок-сополимере наблюдается только одна температура стеклования, которая существенно уменьшается с возрастанием содержания низкотемпературного блока^{207–209}. Обычно это происходит в тех блок-сополимерах, в которых вследствие малой подвижности обоих блоков (при температуре ниже температур стеклования обоих гомополимеров) не происходит микрорасслоения, и система оказывается однофазной^{210, 211}. В тех случаях, когда в расслаивающихся системах взаимопenetрация блоков достаточно велика, возникает, так же как и в смесях полимеров, третья, промежуточная фаза, о чем свидетельствует появление промежуточного максимума на температурной зависимости тангенса угла потерь²¹². На существование промежуточной фазы в большинстве блок-сополимеров указывает все большее количество данных^{213–216}; по различным оценкам ее толщина составляет 13–15 Å, а отношение разности радиусов сферы, окружающей домен, и самого домена, т. е. толщины промежуточного слоя, к радиусу домена составляет 0,1–0,2²¹².

В некоторых блок-сополимерах, главным образом поликонденсационных, вообще не проявляются свойства отдельных компонентов, а при изменении состава происходит постепенный переход от свойств одного к свойствам другого компонента. Так, если в термоэластопласте, например, в блок-сополимере стирола и бутадиена, двойное лучепреломление, возникающее при деформации образца, определяется эластичной матрицей полибутадиена и возрастает с увеличением содержания полистирола (вследствие возникновения и ориентации эластичной сетки, образованной доменами полистирола^{217–222}), то в блок-сополимере полидиметилсилоксана и поликарбоната оптический коэффициент по напряжению находится между соответствующими значениями для чистых компонентов²²³. Для этого блок-сополимера предложена модель, согласно которой промежуточная фаза не сосредоточена вокруг дискретных микрофазных областей, а ее наличие проявляется в том, что часть блоков поликарбоната выделяется в виде отдельных микрообластей, а часть — входит в состав непрерывной матрицы, чередуясь с диметилсилоксановыми блоками (см. рис. 76). В⁸⁰ использованы модели и уравнения (предложенные для теории двухфазных систем, состоящих из сфер, погруженных в непрерывную матрицу), позволяющие по величинам модуля упругости или напряжения, соответствующего переходу материала в шейку (или другого какого-либо параметра) для гомополимеров и блок-сополимера определять долю каждого компонента в непрерывной и дискретной фазах. В²²⁴ модуль упругости блок-сополимеров рассчитывали, исходя только из объемных долей компонентов, без учета наличия микрофаз, причем расчетные данные довольно хорошо согласуются с экспериментальными.

Наличие промежуточной фазы проявляется и в релаксационных явлениях в блок-сополимерах. В работах^{225–229} экспериментальные зависимости релаксации напряжения хорошо описываются с точки зрения наложения нескольких релаксационных механизмов — как собственных гомополимерам, так и дополнительных. Один из последних связан с совместным движением эластического и пластического сегмента на границах зерен, т. е. микрофазных областей. Сегменты мягкого компонента в этой промежуточной области становятся менее, а сегменты

жесткого компонента — более подвижными, молекулярная упорядоченность сегментов такая же, как в статистических сополимерах. Другой дополнительный релаксационный механизм связан с течением всего блок-сополимера после плавления доменов. Константы этих релаксационных механизмов зависят от соотношения компонентов в блок-сополимере.

Микрогетерогенность и наличие нескольких релаксационных механизмов приводят к множественным переходам в блок-сополимерах и к неприменимости к ним принципа температурно-временной суперпозиции²³⁰. На примере термоэластопластов — трехблочного сополимера

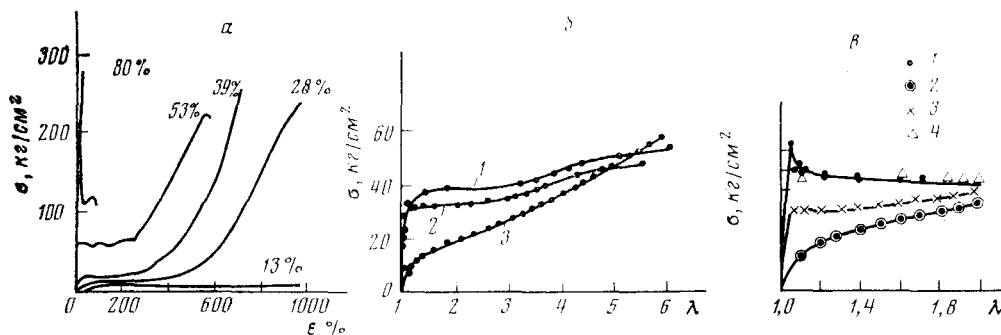


Рис. 10. Зависимость напряжения от деформации в пленках блок-сополимеров СБС различного состава (а)¹⁸⁸, отлитых из различных растворителей (б)²³⁶ и подвергнутых повторному растяжению и отжигу (в)¹⁹⁶; а — цифры на кривых соответствуют содержанию полистирола; б: 1 — из метилэтилкетона, 2 — из толуола, 3 — из гептана; в: 1 — первое растяжение, 2 — второе растяжение, 3 — отжиг 8 мин, 4 — отжиг 41 сутки; λ — относительное удлинение, равное отношению конечной длины образца к начальной

стирола и бутадиена — показано²³¹, что ниже определенной температуры, когда микрообласти полистирола играют роль инертного наполнителя в эластомере, как релаксация, так и ползучесть подчиняются формуле приведения с константами, близкими к константам полибутадиена; выше температуры стеклования полистирола также действует формула приведения, но с константами, близкими к константам полистирола; между этими температурами температурная зависимость времен релаксации и соответственно фактора приведения имеет совершенно иной характер, что указывает на возникновение нового релаксационного механизма. Ползучесть в блок-сополимерах проявляется в тем большей степени, чем меньше упорядоченность микрообластей в них²³².

Несмотря на ярко выраженную микрогетерогенность блок-сополимеров, одним из их специфических свойств является высокая прозрачность, отличающая их от смесей полимеров и обусловленная ограниченностью размеров микрообластей (как указывалось выше, диаметр их не превышает длины полистирольного блока и составляет 200—300 Å) и регулярным их расположением^{188, 221, 222}.

Одним из наиболее характерных механических свойств полимеров является зависимость между напряжением и удлинением, характеризующая модуль упругости, особенности деформации системы и ее прочность. Специфика блок-сополимеров состоит в том, что характер графиков зависимости напряжения от удлинения зависит главным образом от соотношения блоков. Размер отдельных блоков и молекулярная масса блок-сополимера сравнительно мало сказываются на его механических свойствах. С возрастанием содержания полистирола наблюдается переход от свойств чистого эластомера к свойствам чистого полистирола, что

хорошо видно из рис. 10а. Особенно резко этот переход и возрастание модуля упругости блок-сополимера происходит при таком содержании и молекулярной массе полистирола, когда происходит выделение его в отдельную фазу¹⁸⁸, что, как упоминалось выше, в значительной степени зависит от качества растворителя, определяющего условия несовместимости компонентов. Как следует из¹³⁰, для системы полистирол — полибутадиен, получаемой из общего хорошего растворителя, это происходит при 50% полистирола. В пленках, полученных из селективных растворителей, это явление наступает при значительно более низком содержании полистирола.

Механические свойства блок-сополимеров очень существенно зависят от растворителя, из которого отлита пленка^{196, 235–240}. Общее правило состоит в том, что блок-сополимер приближается по свойствам к тому блоку, для которого применяемый растворитель является селективным⁸⁰. Так, например, из рис. 10б²⁴¹ видно, что свойства пленки, полученной из гелтана, являющегося селективным растворителем для изопрена, типичны для эластомера, тогда как пленка, полученная из метилэтилкетона, являющегося селективным растворителем для полистирола, обладает свойствами, характерными для полистирола. В данном случае это проявляется в величинах модуля упругости и характера деформирования, тогда как разрывные напряжения и деформации полимера близки. В блоксополимерах полисульфона и полидиметилсилоксана, полученных из различных растворителей, прочность изменяется от 130 до 220 кг/см², а деформация от 310 до 517%^{80, 165}. Особенно заметно сказывается природа растворителя на блоксополимерах полидиметилсилоксана и полиарилата, в которых при переходе от хлороформа к смеси хлороформа с гексаном или с толуолом разрывная деформация возрастает более чем в три раза (с 120 до 400%) при сравнительно небольшом уменьшении прочности²⁴².

Таким образом, за счет изменения конформации макромолекулы и структуры блоксополимера при изменении качества растворителя по отношению к каждому из блоков можно в общем случае, не изменяя состава блок-сополимера, переходить от «жестких» систем к «мягким» и наоборот. В связи с обсуждением влияния растворителя интересно отметить, что помещение пленки в среду селективного растворителя, в котором весь блок-сополимер не растворяется, а только интенсивно набухает, приводит после последующего высушивания к существенному возрастанию эластичности пленки с одновременным уменьшением ее прочности (например, для блок-сополимера полиметилсилоксана и полисульфона после набухания в четыреххлористом углероде деформация увеличивается с 410 до 970%, а прочность уменьшается с 220 до 150 кг/см²)¹⁷⁸.

Наличие квазисетки в термоэластопластах приводит к дополнительным особенностям их механических свойств. Одним из их проявлений является различный характер графика зависимости между напряжением и удлинением при первичном и повторном деформировании¹⁹⁶. Первое деформирование характеризуется развитием шейки, как это свойственно пластическому компоненту блок-сополимера; при повторном деформировании, когда жесткая структура, образованная сеткой из полистирольных микрообластей, разрушена, кривая растяжения типична для эластомера. При длительном выдерживании образца, особенно при отжиге при повышенной температуре, график приобретает свой первоначальный характер (см. рис. 10в), что свидетельствует о восстановлении структуры сетки. Отжиг приводит также к исчезновению кажущихся остаточных деформаций в блок-сополимере¹⁷⁶.

Другая особенность механических свойств термоэластопластов состоит в зависимости характера деформации от ее величины. При малых деформациях система ведет себя как «мягкая», т. е. деформируется только эластичный блок, а жесткие домены или вовсе не деформируются, или подвергаются весьма незначительному растяжению; при больших деформациях система становится «жесткой», т. е. происходит пластическая деформация жестких блоков, что приводит к разрушению узлов сетки. В результате этого при еще больших деформациях система снова проявляет себя как «мягкая», т. е. чисто высокоэластическая¹⁸⁸.

Скорость релаксационных процессов в блок-сополимерах меньше, чем в статистических сополимерах^{243, 244}. Эта скорость не зависит от температуры и деформации до некоторых их значений, а при дальнейшем увеличении этих параметров, а также напряжения скорость релаксации возрастает вследствие разрушения и пластического течения полистирольных доменов. Постепенное разрушение узлов сетки с увеличением степени деформирования сказывается и на линейном возрастании оптического коэффициента по напряжению с увеличением деформации²⁰⁸. Этот эффект для гомополимеров — несшитого полибутадиена и полистирола — имеет весьма малое значение и достигает наибольшей величины при том содержании полистирола, при котором его домены наилучшим образом создают сетку, обеспечивающую каучукоподобное состояние системы²⁰⁹. Размер эластического блока M_e между узлами рассматриваемой квазисетки можно вычислить, используя статистическую теорию высокоэластичности²⁰, применяя²⁴³ эту теорию с учетом зависимости напряжения от объемной доли наполнителя, или пользуясь уравнением Флори — Ренера²⁰, по набуханию блок-сополимера в растворителе, взаимодействующем только с эластической матрицей. Однако следует заметить, что определяемый таким образом M_e существенно меньше фактической длины эластического блока. Возможность применения уравнения Флори — Ренера при набухании блок-сополимеров однозначно не установлена^{196, 157, 235}, в частности, она подвергается сомнению в теоретической работе²⁴⁷, в которой показана существенная зависимость не только величины, но и характера набухания от формы структурных элементов в блок-сополимере. Окончательное решение этого вопроса требует дальнейших исследований.

Двухфазная структура блок-сополимера сохраняется значительно выше температуры стеклования полистирола. Следствием этого является наличие максимума на кривой зависимости вязкости расплава от состава блок-сополимера при таком содержании полистирола, при котором ниже температуры стеклования наиболее выражена структура сетки²⁴⁴. Однако эта структура выше температуры стеклования выражена значительно менее резко; это хорошо видно из того, что при 100°С модули упругости блок-сополимера и статистического сополимера одного и того же состава одинаковы, а при охлаждении модуль упругости блок-сополимера резко возрастает. Наличие двухфазной структуры в расплаве блок-сополимера проявляется в существовании двух различных состояний расплава, различающихся энергией активации вязкого течения, которая по значению при 100° ближе к энергии активации полистирола, а при 200° — к энергии активации полибутадиена, что связано с началом течения полистирольных доменов выше 120°^{188, 244}. Отсюда следует, что вязкость расплава блок-сополимеров очень чувствительна к изменению температуры: при изменении ее от 80° до 180°С вязкость падает с 10^{10} до 10^5 пуаз. В отличие от деформационных свойств твердых блок-сополимеров вязкость расплава очень сильно зависит от молекулярной массы блоков и всего блок-сополимера и в меньшей степени ---

от его состава²⁴⁴. Вязкость блок-сополимеров можно измерить не только выше, но и ниже температуры стеклования; конечная величина ее при 25°С указывает на достаточную нестабильность полистирольных доменов.

Течение блок-сополимеров имеет неньютоновский характер²⁴⁸. В²⁴⁴ показано, что кривые течения зависят от числа и расположения блоков при одной и той же молекулярной массе блок-сополимера полистирола и полибутадиена, а именно, вязкость при одном значении напряжения падает в ряду: СБС, СБ, БСБ, причем это различие тем больше, чем ниже температура. Зависимость вязкости от напряжения у СБС выражена слабее, чем у других блок-сополимеров, так как эластомерные блоки в нем зажаты между узлами сетки; однако при напряжениях выше 10^6 *дин/см²* в этом полимере в наибольшей степени проявляется температурная зависимость вязкости. Влияние напряжения на вязкость и скорость релаксации имеет один и тот же характер и связано с разрушением полистирольных микрообластей.

Специфические реологические закономерности проявляются и в концентрированных растворах^{249–251} и студнях блок-сополимеров. Студни образуются либо при набухании блок-сополимеров в избирательных растворителях, либо при добавлении избирательного осадителя к раствору блок-сополимера в хорошем растворителе. Первым способом кроме уже описанных гелей блок-сополимеров полистирола и полиэтиленоксида (см. стр. 1884) получены следующие системы: полиметилметакрилат — полиакрилонитрил — хлороформ; крахмал — полистирол — вода; полиметилметакрилат — поливинилиденхлорид — бензол; политетрафторэтилен — полиметилметакрилат — хлороформ⁸¹. При втором способе добавление осадителя вызывает возрастание агрегирования нерастворимых блоков, которое в случае трех- и многоблочных сополимеров приводит к образованию непрерывной сетки в растворе. В процессе такого структурирования происходит резкое возрастание вязкости в отличие от растворов гомополимеров и статистических сополимеров, в которых при добавлении осадителя вязкость уменьшается²⁵². Растворы блок-сополимеров полистирола и полибутадиена в *n*-декане характеризуются ньютоновской вязкостью вплоть до 30%-ной концентрации. При добавлении к ним декалина неньютоновская вязкость проявляется при все меньших концентрациях, возникает максимум на кривых зависимости напряжения от времени при постоянной скорости сдвига, характерный для студнеобразного состояния, появляется предельное напряжение сдвига, возрастает эластичность, система становится тиксотропной²⁵³. Аналогичные изменения наблюдаются и в полиблочном сополимере полидиметилсилоксана и полиарилата.

Одним из важных физических свойств блок-сополимеров является проницаемость их для газов, которая, так же как и механические свойства, зависит от состава блок-сополимера и резко изменяется в области обращения фаз²⁵⁴. Это создает возможность сочетать хорошую проницаемость одного гомополимера и механические свойства другого при определенном составе блок-сополимера. Такие материалы весьма перспективны для использования их в качестве газоразделительных мембран.

* * *

Приведенные данные показывают исключительное своеобразие структуры и свойств полимерных тел, образованных макромолекулами, состоящими из двух или большего числа блоков. Не менее интересны свойства растворов и гелей блок-сополимеров.

Необычные комбинации свойств уже используются в технике и открывают перспективу крайне разнообразных применений этого класса полимеров. Наиболее интересное и важное практическое применение блок-сополимеров состоит в использовании их в качестве термоэластопластов, позволяющих получать литьевые изделия из невулканизованных каучуков, обладающие достаточно высокой прочностью. Широкое применение термоэластопластов сдерживается невысокой их термостойкостью, определяемой температурой стеклования полистирола, что ставит задачу поиска оптимального химического строения блок-сополимера. К числу других технических применений блок-сополимеров относятся так называемые плюроники — каучуки на основе блок-сополимеров полиэтилена и полипропилена, имеющие свойства поверхностно-активных веществ, а также использование блок-сополимеров для повышения взаимной растворимости гомополимеров, для получения устойчивых эмульсий как низко-, так и высокомолекулярных соединений, в качестве газоразделительных мембран и ряд других.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Mark, *Angew. Chem.*, 67, 53 (1955).
2. У. Берлент, А. Хофман, Привитые и блок-сополимеры, ИЛ, М., 1963.
3. Р. Цереза, Блок- и привитые сополимеры, «Мир», М., 1964.
4. Г. Баттерд, Д. У. Трегер, Свойства привитых и блок-сополимеров, «Химия», М., 1970.
5. Н. А. Платэ, Докт. дис., ИНХС АН СССР, М., 1968.
6. Block Copolymers, ed. D. C. Allport, W. H. Janes, J. Wiley, N. Y.—Toronto, 1973.
7. В. А. Каргин, Б. М. Коварская, Л. И. Голубенкова, М. С. Акутин, Г. Л. Слонимский, *Хим. пром.*, 1957, № 2, 77.
8. A. Rembaum, M. Szwarc, *J. Polym. Sci.*, 22, 189 (1960).
9. А. А. Коротков, Л. А. Шибаев, Л. М. Пырков, В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель, *Высокомолекуляр. соед.*, 1, 443 (1959).
10. L. J. Fetters, *J. Polym. Sci.*, C26, 1 (1969).
11. Е. Р. Goldberg, Там же, C4, 707 (1963).
12. K. P. Kambour, *Polym. Prepr.*, 10, № 2, 885 (1969).
13. A. Noshay, M. Matzner, C. N. Merriam, *J. Polym. Sci.*, A1, 9, 3147 (1971).
14. А. С. Рамш, Е. А. Сидорович, В. В. Коршак, С. Б. Долгопосок, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, *ДАН СССР*, 221, 361 (1975).
15. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, *Высокомолекуляр. соед.*, 2, 166 (1960).
16. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, Н. А. Платэ, Н. П. Павличенко, Там же, 2, 433 (1960).
17. B. Matsuo, T. Ueno, H. Horino, S. Chujo, H. Asai, *Polymer*, 9, 425 (1968).
18. Block Polymers, Plenum Press, N. Y.—London, 1970.
19. Block and Graft-Copolymers, Proc. Sagamoll. Army Mater. Res. Conf. 1972, ed J. J. Burke, Syracuse University Press, Syracuse, N. Y., 1973.
20. P. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Ithaca, N. Y., 1953.
21. R. L. Scott, *J. Chem. Phys.*, 17, 279 (1949).
22. H. Bussel, *Polymer Handbook*, v. IV ed. J. Brandrup, E. H. Immergut, Intersci N. Y. 1966, p. 341.
23. S. Krause, *J. Macromol. Sci.*, C7, 252 (1972).
24. Многокомпонентные полимерные системы, ред. Р. Ф. Голд, «Химия», М., 1974, стр. 10.
25. H. Benoit, A. Dondos, D. Froelich, *J. de Phys.*, 32, C549—287 (1971).
26. R. W. Kilb, A. M. Bueche, *J. Polym. Sci.*, 28, 285 (1958).
27. S. Krause, Там же, A2, 7, 249 (1969).
28. D. J. Meier, Там же, C26, 81 (1969).
29. S. Krause, *Makromol.*, 3, 84 (1970).
30. C. Hugelin, A. Dondos, *Makromol. Chem.*, 126, 206 (1969).
31. W. Stockmayer, M. Fixman, *J. Polym. Sci.*, C1, 137 (1963).
32. A. Dondos, H. Benoit, *Makromol. Chem.*, 118, 165 (1968).
33. A. Dondos, D. Froelich, P. Rempp, H. Benoit, *J. Chem. Phys.*, 64, 1012 (1967).
34. H. Inogaki, *Makromol. Chem.*, 87, 289 (1965).
35. H. Inogaki, T. Miyamoto, Там же, 87, 166 (1965).
36. J. R. Urwin, J. M. Stearne, *Europ. Polym. J.*, 1, 227 (1965).
37. J. R. Urwin, D. N. Gramond, Там же, 5, 35, 44 (1969).

38. D. Froelich, J. Chem. Phys., 64, 1311 (1967).
39. T. Kataka, H. Obnuma, H. Inagaki, Polymer, 10, 517 (1969).
40. H. Tanzawa, T. Tanaka, A. Soda, J. Polym. Sci., A2, 7, 929 (1969).
41. S. Krause, J. Phys. Chem., 65, 1618 (1961).
42. S. Krause, Там же, 68, 1948 (1964).
43. L. A. Utracki, R. Simha, Macromol., 1, 505 (1968).
44. L. A. Utracki, R. Simha, J. Polym. Sci., A2, 6, 2051 (1968).
45. A. Dondos, P. Rempp, H. Benoit, Polymer, 13, 97 (1972).
46. J. R. Urwin, M. Girolomo, Makromol. Chem., 160, 183 (1972).
47. J. Prud'Homme, J. E. L. Roovers, S. Bywater, Europ. Polym. J., 8, 901 (1972).
48. J. Pouchly, A. Zivny, A. Sikora, J. Polym. Sci. A2, 10, 151 (1972).
49. H. Obnuma, T. Kotaka, H. Inagaki, Polym. J., 1, 716 (1970).
50. T. Kotaka, T. Tanaka, H. Inagaki, Там же, 3, 327 (1972).
51. T. Tanaka, T. Kotaka, H. Inagaki, Там же, 3, 338 (1972).
52. A. Dondos, Macromol. Chem., 147, 123 (1971).
53. Е. А. Бектуров, Тройные полимерные системы в растворах, «Наука», Алма-Ата, 1975.
54. А. В. Геворкян, Успехи химии, 41, 40 (1972).
55. G. M. Burnett, P. Meares, C. Paton, Trans. Faraday Soc., 58, 737 (1962).
56. R. Mayer, J. Chem. Phys., 71, 143 (1974).
57. Ch. Sadron, Pure Appl. Chem., 4, 347 (1962).
58. С. Е. Бреслер, Л. М. Покрыков, С. Я. Френкель, Л. А. Лайус, С. И. Кленин, Высокомолекуляр. соед., 4, 250 (1962).
59. S. Schlick, M. Levy, J. Phys. Chem., 64, 883 (1960).
60. M. Fixman, J. Chem. Phys., 23, 1656 (1955).
61. D. Froelich, H. Benoit, Makromol. Chem., 92, 224 (1966).
62. В. Е. Эскин, О. З. Короткина, Высокомолек. соед., A12, 2216 (1970).
63. A. Dondos, P. Rempp, H. Benoit, Makromol. Chem., 130, 233 (1969).
64. J. R. Urwin, M. Giralomo, Там же, 150, 179 (1971).
65. A. Dondos, P. Rempp, H. Benoit, Europ. Polym. J., 3, 657 (1967).
66. J. E. Chimie, E. F. T. White, J. Polym. Sci., 47, 149 (1961).
67. B. Gallot, M. Leng, H. Benoit, P. Rempp, J. Chim. Phys., 59, 1093 (1962).
68. R. Kuhn, H. J. Cantow, W. Burchard, Angew. Makromol. Chem., 2, 146 (1968).
69. R. Kuhn, H. J. Cantow, W. Burchard, Там же, 2, 157 (1968).
70. R. Kuhn, H. J. Cantow, Makromol. Chem., 122, 65 (1969).
71. C. Vasile, J. A. Scheider, Там же, 141, 127 (1971).
72. B. Böhmer, D. Bereck, S. Florian, Europ. Polym. J., 6, 471 (1970).
73. A. Dondos, H. Benoit, Makromol. Chem., 176, 3441 (1975).
74. W. Buchuk, H. Benoit, Canad. J. Chem., 36, 1616 (1958).
75. M. Leng, H. Benoit, J. Polym. Sci., 57, 263 (1962).
76. В. Е. Эскин, Рассеяние света растворами полимеров, «Наука», М., 1973, гл. 5.
77. J. Gallot, E. Franta, P. Rempp, H. Benoit, J. Polym. Sci., C4, 473 (1963).
78. F. Merrett, Ric. Sci., 25, 279 (1955).
79. F. Merrett, J. Polym. Sci., 24, 467 (1957).
80. L. M. Robeson, A. Noschay, M. Matzner, C. N. Merriam, Angew. Makromol. Chem., 29/30, 47 (1973).
81. R. J. Ceresa, J. Polym. Sci., C26, 201 (1969).
82. M. Matsuo, S. Sagae, Polym. Prepr., 11, 384 (1970).
83. Z. Tuzar, P. Kratochvil, Makromol. Chem., 160, 301 (1972).
84. E. Vanzo, J. Polym. Sci., A1, 1727 (1966).
85. J. Periard, G. Riess, M. J. Neyer-Gomez, Europ. Polym. J., 9, 687 (1973).
86. G. E. Molau, W. M. Wittbroadt, Macromol., 1, 260 (1968).
87. T. P. Lally, C. Price, Polymer, 15, 325 (1974).
88. C. Price, McAdam, T. P. Lally, D. Woods, Там же, 15, 228 (1974).
89. Z. Tuzar, V. Petrus, P. Kratochvil, Makromol. Chem., 175, 3181 (1974).
90. H. Utiyama, K. Takenaka, M. Mizumori, M. Fukuda, J. Tsunoshima, M. Kurata, Macromol., 7, 515 (1974).
91. I. Kada, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 50, 27 (1972).
92. T. Inoue, T. Soen, H. Kawai, J. Polym. Sci., B6, 75 (1968).
93. P. Grosious, B. Gallot, A. Skoulios, Makromol. Chem., 127, 94 (1969).
94. P. Grosious, B. Gallot, A. Skoulios, Там же, 132, 35 (1970).
95. Ch. Sadron, Angew. Chem., 75, 472 (1963).
96. B. Gallot, R. Mayer, Ch. Sadron, Compt. rend. C263, 42 (1966).
97. A. Skoulios, G. Finaz, J. Parrod, Там же, 251, 739 (1960).
98. A. Skoulios, G. Finaz, Там же, 252, 3467 (1961).
99. G. Tsouladze, A. Skoulios, J. Chim. Phys., 60, 626 (1963).
100. A. E. Skoulios, G. Tsouladze, E. Franta, J. Polym. Sci., C4, 507 (1963).
101. A. Skoulios, J. de Phys., 32, C5A—293 (1971).
102. Ch. Sadron, Ch. Ann. Fac. Sci. Univ. Clermont. Phys., 15, 33 (1966).

103. H. Benoit, P. Rempp, E. Franta, *Compt. rend.*, 257, 1288 (1963).
104. E. Franta, A. Skoulios, P. Rempp, H. Benoit, *Makromol. Chem.*, 87, 271 (1965).
105. P. Grosious, B. Gallot, A. Skoulios, *Compt. rend.*, 270C, 1381 (1970).
106. G. Finaz, P. Rempp, J. Parrod, *Bull. soc. chim. France*, 1962, 262.
107. A. Douy, B. Gallot, *Compt. rend.* 267C, 1392 (1968).
108. G. Riess, J. Kohler, C. Tournut, A. Banderet, *Makromol. Chem.*, 101, 58 (1967).
109. T. Unoue, T. Soen, T. Hashimoto, H. Kawai, *Polym. Prepr.*, 10, № 2, 531 (1967).
110. T. Unoue, T. Soen, T. Hashimoto, H. Kawai, *Macromol.*, 3, 87 (1970).
111. Z. Tuzar, P. Kratochvil, *Makromol. Chem.*, 170, 177 (1973).
112. A. Skoulios, P. Helffer, J. Gallot, J. Selb, Там же, 148, 305 (1971).
113. B. Plaszyński, J. Terisse, A. Skoulios, Там же, 176, 3483 (1975).
114. G. E. Molau, H. Keskkula, *J. Polym. Sci., A1*, 4, 1595 (1966).
115. G. E. Molau, Там же, A1, 3, 4235 (1965).
116. G. E. Molau, Там же, A1, 3, 1267 (1965).
117. G. E. Molau, *Polym. Prepr.*, 10, 700 (1969).
118. J. Nervo, S. Martí, G. Riess, *Compt. rend.*, C279, 891 (1974).
119. M. Matsuo, S. Sagae, H. Asai, *Polymer*, 10, 79 (1969).
120. A. Keller, E. Pedemonte, F. M. Willmouth, *Nature*, 225, 538 (1970).
121. G. Kämpf, H. Krömer, M. Hoffmann, *J. Macromol. Sci.*, B6, 167 (1972).
122. M. Hoffmann, G. Kämpf, H. Krömer, G. Pampus, *Adv. Chem. Ser.*, 99, № 23, 351 (1971).
123. E. Fischer, *J. Macromol. Sci.*, 172, 1285 (1968).
124. L. Bragg, J. F. Nyl, *Naturwissenschaften*, 11, 328 (1947).
125. W. A. P. Luck, *Phys. Blätter*, 23, 304 (1967).
126. J. V. Sanders, *Nature*, 204, 1151 (1964).
127. R. D. Bradford, E. Vanzo, *J. Polym. Sci., A1*, 6, 1661 (1968).
128. P. R. Lewis, C. Price, *Nature*, 223, 494 (1969).
129. C. Price, R. Singleton, D. Woods, *Polymer*, 15, 117 (1974).
130. H. Hendus, K. H. Illers, E. Ropte, *Kolloid Z.*, 216—217, 110 (1967).
131. J. Dlygosz, A. Keller, E. Pedemonte, *Kolloid Z.*, 242, 1125 (1970).
132. A. Douy, B. Gallot, *Compt. rend.* 272C, 1478 (1971).
133. V. Luzutti, H. Mustacchi, A. Skoulios, F. Husson, *Acta Crystallorg.*, 13, 660 (1960).
134. B. L. Brown, T. Taylor, *J. Appl. Polym. Sci.*, 18, 1385 (1974).
135. E. Pedemonte, A. Turturro, U. Bianchi, P. Devetta, *Polymer*, 14, 145 (1973).
136. T. Unoue, M. Moritani, T. Hashimoto, H. Kawai, *Macromol.*, 4, 500 (1971).
137. T. Hashimoto, K. Nagatoshi, A. Todo, H. Hasegawa, H. Kawai, Там же, 3, 364 (1974).
138. R. Mayer, *Polymer*, 15, 137 (1974).
139. J. Pleštil, J. Baldrian, *Makromol. Chem.*, 176, 1009 (1975).
140. K. Kato, *J. Polym. Sci., B4*, 35 (1966).
141. A. Keller, E. Pedemonte, F. M. Willmouth, *Kolloid Z.*, 238, 385 (1970).
142. M. E. Folkes, A. Keller, F. P. Scalisi, Там же, 251, 1 (1973).
143. G. M. Estes, S. L. Cooper, A. V. Tobolsky, *J. Macromol. Sci.*, C4, 313 (1970).
144. E. Hirata, T. Ijitsu, T. Soen, T. Hashimoto, H. Kawai, *Polym. Prepr.*, 15, 177 (1974).
145. M. E. Folkes, A. Keller, *The Physics of Glassy Polymers*, ed. R. N. Haward, Applied Science Publ. London, 1973, p. 548.
146. D. McInture, N. Rains, E. Campos-Lopez, *Polym. Prepr.*, 10, 531 (1969).
147. A. Skoulios, G. Finaz, J. Parrod, *Compt. rend.*, 251, 739 (1960).
148. A. Skoulios, G. Finaz, Там же, 252, 3467 (1961).
149. A. Douy, R. Mayer, J. Rosso, B. Gallot, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 7, 103 (1969).
150. A. Douy, B. Gallot, Там же, 14, 191 (1971).
151. C. Sadron, B. Gallot, *Makromol. Chem.*, 164, 301 (1973).
152. B. Gallot, *Pure Appl. Chem.*, 38, 1 (1974).
153. T. Inoue, T. Soen, T. Hashimoto, H. Kawai, *J. Polym. Sci., A-2*, 1283 (1969).
154. М. Хоффман, Г. Кампф, Х. Кроммер, Г. Пампус, Многокомпонентные полимерные системы, ред. Р. Ф. Голд, «Химия», М., 1974, стр. 181.
155. L. Marker, *Polym. Prepr.*, 10, 524 (1969).
156. G. A. Harpell, C. E. Wilkes, Там же, 10, 678 (1969).
157. C. Kuo, D. McIntyre, *J. Polym. Sci.*, 13, 1453 (1975).
158. M. Gervais, A. Douy, B. Gallot, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 13, 289 (1971).
159. A. Douy, B. Gallot, *Makromol. Chem.*, 156, 81 (1972).
160. A. Douy, B. Gallot, Там же, 165, 297 (1973).
161. M. Gervais, B. Gallot, Там же, 171, 157 (1973).
162. M. Gervais, B. Gallot, Там же, 174, 193 (1973).
163. A. Takahashi, J. Jamashita, *Polym. Prepr.*, 15, 184 (1974).
164. B. Lotz, A. J. Kovacs, *Kolloid Z.*, 209, 97 (1966).
165. B. Lotz, A. J. Kovacs, J. A. Bassett, A. Keller, Там же, 209, 115 (1966).
166. A. J. Kovacs, J. A. Manson, Там же, 214, 1 (1966).

167. T. Kawai, S. Shiozaki, S. Sonoda, N. Nakagawa, T. Matsumoto, H. Maeda, *Макромол. Chem.*, **128**, 252 (1969).
168. P. K. Seow, J. Gallot, A. Skoulios, Там же, **177**, 177 (1976).
169. P. C. Ashman, C. Booth, *Polym.*, **17**, 105 (1976).
170. M. Kojima, J. H. Magill, *J. Appl. Phys.*, **45**, 4159 (1974).
171. M. Kojima, J. H. Magill, R. L. Merker, *J. Polymer. Sci.*, **A2**, **12**, 317 (1974).
172. Ю. Л. Чичагова, А. А. Ремизова, Б. Е. Мюллер, Н. В. Панова, А. П. Апухтина, *Высокомол. соед.*, **A17**, 2239 (1975).
173. D. J. Meier, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1861 (1967).
174. D. J. Meier, *Polym. Prepr.*, **11**, 400 (1970); **14**, 28 (1973).
175. H. Krömer, M. Hoffmann, G. Kämpf, *Ber. Bunseng Phys. Chem.*, **74**, 859 (1970).
176. R. J. Fedors, *J. Polym. Sci.*, **C26**, 189 (1969).
177. G. Kanig, *Kolloid Z.*, **190**, 1 (1963).
178. M. Matzner, N. Noshay, L. M. Robeson, C. N. Mertlame, A. Barclay, J. E. McGrath, *Appl. Polym. Sympos.*, **22**, 143 (1973).
179. B. M. Biach, K. P. Kambour, A. R. Shultz, *J. Polym. Sci.*, **B12**, 247 (1974).
180. T. Uchida, T. Soen, T. Unoue, H. Kawai, *J. Polym. Sci.*, **A2**, **10**, 101 (1972).
181. A. Keith, Fritzsche, F. P. Price, *Block Polymers*, Plenum Press, N. Y., 1970, p. 249.
182. D. F. Leary, M. C. Williams, *J. Polym. Sci.*, **B8**, 335 (1970); **B11**, 345 (1973).
183. D. F. Leary, M. C. Williams, Там же, **A2**, **12**, 265 (1974).
184. U. Bianchi, E. Pedemonte, A. Turturro, *Polym.*, **11**, 268 (1970).
185. E. Campos-Lopez, D. McIntyre, L. J. Fetters, *Macromol.*, **6**, 415 (1973).
186. J. Bailly, E. Bishop, W. Hendricks, G. Holden, N. Legge, *Rub. Age.*, **98**, 69 (1966).
187. R. Zelinski, C. W. Childers, *Rub. Chem. Techn.*, **41**, 161 (1968).
188. G. Holden, E. T. Bishop, N. R. Legge, *J. Polym. Sci.*, **C26**, 37 (1969).
189. А. Д. Слюкин, Е. Г. Журбин, В. Е. Гуль, *Механ. полимеров*, **3**, 392 (1974).
190. P. T. Hall, G. A. Pope, *Europ. Polym. J.*, **11**, 677 (1975).
191. J. H. Grezlak, J. L. Wilkes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 769 (1975).
192. R. J. Angelo, R. M. Ikeda, M. R. Wallach, *Polym.*, **6**, 141 (1965).
193. А. И. Марей, Е. А. Сидорович, *Механ. полимеров*, **1**, № 5, 55 (1965).
194. H. L. Williams, *Rub. Age*, **100**, № 7, 57 (1968).
195. G. Kraus, C. W. Childers, J. T. Gruvers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 1581 (1967).
196. J. F. Beecher, L. Marker, R. D. Bradford, S. L. Aggarwal, *J. Polym. Sci.*, **C26**, 117 (1969).
197. Н. С. Суркова, Г. Т. Ткаченко, Е. А. Сидорович, Г. М. Толстопятов, А. И. Марей, Е. В. Кувшинский, *Высокомол. соед.*, **A16**, 1241 (1974).
198. S. L. Cooper, A. Tobolsky, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 1837 (1966).
199. S. L. Cooper, A. Tobolsky, Там же, **11**, 1361 (1967).
200. S. Cooper, G. M. Estes, A. V. Tobolsky, *Polym. Prepr.*, **10**, 686 (1969).
201. F. J. T. Fildes, A. V. Tobolsky, *J. Polym. Sci.*, **10**, 151 (1972).
202. A. Rembaum, F. R. Elis, R. C. Morrow, A. V. Tobolsky, Там же, **61**, 155 (1962).
203. M. Narkis, A. V. Tobolsky, *J. Macromol. Sci.*, **B4**, 8, 877 (1970).
204. R. A. Robinson, E. F. T. White, *Polym. Prepr.*, **10**, 663 (1969).
205. N. H. Canter, *J. Polym. Sci.*, **A2**, **6**, 155 (1968).
206. A. Noshay, M. Matzner, G. Karoly, G. Stampa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 619 (1973).
207. M. L. Miller, *Canad. J. Chem.*, **36**, 309 (1958).
208. R. B. Beevers, E. F. T. White, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 1529 (1960).
209. R. B. Beevers, Там же, **58**, 1465 (1962).
210. M. Baer, *J. Polym. Sci.*, **A2**, **5**, 417 (1964).
211. F. S. Fielding-Russel, P. S. Pillai, *Polymer*, **15**, 97 (1974).
212. M. D. Hartley, H. Leverne, H. L. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2431 (1975).
213. T. Miyamoto, K. Kadoma, K. Shiboyama, *J. Polym. Sci.*, **A2**, **8**, 2095 (1970).
214. N. A. Memon, H. L. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 1361 (1973).
215. D. Stefan, H. L. Williams, Там же, **18**, 1279 (1974).
216. S. L. Aggarwal, L. F. Marker, R. A. Livigini, T. F. Dudek in *Block, and Graft-Copolymers*, Syracuse, University Press, Syracuse, N. Y., 1973, p. 157.
217. A. Keller, J. Dlygosz, M. J. Folkes, E. Pedemonte, F. P. Scalisi, F. M. Willmouth *J. de Phys.*, **32**, C5A—295 (1971).
218. E. Fischer, J. F. Henderson, *Rub. Chem. Techn.*, **40**, 1373 (1967).
219. J. F. Henderson, K. H. Grundy, E. Fischer, *J. Polym. Sci.*, **C16**, 602 (1967).
220. E. Fischer, J. F. Henderson, Там же, **C26**, 161 (1969).
221. G. L. Wilkes, M. Fukuda, R. S. Stein, *Polym. Prepr.*, **10**, 2, 694 (1969).
222. G. L. Wilkes, R. S. Stein, *J. Polym. Sci.*, **A2**, **7**, 1529 (1969).
223. G. L. LeGrand, Там же, **B7**, 579 (1969).
224. J. A. Faucher, Там же, **B12**, 2153 (1974).
225. T. Soen, T. Horino, J. Ogawa, K. Kyuma, H. Kawai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 1499 (1966).
226. T. Ono, H. Minamiguchi, T. Soen, H. Kawai, *Kolloid Z.*, **250**, 294 (1972).
227. T. Soen, T. Ono, K. Jamashita, H. Kawai, Там же, **250**, 459 (1972).

228. T. Soen, M. Shinmomura, T. Uchida, H. Kawai, Там же, 252, 933 (1974).
229. M. Shen, D. R. Hansen, J. Polym. Sci., C46, 55 (1974).
230. Дж. Ферри, Вязко-упругие свойства полимеров, «Химия», М., 1964.
231. К. К. Лум, Р. Е. Кохен, Н. У. Чога, Многокомпонентные полимерные системы, «Мир», М., 1975, стр. 206.
232. L. E. Nielsen, Polym. Prepr., 15, 190 (1974).
233. L. Bohn, Rub. Chem. Technol., 41, 495 (1968).
234. B. D. Gesner, J. Appl. Polym. Sci., 11, 2499 (1967).
235. R. J. Crystall, P. E. Erhardt, J. J. O'Malley, in Block Polymers, Plenum Press, N. Y., 1970, p. 195.
236. G. S. Fielding-Russel, Rub. Chem. Technol., 45, 252 (1972).
237. J. J. O'Malley, R. G. Crystall, P. F. Erhardt, Polym. Prepr., 10, 976 (1969).
238. R. J. Crystall, P. F. Erhardt, J. J. O'Malley, Там же, 10, № 2, 804 (1969).
239. R. J. Crystall, P. F. Erhardt, J. J. O'Malley, in Block Polymers, Plenum Press, N. Y., 1970, p. 179.
240. Е. Е. Бостик, Там же, 237.
241. D. M. Brunwip, E. Fischer, J. T. Henderson, C26, 135 (1969).
242. Е. А. Hexaенко, Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский, Коллоид. ж., 38, 992 (1976).
243. T. L. Smith, R. A. Dickie, J. Polym. Sci., C26, 163 (1969).
244. M. Hoffmann, G. Pampus, G. Marwebe, Kautch. Gummi Kunststoffe 22, 722 (1969).
245. E. T. Bishop, S. Davidson, J. Polym. Sci., C26, 59 (1969).
246. M. Morton, J. E. McGrath, P. C. Juliano, Там же, C26, 99 (1969).
247. D. J. Meier, Appl. Polym. Sympos., 24, 67 (1974).
248. G. Kraus, J. T. Gruvers, J. Appl. Polym. Sci., 11, 1581 (1967).
249. D. R. Paul, J. E. St. Lawrehcl, J. H. Troell, Polym. Eng. Sci., 10, 70 (1970).
250. G. Kraus, F. E. Naylor, K. W. Rollman, J. Polym. Sci., A2, 9, 1839 (1971).
251. H. Kubota, J. Appl. Polym. Sci., 19, 2299 (1975).
252. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», М., 1964.
253. T. Kotaka, J. L. White, Institute for Chem. Research, Kyoto, 1972.
254. A. E. Barhabeo, W. S. Creasy, L. M. Robeson, J. Polym. Sci., A2, 13, 1979 (1975).

Институт элементоорганических
соединений АН СССР, Москва