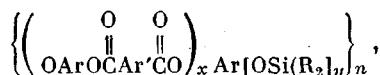


**СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ
ПОЛИАРИЛАТ-ПОЛИСИЛОКСАННЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ**

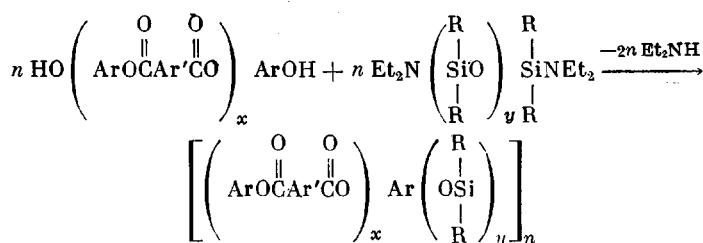
*Долгоплоск С. Б., Милешкевич В. П., Валецкий П. М.,
Коршак В. В., Виноградова С. В., Пачогина Е. Ю.,
Свиридовна Н. Г., Грязнова Г. В., Левин Е. И.,
Широкова Л. Б., Еремина Л. К.*

Как известно, термостойкость полимеров, находящихся в кристаллическом или застеклованном состоянии, в значительной мере определяется температурной областью перехода в вязкотекучее или высокоэластическое состояние, поскольку в твердой фазе развитие цепных процессов деструкции и структурирования заторможено [1].

Исходя из этого, для получения термостойких эластомеров, работоспособных в широком интервале температур, значительный интерес представляет синтез блок-сополимеров типа эластопластов, состоящих из «жестких» высокостекляющихся и эластичных низкостекляющихся термостойких блоков. Следует ожидать, что такой блок-сополимер с микрогетерогенной структурой будет сохранять удовлетворительные механические свойства до температуры размягчения высокостекляющегося блока, а на границе раздела фаз агрегатов блоков обоих типов, вероятно, будет обрываться цепной процесс, протекающий в гибкой части цепи. Свойствами, в значительной степени отвечающими указанным предпосылкам, обладают полученные нами блок-сополимеры, состоящие из жестких полиарилатных и гибких полисилоксановых блоков общей структуры



где Ar и Ar' – ароматические остатки; R – органические заместители; x и y – число мономерных звеньев в жестком и гибком блоках соответственно. Блок-сополимеры синтезировали гетерофункциональной поликонденсацией олигоарилата с концевыми фенольными группами, а олигосилоксана с концевыми аминосилильными группами по следующей схеме:



При использовании олигомеров достаточно высокой молекулярной массы $(5-20) \cdot 10^3$ строгое определение \bar{M}_n и содержания концевых групп олигомеров и, следовательно, надежное обеспечение эквимольности бифункциональных реагентов не представляется достаточно надежным. Однако нами были найдены условия проведения процесса, обеспечивающие настолько высокие скорости взаимодействия, что при постепенном дозировании одного из компонентов, взятого в избытке, могут быть получены блок-сополимеры высокой молекулярной массы ($[\eta]=2-2,5 \text{ д.л./г}$ в хлороформе).

Невзирая на полиблочный характер строения, полиарилат-силоксановые блок-сополимеры обладают четко выраженной микрогетерогенной

структурой, обеспечивающей сохранение высокотемпературных свойств жесткого блока и низкотемпературных — гибкого [2]. Механические свойства блок-сополимеров можно широко варьировать в зависимости от размеров жестких и гибких блоков (табл. 1).

Невулканизированные пленки сохраняют высокие пределы прочности и относительного удлинения в широком интервале температур, что связано с высокой температурой стеклования жесткого блока и фазовой несовместимостью обоих блоков в полиблочной системе. Как и следовало ожидать, наблюдается уменьшение величины остаточной деформации с повышением температуры испытания. Пленки блок-сополимеров после экспозиции на воздухе при 250° в течение 10 суток остаются эластичными,

Таблица 1
Механические свойства полиарилат-силиксановых блок-сополимеров

Размеры блоков		Механические свойства блок-сополимеров при $T, ^\circ\text{C}$ *					
		20			200		
x	y	σ	L	l	σ	L	l
10	20—40	400—300	30—80	20—40	200—150	80—100	10—30
10	80—100	250—150	120—220	30—40	120—100	150—250	5—10
10	180—200	80—120	200—250	10—20	20—40	200—300	2—3
То же после 10 суток старения при 250°		40	120—150	0	—	—	—

* σ — прочность на разрыв, kG/cm^2 ; L — относительное, l — остаточное удлинение, %.

Таблица 2
Изменения значений M_{n_c} в процессе экспозиции
полимеров на воздухе

Температура нагревания, $^\circ\text{C}$	Продолжительность нагревания, часы	\bar{M}_{n_c} блок-сополимера ($x:y=10:200$)	\bar{M}_{n_c} полидиметилси- локсана
250	48	30 000	11 000
	120	5400	1500
280	48	1660	9100
	120	740	1400

в то время как ненаполненные нестабилизированные вулканизаты на основе обычного силиксанового каучука становятся хрупкими после 2 суток старения при 250°. Поскольку в области температур 250—280° основные процессы термических и термоокислительных превращений полисиликсанов и в определенной степени полиарилатов связаны с возникновением межмолекулярных химических связей (структурообразование полимеров) была оценена относительная доля этих процессов путем определения размеров сегментов \bar{M}_{n_c} между поперечными связями (табл. 2) [3].

При 250° для блок-сополимера, содержащего всего ~5 мол. % арилатных звеньев ($x:y=10:200$), количество поперечных связей, возникающих в результате структурирования линейного полимера при экспозиции на воздухе, существенно меньше, чем для полидиметилсиликсанового каучука в аналогичных условиях. Однако уже при 280° (области начала сегментальной подвижности жесткого блока [4]) структурно-механические

изменения выражены резче и, по предварительным данным, обусловлены процессами превращений в жестком блоке.

Следует отметить, что блок-сополимеры, несмотря на наличие связей $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$, достаточно гидролитически стабильны. Заметный гетерогенный гидролиз их наступает при 160° .

Таким образом, полученные полиарилат-полисилоксановые блок-сополимеры представляют собой эластопласти с микрогетерогенной структурой и характеризуются высокими механическими свойствами в широком интервале температур и достаточно высокой термической и термоокисительной устойчивостью.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева
Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
21 II 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Долгоплоск, С. И. Бейлин, И. Н. Маркевич, Высокомолек. соед., A13, 1278, 1971.
2. А. С. Рамш, Е. А. Сидорович, Сб. Физические свойства эластомеров, «Химия», 1975, стр. 120.
3. А. Г. Шварц, Каучук и резина, 1965, № 4, 39.
4. А. А. Аскадский, Физико-химия полиарилатов, «Химия», 1968, стр. 22.

УДК 541.64:532.77

СЕДИМЕНТАЦИЯ И ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИСУЛЬФОНАМИДА

*Прозорова Г. Е., Павлов А. В., Щетинин А. М.,
Новлева М. М., Папков С. П.*

К числу новых волокнообразующих полимеров принадлежит полисульфонамид (ПСА) — полиамид на основе 4,4'-диаминодифенилсульфона и терефталевой кислоты. В основной цепи ПСА паряду с ароматическими циклами, соединенными амидными группами, имеются группы $-\text{SO}_2-$. Такое строение ПСА, приближая его в какой-то мере к ароматическим полиамидам типа поли-*n*-бензамида, поли-*n*-фенилентерефталамида, в то же время должно обуславливать существенные отличия в поведении и свойствах этого полимера. Сведения относительно свойств этого полимера, в частности в разбавленных растворах, немногочисленны [1–3]. Между тем они необходимы при решении ряда важных вопросов научного и прикладного характера. Так, например, при рассмотрении природы термостойкости полимера или волокна полезно располагать прямыми данными о жесткости полимера. Учитывая соображения такого рода, а также самостоятельную значимость вопроса о равновесной жесткости полимеров, особенно такого своеобразного строения, которое отмечено выше для ПСА, мы предприняли исследование вязкостных и седиментационных характеристик разбавленных растворов ПСА с целью равновесной жесткости макромолекул ПСА.

Объектом исследования служил полимер, полученный низкотемпературной поликонденсацией 4, 4'-диаминодифенилсульфона и дихлорангидрида терефталевой кислоты в ДМАА. Полимер выделяли из реакционного раствора водой в виде пленок, которые