

5. C. H. Bamford, J. W. Burley, Polymer, 14, 394, 1973.
6. В. С. Иванов, М. Мамуцак, Ю. В. Медведев, Л. К. Левандо, Высокомолек. соед., 7, 193, 1965.
7. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.

УДК 541.64:536.495

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТОЙКОСТЬ АРИЛАТИСИЛОКСАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

*Меткин И. А., Никифорова Г. Н., Долгоплоск С. Б.,
Милешкевич В. П.*

Термическая стойкость полиарилатполисилоксанового блок-сополимера

струкутуры $(O-Ar-O-C-Ar-C-O)_{n}Ar(OSiR_2)_v$ в инертной атмосфере изучена в работе [1].

В настоящей работе представлены результаты исследования термоокислительной стойкости блок-сополимеров на основе терефталата фенол-фталеина и полидиметилсилоксана. Кривые изменения тепловыделения (ДТА) на воздухе для полиарилатсилоксанов различного состава и соответствующих гомополимеров — полиарилатного (ПА) и полисилоксанового (ПДМС) — представлены на рис. 1, а, из которого следует, что для всех полиарилатсилоксанов пик окисления наблюдается в одной температурной области ($\sim 400^\circ$). Из сравнения с тепловыделением ПДМС и ПА, у которых максимум пиков располагается при $370-460$ и при 590° соответственно, следует, что окисление сополимера протекает при тех же температурах, что и окисление ПДМС. На этом основании тепловыделение при нагревании полиарилатсилоксанов следует отнести за счет окисления силоксанового блока, т. е. метильных обрамляющих групп ПДМС. Косвенным доказательством отнесения наблюдаемого тепловыделения к окислению ПДМС могут служить данные по ДТА для блок-сополимера, содержащего 33 мол. % метилфенилсилоксановых звеньев в силоксановом блоке (рис. 1, б). Для него начало окисления и положение максимума на кривой окисления располагаются при температуре на $\sim 20^\circ$ выше по сравнению с аналогичным по составу блок-сополимером, не содержащим фенильных групп в силоксановом блоке. Подобное смещение температуры начала окисления в более высокотемпературную область наблюдается для полисилоксана при замещении метильных обрамляющих групп на фенильные. Кроме того, из рис. 1 следует, что для всех исследованных блок-сополимеров наблюдается более низкое тепловыделение по сравнению с тепловыделением ПДМС. Это может быть объяснено, с одной стороны, более низкой концентрацией метильных групп в единице объема в случае блок-сополимеров, с другой — присутствием сопряженных бензольных ядер в арилатном блоке, которые могут выступать как антиоксиданты [2].

На рис. 2 приведены кривые потери веса для четырех полиарилатсилоксанов (пунктиром для сравнения приведены кривые ТГА для ПДМС и ПА). Как следует из рис. 1 и 2, начало тепловыделения и потеря в весе для блок-сополимеров лежит в температурном интервале $320-340^\circ$. Для полиарилата начало потерь в весе также совпадает с началом тепловыделения, но отмеченные переходы располагаются при более высокой температуре (440°). Таким образом, потери в весе полиарилатсилоксанов, так же как и их окисление, обусловлены на первом этапе превращениями в силоксановом блоке. Кроме того, на кривых ТГА для всех изученных со-

полимеров замечен перегиб, положение которого соответствует 430–450°, т. е. температуре начала превращений в арилатном блоке. При этом скорость потерь в весе выше указанной температуры тем больше, чем большее весовая доля арилатного блока в сополимере (рис. 2).

Для количественной оценки термодеструкции блок-сополимера при температурах ниже начала интенсивного окисления и потерь в весе ари-

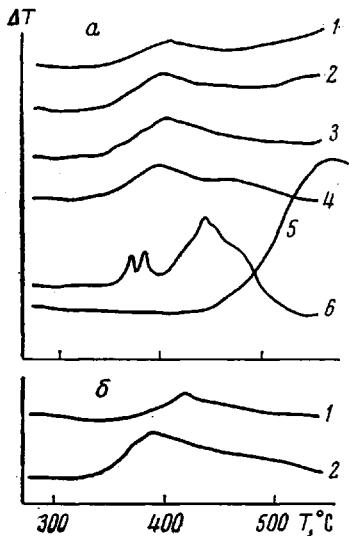


Рис. 1

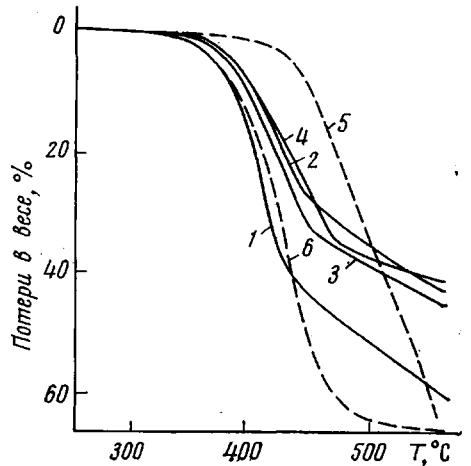


Рис. 2

Рис. 1. Кривые ДТА

a — для полиарилатсилоксанов с соотношением $x:y=10:50$ (1), 10:100 (2), 20:250 (3) и 10:200 (4) и гомополимеров — ПА (5) и ПДМС (6); *b* — влияние фенильной группы на положение максимума кривой окисления для блок-сополимера состава $x:y=10:170$; 1 — 33 мол.% метилфенилсилоксановых звеньев, 2 — диметилсилоксановый блок

Рис. 2. Кривые ТГА для полиарилатсилоксанов различного состава. Пояснение кривых см. рис. 1

латного блока изучена кинетика термодеструкции в среде воздуха для полиарилатсилоксана состава 10:200 при 305, 325, 345, 365 и 385° (даные получены на торзионных весах, время нагревания до 3 час.).

Величина молекулярной массы между спивками M_c для полиарилатсилоксана состава 10:200 и ПДМС, нагретых в среде воздуха

Время нагревания, сутки	M_c при 250°		M_c при 280°	
	блок-сополимера	ПДМС	блок-сополимера	ПДМС
2	30 000	11 150	1650	9120
5	5440	1520	740	1520

Обработка полученных данных показала, что термодеструкция полимера в среде воздуха удовлетворительно описывается уравнением второго порядка. Значения констант скорости деструкции $k \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек}$ при 385, 365, 345 и 325°, рассчитанных по уравнению: $k = x/(A_0 - 2x) A_0 t$ [3], где x — доля превращений, A_0 — исходная концентрация, равны 10,4; 5,2; 1,9 и 0,95 соответственно.

Найденная из значений констант эффективная энергия активации реакции равна $31 \pm 2 \text{ ккал/моль}$. Для ПДМС эффективная энергия актива-

ции термоокислительной деструкции по литературным данным равна 30 ккал/моль [4, 5].

Таким образом, на основании приведенных экспериментальных данных можно отметить, что термоокислительная деструкция полиарилатсилоксанов протекает постадийно; сначала претерпевает деструкцию силоксановый блок, затем арилатный. Однако структурные изменения, не связанные с процессами деструктивного распада полимерной молекулы, проходят на воздухе при несколько более низких температурах, и при этом указанные изменения в основном могут быть отнесены не к силоксановому, а к арилатному блоку.

Из рис. 3 следует, что начало потери растворимости и изменения характеристической вязкости при нагревании блок-сополимера в течение 1 часа происходит при 260–290°, когда потери в весе образца отсутствуют. Изменение характеристической вязкости носит экстремальный характер, причем положение максимума на кривой соответствует началу падения растворимости образца (аналогичный характер изменения вязкости и растворимости наблюдается в инертной среде). На рис. 3 приведены также для сравнения изменения растворимости, характеристической вязкости и потерь в весе для ПДМС. Можно отметить, что характер изменения характеристической вязкости в этом случае иной.

В области температур до 260–270° арилатсилоксановые блок-сополимеры имеют преимущества перед ПДМС по потере растворимости. Выше указанного предела температур скорость падения растворимости у блок-сополимера больше. К аналогичным выводам приводят данные по изменению густоты возникающей в процессе структурирования вулканизационной сетки при различных температурах (таблица).

Кривые ДТА и ТГА снимали на дериватографе системы Паулик (навеска 0,1 г, скорость нагревания 3 град/мин, температурный интервал 20–600°). Потери в весе определяли дополнительно с применением торзионных весов с автоматической записью на образцах весом 0,2 г при постоянной температуре в течение опыта (305, 325, 345, 365, 385°, нагревание в течение 3 час.). Определение изменения растворимости и характеристической вязкости в процессе нагревания блок-сополимеров проводили по методике, описанной ранее [6] (температурный интервал 180–360°).

Определение равновесного набухания образцов нагретых полимеров проводили в хлороформе. Равновесное набухание рассчитывали по формуле

$$O = \frac{\rho_k P_{\text{наб}} - P_{\text{нач}}}{\rho_p P_{\text{нач}}} \cdot 100,$$

где ρ_k и ρ_p – плотности полиарилатсилоксана и хлороформа; $P_{\text{наб}}$ и $P_{\text{нач}}$ – вес исходного и набухшего образцов. По формуле Флори – Генера по величине равновесного набухания

$$\ln(1+Q)^{-1} - (1+Q)^{-1} - (Q+1)^{-2} - \frac{\rho_k V_p}{M_c} (1+Q)^{-\frac{1}{2}} - 0,5(1+Q)^{-1} = 0$$

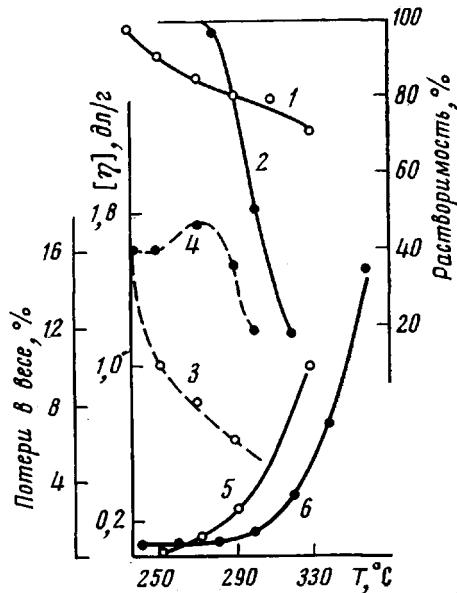


Рис. 3. Изменение растворимости (1, 2), характеристической вязкости (3, 4) и потерь в весе (5, 6) блок-сополимера состава $x : y = 10 : 200$ в среде воздуха при различных температурах; 1, 3, 5 – ПДМС; 2, 4, 6 – блок-сополимер

(Q – равновесное набухание, δ_k – плотность полиарилатсилоксана, V_p – мольный объем растворителя, M_c – средняя молекулярная масса сегмента между спивками) находили величину сегмента между спивками [7]. В работе использовали константы Хаггинса для полиарилатсилоксана равные 0,4, для ПДМС – 0,47.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
15 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Меткин, С. Б. Долгоплоск, В. П. Милешкевич, К. В. Нельсон, Г. Н. Никифорова, В. И. Неманов, Высокомолек. соед., Б19, 340, 1977.
2. Старение и стабилизация полимеров, под ред. А. С. Кузьминского, «Химия», 1966, стр. 129.
3. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1962, стр. 170.
4. Т. Н. Балыкова, В. В. Родз, Успехи химии, 38, 662, 1969.
5. T. H. Thomas, T. C. Kendrick, J. Polymer Sci., 7, A-2, 537, 1969.
6. И. А. Меткин, К. Б. Пиогровский, Ж. прикл. химии, 8, 1749, 1973.
7. А. Г. Шварц. Каучук и резина, 1965, № 4, 39.

УДК 541.64:536.495

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ ПОЛИАРИЛАТСИЛОКСАНОВОГО БЛОК-СОПОЛИМЕРА

*Меткин И. А., Долгоплоск С. Б., Милешкевич В. П.,
Нельсон К. В., Никифорова Г. Н., Неманов В. И.*

Арилатсилоксановые блок-сополимеры структуры $(-\text{O}-\text{Ar}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{Ar}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{Ar}-\text{O}-\text{SiR}_2)_n$, представляют собой новый тип материалов, в которых в силу высокой степени сегрегации фаз обеспечивается сохранение высокотемпературных свойств жесткого арилатного блока и низкотемпературного силоксанового гибкого [1, 2]. Физико-механические свойства не-вулканизованных ненаполненных материалов на основе таких полимеров широко варьируются в зависимости от соотношения длин блоков различной природы (прочность на разрыв 400–50 кГ/см², относительное удлинение 30–300%). В настоящем сообщении приводятся результаты исследования термической стойкости арилатсилоксановых блок-сополимеров на основе терефталата фенолфталеина в инертной среде в области температур 250–400°. Изменение растворимости, характеристической вязкости и потери в весе для трех образцов полиарилатсилоксанов различного состава при нагревании в течение 1 часа и различных температурах приведены на рис. 1.

Можно отметить, что для выбранных блок-сополимеров, отличающихся длиной блоков, не наблюдается существенного различия в изменении контролируемых параметров. Из рис. 1 также следует, что нагревание полимеров при температурах ниже 300–330° практически не приводит к изменению свойств образцов; потери в весе и изменение характеристической вязкости незначительные, растворимость сохраняется. Выше 330° характеристическая вязкость растет, достигает максимума и затем падает. Одновременно с началом падения характеристической вязкости растворимой части начинает падать растворимость полиарилатсилоксанов.