

Амид перфтор-2,5,8,11-тетраметил-3,6,9,12-тетраоксапентадекановой кислоты (III), т. кип.  $27^{\circ}/0,01$  тор. Найдено, %: С 21,85; Н 0,21; N 1,69; F 66,58.  $C_{15}H_2NO_5F_{29}$ . Вычислено, %: С 21,77; Н 0,24; N 1,67; F 66,63.

Строение и чистота соединений I – III подтверждены данными УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Термогравиметрический анализ выполняли на электронных термовесах «Сетарам» (Франция) в атмосфере гелия. Скорость нагревания 6 град/мин. Навеска образца 20 мг. ИК-спектры регистрировали на спектрометре UR-10. В качестве растворителя использовали очищенный перфторгексан.

Институт органической химии  
АН СССР им. Н. Д. Зелинского

Поступила в редакцию  
17 III 1978

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Пономаренко, В. Н. Шелгаев, А. Г. Кечина, А. А. Ярош, С. П. Круковский, Высокомолек. соед., A16, 553, 1974.
2. L. A. Wall, S. Straus, J. Res. Nat. Bur. Standards, 65A, 227, 1961.
3. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A9, 1081, 1967.
4. E. Dorfman, W. E. Emerson, L. K. R. Carr, C. T. Bean, Rubber Chem. and Technol., 39, 1175, 1966.
5. H. C. Brown, P. D. Shuman, J. Organ. Chem., 28, 1122, 1963.

УДК 541.64:547.1'128:539.2

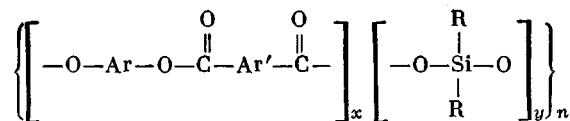
## ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ХАРАКТЕР ГЕТЕРОФАЗНОЙ СТРУКТУРЫ АРИЛАТСИЛОКСАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Рамш А. С., Сидорович Е. А., Грязнова Г. В.,  
Кувшинский Е. В.

Арилатсилоxановые блок-сополимеры представляют собой типичные сегрегированные системы [1, 2], свойства которых определяются полнотой их фазового разделения и характером надмолекулярных структур.

Так как эти полимеры перерабатывают только выпариванием из растворов, можно ожидать, что характер образующихся сегрегационных структур монолитов в первую очередь будет определяться природой растворителя, из которого отливают пленки.

Ранее было изучено влияние добавки селективного растворителя гибкого блока (гексана) к исходному раствору блок-сополимера в хорошем в термодинамическом отношении растворителе (хлороформе) на реологические свойства растворов и прочностные свойства отлитых из них пленок [3, 4]. В настоящей работе исследованы деформационные, динамические механические и фотоупругие свойства арилатсилоxановых блок-сополимеров структуры  $(AB)_n$ .



с  $n=6-8$  и состава  $x/y=10/60$  (сополимер I), 10/80 (II) и 10/100 (III).

Гексан добавляли к растворам блок-сополимеров в хлороформе. Содержание гексана в смеси доходило до 40 об.%; при дальнейшем увеличении количества гексана происходило высаждение полимера.

Ранее было показано [1, 2], что при получении пленок из раствора в хлороформе для сополимеров I и III непрерывной фазой (матрицей) являются соответственно арилатная и силоксановая фазы, а у сополимера II происходит инверсия фаз.

Мы ожидали, что добавка гексана к раствору блок-сополимера в хлороформе наиболее сильно скажется на свойствах сополимера II как наиболее структурно-неустойчивого.

Действительно, сравнение диаграмм растяжения (рис. 1) показало, что с увеличением количества добавляемого в раствор гексана происходит

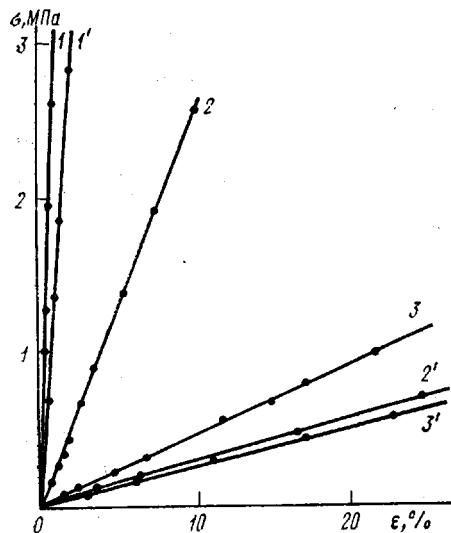


Рис. 1

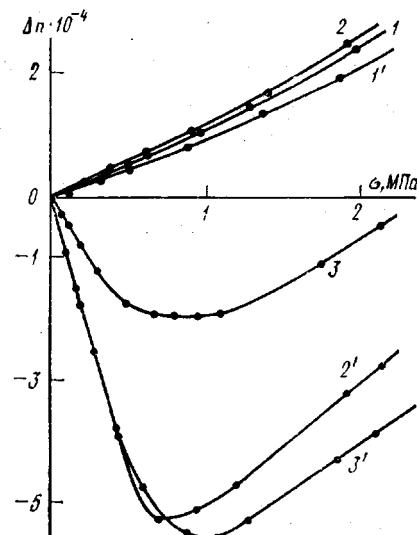


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость механического напряжения от деформации арилатсилоксановых блок-сополимеров. Здесь и на рис. 2, 3: 1, 1' — I, 2, 2' — II, 3, 3' — III. 1—3 — Сополимеры выделены из раствора в хлороформе, 1'—3' — из раствора в хлороформе с добавкой 40 об.-% гексана

Рис. 3. Зависимость двулучепреломления от механического напряжения

падение механического модуля упругости у всех сополимеров, но наиболее резко — у II.

На рис. 2 приведены температурные зависимости динамического модуля  $E$  и тангенса угла механических потерь  $\tan \delta$  образцов, полученных из хлороформа и с добавкой гексана, высаживающей полимер из раствора. Добавка гексана сильно сказывается на области  $\alpha$ -релаксации силоксанового блока, приводя к повышению температуры  $\alpha$ -перехода, падению динамического модуля в температурной области аморфного состояния силоксанового блока и изменению величины  $\tan \delta_{\max}$ . Это указывает на обогащение силоксановой фазы арилатными блоками. Как и в случае статических измерений, наиболее резкие изменения наблюдаются у сополимера II.

Изменение сегрегационной структуры находит свое отражение в фотографических свойствах [5]. Действительно, зависимость двулучепреломления  $\Delta n$  от величины растягивающего напряжения  $\sigma$  показывает, что в случае сополимера II (рис. 3) у пленок, полученных с добавлением гексана, происходит аномальное изменение знака двулучепреломления и глубины минимума  $\Delta n$ .

Ранее нами было установлено [1, 2] аналогичное изменение двулучепреломления пленок блок-сополимера разного состава, полученных из

раствора в хлороформе, что было связано с образованием непрерывной силоксановой матрицы.

При добавлении гексана у блок-сополимера III, как видно из рис. 3, матрицей всегда служит силоксановая фаза; у сополимера I — арилатная; очевидно, в случае II добавка гексана позволяет перейти от арилатной матрицы к силоксановой.

Аномалии двулучепреломления у сополимеров II и III мы объясняем образованием в пленках силоксановых доменов промежуточной дефектной структуры, содержащих значительное количество арилатных блоков.

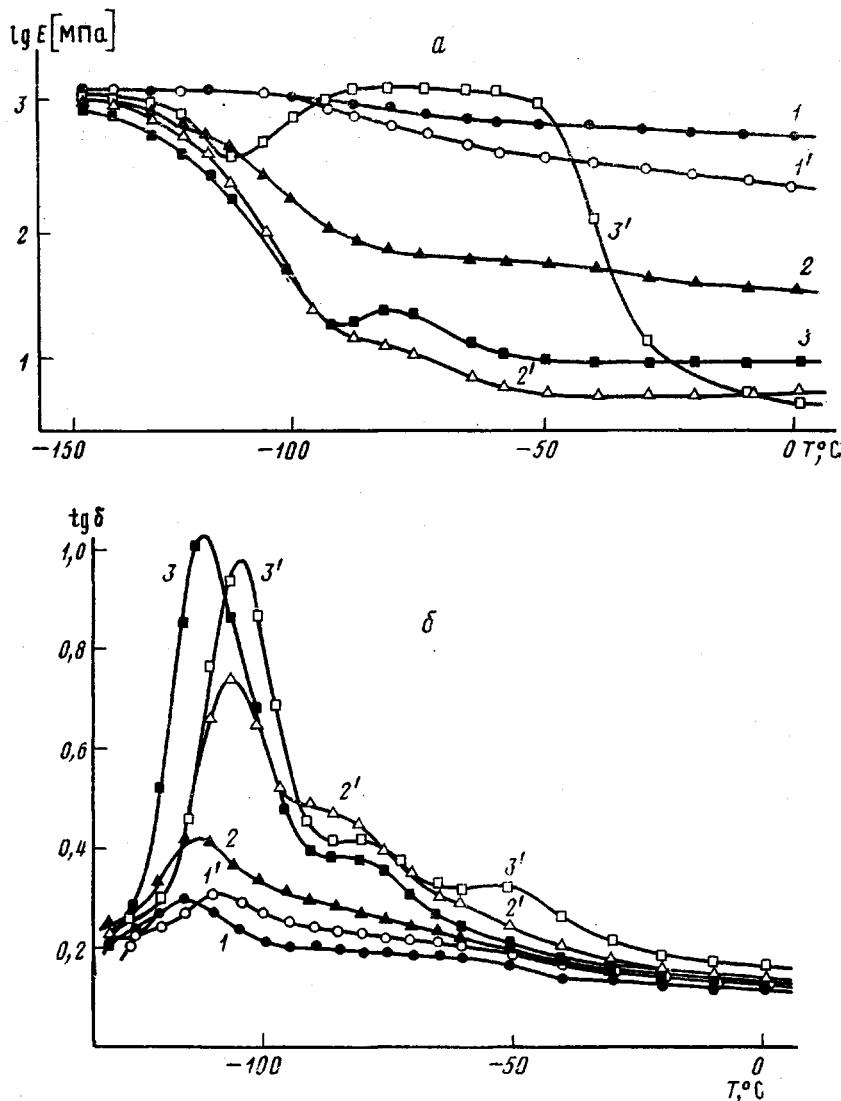


Рис. 2. Температурная зависимость динамического модуля (а) и тангенса угла механических потерь (б)

Соответственно этому уменьшается объемное содержание чисто арилатной фазы. Поэтому добавка гексана на всех составах приводит к уменьшению динамического модуля и сдвигу температурного положения  $\alpha$ -перехода силоксанового блока.

Таким образом, введение селективного растворителя силоксанового блока изменяет характер сегрегационных процессов в сторону ускорения агрегации арилатных блоков и частичного ухудшения фазового разделения.

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

Поступила в редакцию  
20 III 1978

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Рамш, Е. А. Сидорович, В. В. Коршак, С. Б. Долгоплоск, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, А. И. Марей, Докл. АН СССР, 221, 361, 1975.
2. А. С. Рамш, Е. А. Сидорович, В кн. Физические свойства эластомеров, «Химия», 1975, стр. 120.
3. Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский, Успехи химии, 46, 1871, 1977.
4. Е. А. Нехаенко, Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 38, 992, 1976.
5. R. S. Stein, Rubber Chem. and Technol., 49, 458, 1976.

УДК 541.64:536

## ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ДИФЕНИЛМЕТАНА

Сазанов Ю. Н., Щербакова Л. М., Маричева Т. А.,  
Гусинская В. А., Федорова Г. Н.

Поиски путей получения термостойких растворимых полииimidов привели к использованию некоторых производных дифенилметана, на основе которых синтезирован ряд полимеров с имидными циклами в цепи [1, 2]. Полученные на основе этих полииimidов пленки обладают хорошими механическими характеристиками и растворимы в ряде органических растворителей. Представляло интерес сравнить термоокислительную стабильность ряда полииimidных образцов в зависимости от химического строения исходных диаминов и диангидридов и изучить влияние введения в цепь полииимида производных дифенилметана.

В качестве объектов исследования выбран ряд полииimidов, полииамидоимидов и полиефириимидов в виде пленок, синтезированных по методам, описанным в работах [1–3].

Сравнение термоокислительной стабильности проводили на дериватографе в токе воздуха ( $50 \text{ см}^3/\text{мин}$ ) со скоростью нагревания  $4,5 \text{ град}/\text{мин}$ , навеска образца  $50 \text{ мг}$ , тигель платиновый, инертное вещество  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

В таблице приведены основные температурные и весовые характеристики исследованных образцов, а на рисунке – примеры кривых термогравиметрии и ДТА, иллюстрирующих влияние химического строения полииимида на картину термоокислительной деструкции.

При рассмотрении данных таблицы видно, что температурные характеристики исследованных образцов в ряде случаев довольно близки и сопоставимы с таковыми для ряда описанных ранее полииimidов [4, 5], что с учетом растворимости исследованных полимеров дает возможность расширить их область применения. Однако можно проследить определенные зависимости между термостабильностью исследованных образцов и химическим строением производных дифенилметана, вводимых в макромолекулу полииимида.