

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXI

М г

1979

УДК 541.64 : 539.3.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИ-(АРИЛАТ-АРИЛЕНСУЛЬФОНОКСИДНЫХ) БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

*Сторожук И. П., Широкова Л. Б., Валецкий П. М.,  
Роговина Л. З., Никифорова Г. Г., Виноградова С. В.,  
Коршак В. В., Слонимский Г. Л.*

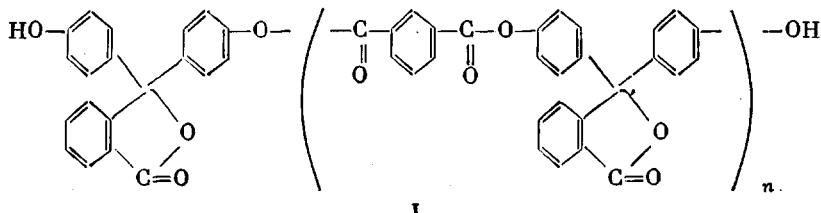
В широком интервале составов исследованы свойства поли-(арилат-ариленсульфоноксидных) блок-сополимеров, полученных акцепторно-катализитической и высокотемпературной в растворе поликонденсацией. Поли-(арилат-ариленсульфоноксиды) представляют собой однофазные системы с одной температурой стеклования, зависящей от состава. Однако обнаруженное аномальное понижение вязкости расплавов и концентрированных растворов блок-сополимеров в области 10–15%-ного содержания ариленсульфоноксидных блоков позволяют предполагать, что частичное фазовое разделение все же происходит в случае, если оно кинетически облегчено в растворе или при повышенных температурах.

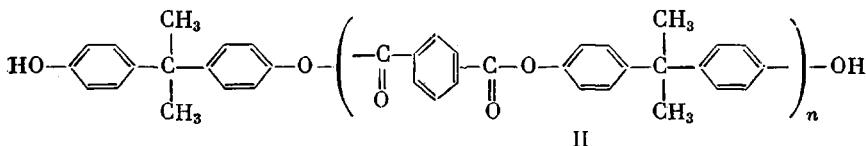
Большинство работ по синтезу и исследованию блок-сополимеров посвящено таким системам, в которых составляющие их блоки принципиально отличаются друг от друга по химическому строению и физическим свойствам, что приводит к гетерогенной структуре. Из известных блок-сополимеров поликонденсационного типа наиболее совершенной гетерогенной структурой обладают поли-(арилат-диметилсилоксановые) блок-сополимеры [1].

Значительно меньше внимания уделяли до сих пор блок-сополимерам на основе достаточно близких по химическому строению и свойствам гомополимеров. Изучение таких блок-сополимеров представляет интерес с теоретической точки зрения, например для выяснения вопроса о том, каково их фазовое состояние и структура, не будут ли такие блок-сополимеры при отсутствии микрофазового расслоения по свойствам близки к статистическим сополимерам, не появятся ли у них новые своеобразные свойства и т. д.?

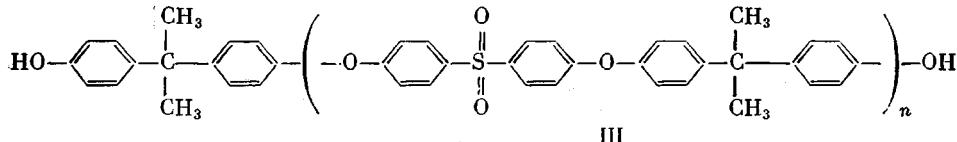
В связи с этим настоящая работа была посвящена исследованию блок-сополимеров на основе двух типов линейных полигетероариленов термопластичного типа: ароматических сложных полиэфиров — полиарилатов — и ароматических простых полиэфиров — полиариленсульфоноксидов.

Были выбраны два представителя полиарилатов: полимер I на основе изофталевой кислоты и фенолфталеина ( $T_c=275^\circ$ ) и сополимер II на основе изо- и терефталевой кислот (50 : 50 мол. %) и дифенилолпропана ( $T_c=205^\circ$ ).



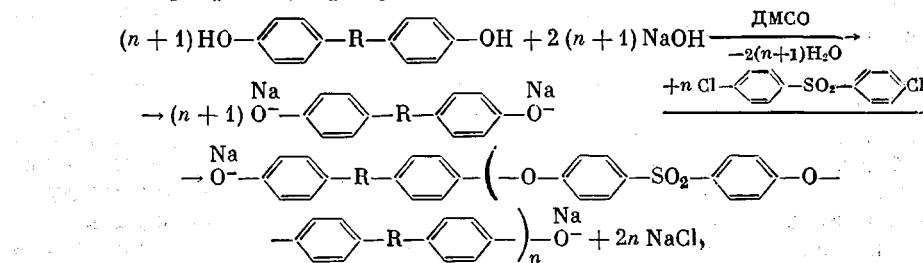


Полиариленсульфоноксид III представлял собой полимер на основе дифенилолпропана и 4,4'-дихлордифенилсульфона ( $T_c = 190^\circ\text{C}$ )



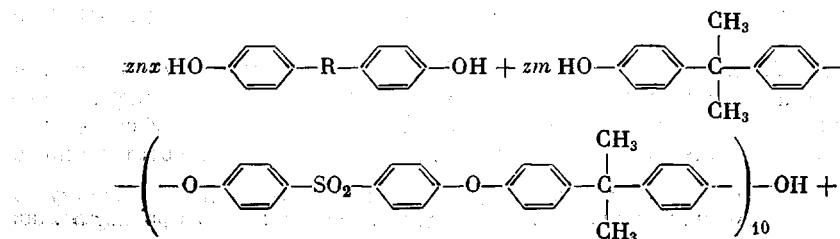
Указанные блок-сополимеры можно получить несколькими путями, например взаимодействием отдельно полученных макродихлорангидрида на основе олигоарилата требуемой молекулярной массы и олигоариленсульфоноксида с концевыми гидроксильными группами. Очевидно, этот способ можно реализовать лишь методом акцепторно-катализической поликонденсации. Можно также получить олигомеры обоих типов заданной молекулярной массы с концевыми гидроксильными группами и осуществить их превращение в блок-сополимеры взаимодействием с дихлорангидридом дикарбоновой кислоты — удлинителем цепи. Существует также возможность введения одного из заранее полученных олигомеров, в данном случае олигоариленсульфоноксида (OACO), в виде макробисфенола в реакционную смесь, содержащую низкомолекулярный бисфенол и дихлорангидрид дикарбоновой кислоты. При этом происходит образование блоков олигоарилата неопределенной молекулярной массы, химически связанных с блоками олигоариленсульфоноксида заданной молекулярной массы, а также удлинение блоков OACO через дихлорангидрид дикарбоновой кислоты, т. е. образуются блок-сополимеры значительно менее упорядоченного строения. Последние два способа получения поли-(арилат-ариленсульфоноксидных) блок-сополимеров можно осуществлять акцепторно-катализической, эмульсионной и высокотемпературной поликонденсацией. Вероятно, в зависимости от способа получения и метода проведения самого процесса поликонденсации поли-(арилат-ариленсульфоноксиды) при одинаковом брутто-химическом составе будут обладать различной композиционной неоднородностью, что может найти свое выражение в различии их свойств.

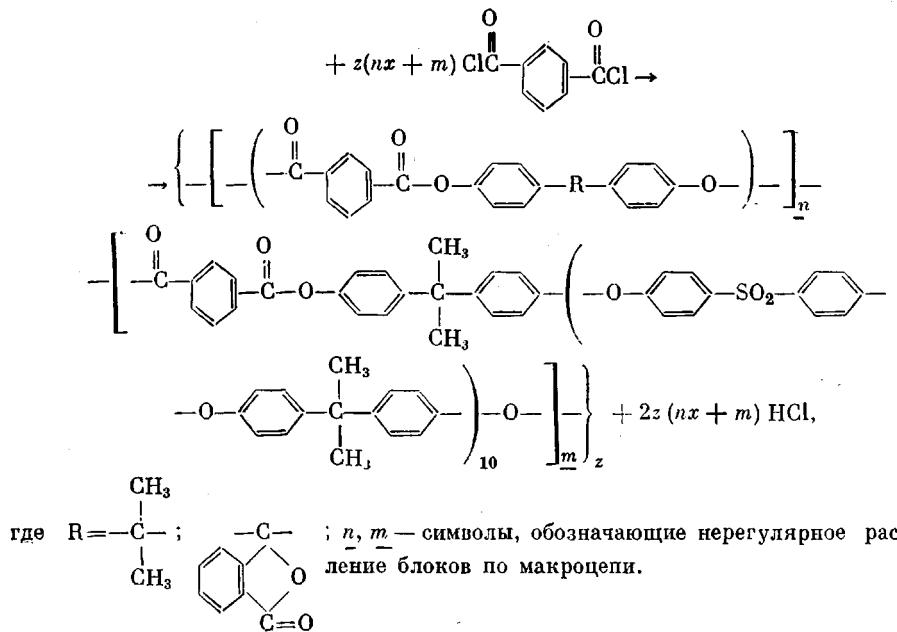
В настоящей работе исследованы свойства блок-сополимеров, полученных по третьему, наиболее простому способу. Олигоариленсульфоноксид с концевыми гидроксильными группами был синтезирован по известной реакции пуклеофильного замещения с учетом необходимости введения в реакцию гидроокиси щелочного металла, исходя из стехиометрического расчета на весь используемый в избытке бисфенол, а не 4,4'-дихлордифенилсульфон [2]:



где  $n \approx 10$ .

Синтез поли-(арилат-ариленсульфоноксидных) блок-сополимеров был осуществлен как акцепторно-катализической, низкотемпературной, так и высокотемпературной поликонденсацией:





Акцепторно-катализитическую поликонденсацию проводили в дихлорэтане при 25° с использованием в качестве акцептора-катализатора триэтиламин; высокотемпературную — в соволе при 220°. Соответствие состава блок-сополимеров с различным весовым содержанием (от 3 до 90%) ОАСО-блока в цепи заданному подтверждено результатами элементного анализа.

Были исследованы термомеханические свойства, плотность и механические свойства (кривые растяжения) пленок блок-сополимеров, а также реологические свойства концентрированных растворов и расплавов. Пленки готовили поливом на целлофановую подложку 5%-ного раствора блок-сополимера в хлороформе и тетрахлорэтане, толщина пленок составляла от 40 до 130 мкм. Плотность образцов в виде пленки определяли погружением ее в смесь толуола и  $\text{CCl}_4$  и подбором такого состава смеси, плотность которого соответствует плотности пленки (пленка плавает). Вязкость концентрированных растворов блок-сополимеров в тетрахлорэтане измеряли на ротационном вискозиметре «Реостест» с гидравлическим затвором в рабочем узле в режиме постоянной скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  в интервале ее значений  $10^{-1}$ — $10^3$  сек $^{-1}$  при комнатной температуре, а вязкость расплавов — на капиллярном вискозиметре МВ-2 [3] в режиме постоянного напряжения сдвига, составляющего  $\sim 10^6$  дин/см $^2$  при температуре 270—300°, а также на капиллярном вискозиметре с переменной нагрузкой [4].\*

Термомеханические исследования показали, что вне зависимости от способа получения блок-сополимеров все области составов характеризуются одной температурой стеклования (размягчения), которая, как видно из рис. 1, монотонно уменьшается от значения  $T_c$  соответствующего полиарилата до  $T_c$  полиариленсульфоноксида. Наличие одной температуры стеклования в исследуемых образцах свидетельствует об однофазном состоянии этих систем, т. е. об отсутствии типичного для блок-сополимеров микрофазового расслоения. Однофазное состояние наблюдалось ранее и в блок-сополимерах стирола с  $\alpha$ -метилстиролом [5] и метилметакрилата с акрилонитрилом [6] и, по-видимому, является характерным для блок-сополимеров, оба компонента которых с момента образования последних находятся в стеклообразном состоянии, что обусловливает малую их подвижность.

Плотность блок-сополимеров, как видно из рис. 2, также уменьшается с возрастанием содержания ОАСО-блока, причем особенно заметно в области малого содержания (до 10%) этого блока. В случае блок-сополимера, блоки которого имели строение II и III (плотности соответствующего

\* Авторы приносят свою благодарность Г. В. Виноградову и Л. Б. Соколову за предоставленную возможность провести измерения на имеющихся в их распоряжении приборах.

полиарилата и полиариленсульфоноксидов близки), плотность в области таких составов даже несколько ниже, чем у гомополимеров.

Результаты исследования механических свойств пленок блок-сополимеров при растяжении приведены на рис. 3 и 4. Из рис. 3 видно, что введение даже небольшого количества ОАСО-блока (начиная с 3%) приводит к изменению характера деформируемости блок-сополимеров по сравнению с гомополиарилатом. Оно состоит в возникновении в образце шейки, являющейся проявлением вынужденно-эластической деформации,

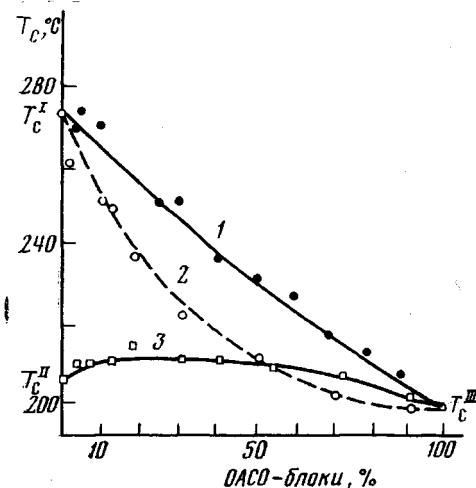


Рис. 1

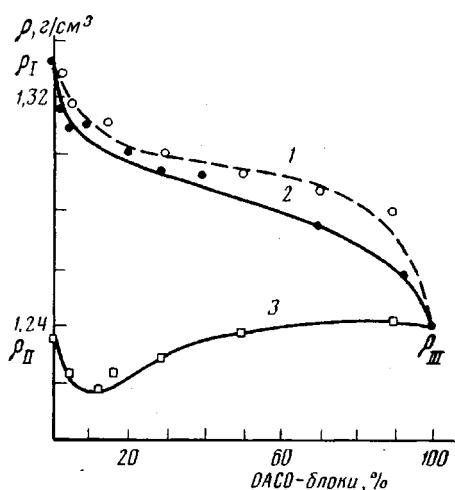


Рис. 2

Рис. 1. Температуры стеклования блок-сополимеров, полученных низкотемпературной (1, 3) и высокотемпературной (2) поликонденсацией на основе полиарилатов I (1, 2) и II (3)

Рис. 2. Плотности  $\rho$  пленок блок-сополимеров, полученных высокотемпературной (1) и низкотемпературной (2, 3) поликонденсацией на основе полиарилатов I (1, 2) и II (3)

присущей полиариленсульфоноксиду и отсутствующей у полиарилата, для которого характерно хрупкое разрушение. Однако наличие в блок-сополимере полиарилата приводит к тому, что предел вынужденной эластичности  $\sigma_{\text{в}}$ , соответствующий возникновению шейки в пленке, в блок-сополимерах всех составов выше, чем в чистом полиариленсульфоноксиде. Возникновение в блок-сополимере вынужденной высокоэластичности является причиной повышения его деформируемости. Однако высокая хрупкость полиарилатного компонента приводит к тому, что в исследованных пленках не реализуется ориентационный участок кривой растяжения. Это указывает на то, что предел вынужденной высокоэластичности больше, чем предел прочности. Такой характер растяжения образцов становится все более выраженным при повышении температуры и свидетельствует об увеличении хрупкости, что наблюдалось и раньше для ряда жесткоцепных полимеров.

Характер изменения механических свойств в зависимости от состава блок-сополимеров, приведенный на рис. 4, в целом одинаков для образцов, полученных различными способами поликонденсации и с различными по химическому строению полиарилатами. При увеличении содержания ОАСО-блока как деформируемость, так и прочность, и модуль упругости пленок проходят через максимум, который соответствует примерно 10%-ному содержанию ОАСО-блока. Предел вынужденной эластичности достигает своего максимального значения только при 50%-ном содержании ОАСО-блока; этот же состав соответствует и наименьшей деформации блок-сополимеров. Эффект одновременного возрастания модуля упругости, проч-

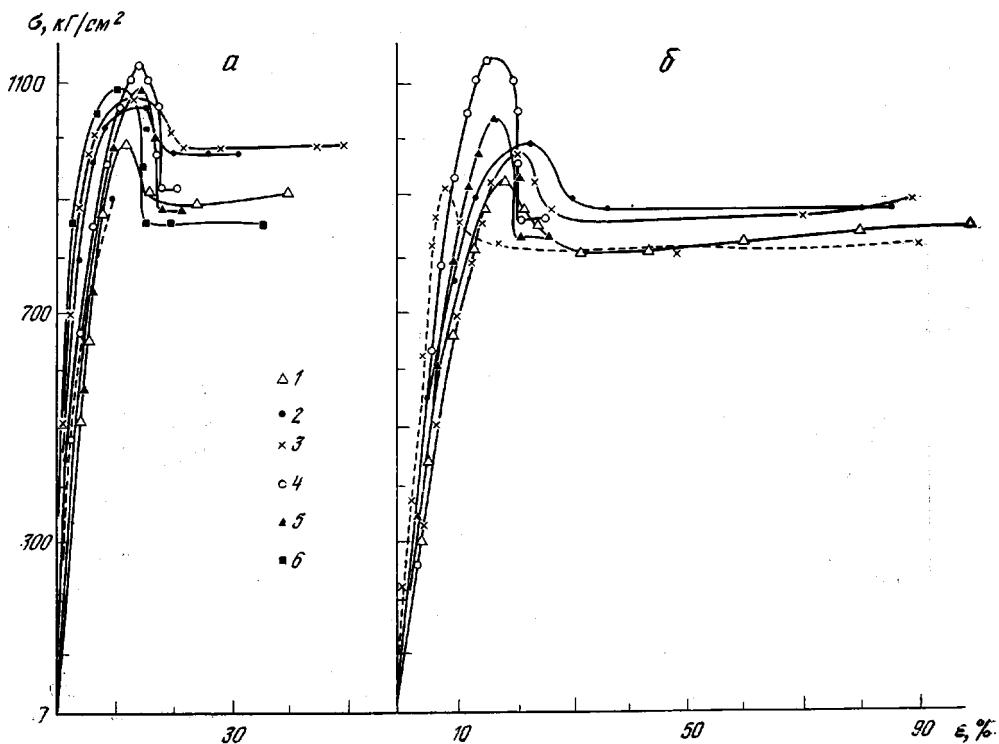


Рис. 3. Кривые растяжения пленок блок-сополимеров, полученных высокотемпературной (а) и низкотемпературной (б) поликонденсацией, при содержании в блок-сополимере ОАСО-блока:

1 — 3%, 2 — 10%, 3 — 20%, 4 — 50%, 5 — 70%, 6 — 90%. Пунктир: а — полиарилат, б — полиариленсульфоноксид

ности и деформируемости при введении в полиарилат другого полимера формально напоминает явление, которое в литературе ряд авторов называют «эффектом антипластификации» [7]. Следует отметить, что приведенные выше данные получены на образцах, подвергнутых прогреванию в вакууме при 150° в течение 3–5 час. Это оказалось необходимым для удаления остаточного растворителя, поскольку образцы, которые высушивали обычным путем при 80–100° в вакууме в течение 2–3 час., имели значения прочности и предела вынужденной эластичности приблизительно на 300 кГ/см<sup>2</sup> меньше и значительно большую деформируемость. Столь большое влияние остаточного растворителя на механические свойства пленок и необходимость длительного отжига их в жестких условиях важно учитывать во всех исследованиях пленок, полученных из растворов.

Отмеченное влияние введения в состав блок-сополимеров уже небольшого количества блоков близкого по природе и свойствам полимера особенно ярко проявляется в реологических свойствах концентрированных растворов и расплавов исследованных блок-сополимеров. Как видно из рис. 5 и 6, зависимости эффективной вязкости растворов и расплавов блок-сополимеров от состава имеют сложный характер. Отметим, что течение растворов блок-сополимеров всех составов вплоть до 50%-ной концентрации имеет ньютоновский характер. Особенно важным и общим для всех образцов является резкое понижение вязкости по сравнению с полиарилатом при весьма незначительном содержании ОАСО-блока, достигающей минимального значения при 10%-ном его содержании. Это уменьшение вязкости составляет почти порядок в 22%-ном растворе и увеличивается до 1,5 порядков в 45%-ном растворе, а в расплаве достигает 3–4 порядков, приближаясь к значению вязкости расплава полиариленсульфонокси-

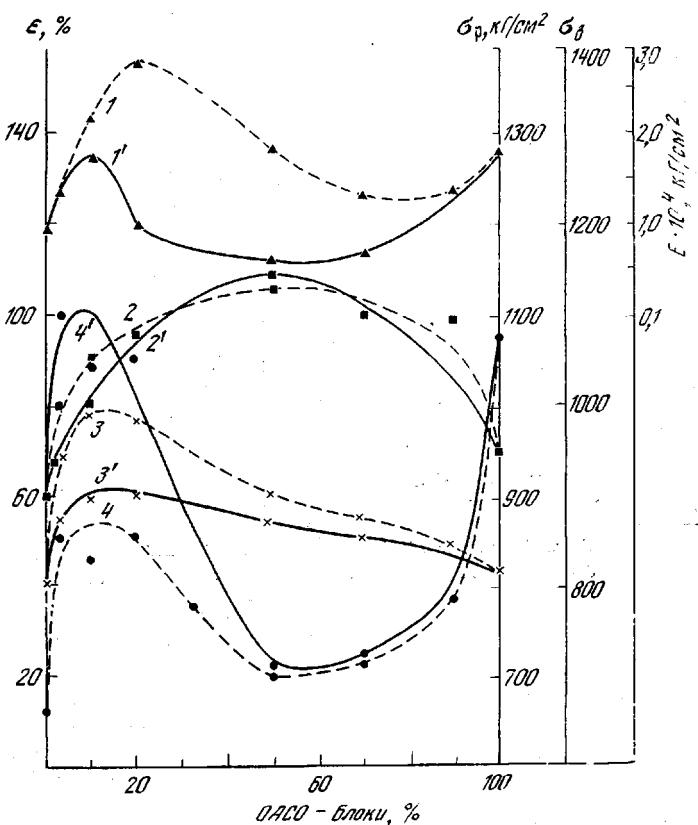


Рис. 4. Механические свойства пленок блок-сополимеров, полученных высокотемпературной (пунктир) и низкотемпературной (сплошные линии) поликонденсацией на основе полиарилата I:

1, 1' — модули упругости  $E$ ; 2, 2' — предел вынужденной эластичности  $\sigma_y$ ; 3, 3' — прочность  $\sigma_p$ ; 4, 4' — разрывная деформация  $\epsilon$

да, являющегося значительно менее вязким полимером (рис. 5, б). При этом молекулярные массы исследованных образцов, как видно из рис. 5, а, близки, а в ряде случаев даже выше, чем у исходного полиарилата, что позволяет исключить влияние этого фактора и считать наблюдаемое нами явление специфичным для исследуемых блок-сополимеров. Действительно, из рис. 5, а видно, что для смесей тех же компонентов (взятых в виде соответствующих гомополимеров) в концентрированном растворе вязкость уменьшается монотонно с возрастанием содержания полиариленсульфоноксида, а в расплаве (рис. 6) наблюдается минимум при 10%-ном содержании последнего, но значительно менее выраженный, чем в блок-сополимере. Что касается других максимумов и минимумов вязкости при дальнейшем увеличении содержания ОАСО-блоков в блок-сополимерах, приведенных на рис. 5, а и 6, то более подробное исследование зависимости вязкости 22%-ных растворов блок-сополимеров от молекулярной массы\* показало, что при одинаковой молекулярной массе вязкость образцов различного состава примерно одинакова, а минимумы и максимумы связаны со значительным различием молекулярных масс блок-сополимеров одного и того же состава. На этом основании можно предположить, что экстремальная зависимость вязкости расплава от состава блок-сополимеров, полученных акцепторно-катализитической поликонденсацией и

\* Молекулярные массы были измерены методом светорассеяния в растворе ТГФ. М. А. Пономаревой, за что авторы приносят ей благодарность.

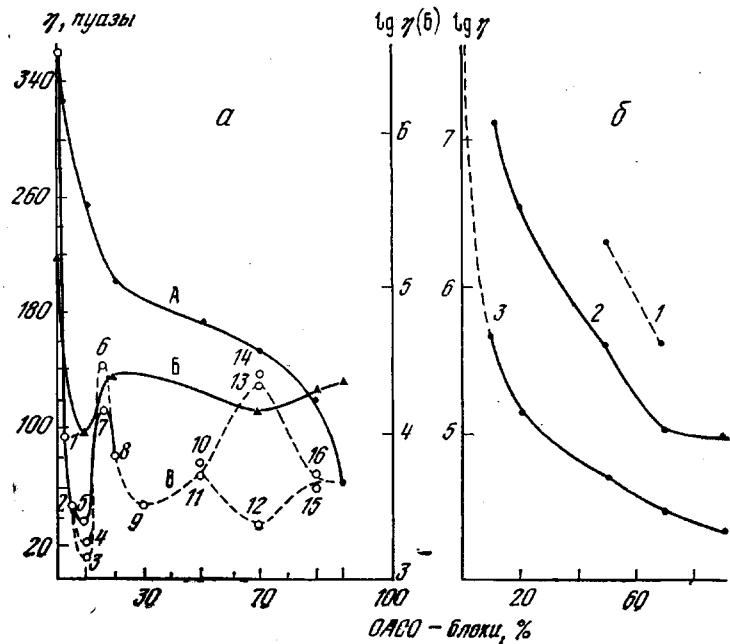


Рис. 5. Эффективная вязкость растворов (а) и расплавов (б) блок-сополимеров, полученных высокотемпературной поликонденсацией на основе полиарилата I:

а — 22%-ные растворы смесей (А), 45%-ные растворы блок-сополимеров (В) и 22%-ные растворы блок-сополимеров (С); молекулярные массы образцов, соответствующих каждой точке на кривой, составляют: 1 — 33 000, 2 — 36 000, 3 — 16 000, 4 — 33 000, 5 — 44 000, 6 — 50 000, 7 — 44 000, 8 — 50 000, 9 — 48 000, 10 — 77 000, 11 — 90 000, 12 — 38 000, 13 — 80 000, 14 — 100 000, 15 — 81 000, 16 — 82 000; б: 1 — 250, 2 — 270, 3 — 300°

приведенная для образцов на основе полиарилата I на рис. 6, и аналогичная ей зависимость для образцов на основе полиарилата II также в значительной степени связана с различием молекулярных масс блок-сополимеров различного состава.

Образцы, содержащие до 10% ОАСО-блока, имеют еще одну особенность, состоящую в том, что растворы их любой концентрации и полученные из этих растворов пленки являются мутными в отличие от более обогащенных ОАСО блок-сополимеров, являющихся совершенно прозрачными. Отмеченное может быть результатом микрофазового расслоения блок-сополимеров в этой области составов, хотя это и противоречит термомеханическим данным. Приведенные результаты, а также литературные данные, указывающие на заметное (однако значительно меньшее по масштабу, чем в нашем случае) падение вязкости наполненных полимеров при определенном размере частиц наполнителя [8, 9], а также смесей полимеров в момент их фазового расслоения [10, 11, 12] позволяют предположить, что именно для малых содержаний ОАСО-блока в исследованных нами блок-сополимерах характерна несовместимость его с образующимся полиарилатом, приводящая к микрорасслоению блок-сополимера. Однако даже если микрорасслоение в этой области составов и происходит, оно является неполным, поскольку эти составы характеризуются одной температурой стеклования по данным термомеханического метода (рис. 1). Динамические измерения также указывают на отсутствие дополнительного максимума на температурной зависимости тангенса угла механических потерь в блок-сополимерах, полученных низкотемпературной поликонденсацией; в то же время в образцах, полученных высокотемпературной поликонденсацией, наблюдается слабо выраженный максимум потерь в области размягчения блок-сополимеров.

С повышением температуры (в расплаве) это микрофазовое расслоение может быть кинетически облегчено и протекать более глубоко, на что

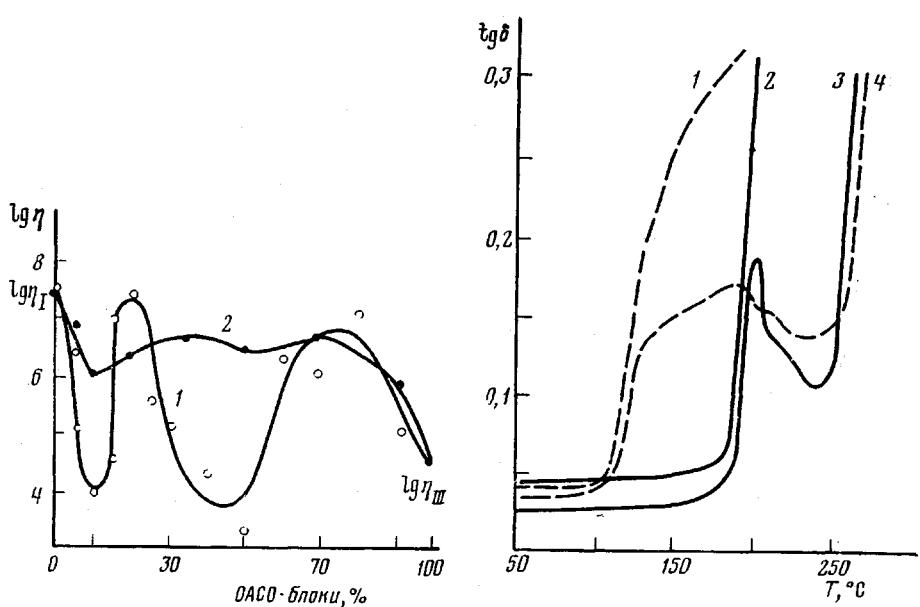


Рис. 6

Рис. 7

Рис. 6. Эффективная вязкость расплавов блок-сополимеров, полученных низкотемпературной поликонденсацией на основе полиарилата I: 1 – расплав блок-сополимера, 2 – расплав смеси гомополимеров

Рис. 7. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь для равновесовых смесей полиариленсульфоноксида с полиарилатами I и II: 1, 2 – смеси на основе полиарилата II, 3, 4 – смеси на основе полиарилата I; 1, 4 – исходные образцы, 2, 3 – образцы, прогретые при 185° в течение 1,5 часа

указывает, в частности, появление четко выраженных двух максимумов потерь, соответствующих гомополимерам типа II и III, в результате прогревания смеси тех же компонентов при 185° (рис. 7). Это кинетическое облегчение микрорасслоения при высокой температуре в расплаве или при разбавлении блок-сополимеров растворителем может проявиться в наблюдаемом нами резком понижении вязкости.

Нам представляется, что скачкообразное возникновение шейки в блок-сополимере, максимум прочности и деформации, резкое понижение вязкости при малом содержании ОАСО-блока – все эти факты, отражающие скачкообразное возникновение свойств, характерных для полиариленсульфоноксида, являются взаимосвязанными и представляют весьма интересное явление, выяснение природы которого требует дополнительного исследования. Однако нет сомнения в том, что эти явления обусловлены в области содержания ОАСО-блоков 10–15% своеобразным фазовым состоянием блок-сополимеров. Следует также подчеркнуть, что исследование свойств блок-сополимеров на основе полиарилатов и полиариленсульфоноксида показало, что при содержании ОАСО-блока до 10–15% термические свойства образцов сохраняются на уровне полиарилатов, а механические свойства заметно улучшаются. Одновременное значительное уменьшение вязкости расплавов блок-сополимеров имеет большее практическое значение, так как приводит к существенному упрощению переработки теплостойких полимеров.

Институт элементоорганических соединений АН СССР  
Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию 21 VII 1978.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. З. Роговина, А. Е. Чалых, Е. А. Нехаенко, Н. И. Захарова, Е. И. Левин, С. Б. Долгоплоск, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., 21, № 2, 1979.
2. R. N. Johnson, A. G. Farnham, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2415, 1967.
3. И. В. Конюх, Г. В. Виноградов, А. А. Константинов, Пласт. массы, 1963, № 10, 45.
4. В. Д. Герасимов, Г. А. Кузнецова, Л. Н. Фоменко, Заводск. лаб., 29, 996, 1963.
5. M. Baer, J. Polymer Sci., 5, A-2, 417, 1964.
6. R. B. Beevers, Trans. Faraday Soc., 58, 1465, 1962.
7. Энциклопедия полимеров, т. 2, «Советская энциклопедия», 1974, стр. 633.
8. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Метельская, Высокомолек. соед., 4, 601, 1962.
9. В. В. Прокопенко, О. К. Петкевич, Ю. М. Малинский, Н. Ф. Бакеев, Докл. АН СССР, 214, 389, 1974.
10. В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина, Л. Б. Кандырин, Е. Ф. Буканов, Коллоидн. ж., 33, 539, 1971.
11. В. Н. Кулезнев, Л. Б. Кандырин, В. Д. Клыкова, Коллоидн. ж., 34, 231, 1972.
12. В. Ф. Шутский, А. С. Дорожкин, Ю. С. Липатов, Е. В. Лебедев, И. П. Гетманчук, Коллоидн. ж., 38, 949, 1976.

---

### STUDY OF THE PROPERTIES OF POLY(ARYLATE-ARYLENESULFONE OXIDE) BLOCK-COPOLYMERS

*Storozhuk I. P., Shirokova L. B., Valetsky P. M., Rogovina L. Z.,  
Nikitforova G. G., Vinogradova S. V., Korshak V. V., Slonimsky G. L.*

#### Summary

The properties of poly(arylate-arylenesulfone oxide) block-copolymers obtained by the acceptor-catalytic and high-temperature polycondensation in solution have been studied in the wide range of compositions. Poly(arylate-arylenesulfone oxides) represent single-phase systems with one glass temperature depending on the composition. However, the discovered anomalous decrease of the viscosity of melts and concentrated solutions of block-copolymers in the region of 10–15% content of arylenesulfone oxide blocks ventures a proposition that partial phase separation nevertheless occurs in that case, if it is kinetically facilitated in the solution or at high temperatures.

---