

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1981

УДК 541.64 : 543.544

ИССЛЕДОВАНИЕ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИАРИЛАТ-ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНовых БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Генкин А. Н., Петрова Н. А., Евстигнеева Т. В.

С помощью метода обращенной газовой хроматографии получены данные о площади поверхности доменов, образованных полиярилатными блоками в полиярилат-полидиметилсилоксановых блок-сополимерах, в зависимости от их состава и условий термообработки. Эти данные относятся лишь к хорошо оформленным доменам, обладающим свойствами твердого тела, на поверхности которых происходит адсорбция низкомолекулярных соединений при их хроматографии. Показано, что твердые домены составляют лишь очень незначительную часть от общего объема полиярилатных блоков, и их поверхность изменяется от нескольких десятков до сотен квадратных сантиметров на 1 г полимера.

Полиярилат-полидиметилсилоксановые блок-сополимеры (ПАС), у которых весьма низкая температура стеклования гибкого силоксанового блока (-110°) сочетается с высокой температурой плавления ($+300^\circ$) жесткого полиярилатного блока, представляют значительный практический интерес [1–3].

Морфология такого рода сополимеров характеризуется, как правило, более или менее четко выраженной доменной структурой, обусловленной термодинамической несовместимостью компонентов, составляющих блок-сополимер. Такие характеристики доменной структуры, определяющие многие свойства блок-сополимеров, как размеры доменов, полнота разделения фаз, сильно зависят от ряда факторов: прежде всего от соотношения длин блоков, их количества в полимерной цепи, от температуры, от природы растворителя, из которого выделяется блок-сополимер. Влияние этих и других факторов на структуру ПАС изучено еще недостаточно. В связи с этим значительный интерес представляет та информация о структуре ПАС и ее изменениях, которую можно получить методом обращенной газовой хроматографии [4–6]. Действительно, этот метод может быть весьма ценен при изучении микрогетерогенной доменной структуры, так как удерживаемые объемы низкомолекулярных соединений, пропускаемых через колонку, содержащую в качестве неподвижной фазы блок-сополимер, будут определяться (наряду с другими механизмами сорбции) адсорбцией на поверхности доменов.

Образцы ПАС получали описанным в работе [1] методом гетерофункциональной поликонденсации при использовании олигомеров полиярилата (ПА) (5, 10 и 20 звеньев) и олигомеров полидиметилсилоксана (ПДМС) (от 45 до 250 звеньев) *.

Все изученные образцы ПАС имели полиблочную структуру



* Образцы ПАС были синтезированы С. Б. Долгоплоск.

где x и y — число мономерных звеньев в арилатном и силоксановом блоках соответственно. Некоторые характеристики исследованных образцов представлены в табл. 1.

Хроматографические измерения проводили на установке, собранной на основе хроматографа «Gas chromatograph GACH 213» (ГДР), позволяющей поддерживать температуру колонки с точностью $\pm 0,05^\circ$ в интервале температур от -10 до $+40^\circ$ и измерять давление газа-носителя на входе в колонку с точностью ± 1 тор. Скорость газа-носителя (гелия) определяли пенным измерителем. Детектором служил катарометр. В работе использовали стеклянные спиралеобразные колонки с внутренним диаметром 4 мм и длиной 1 м. В качестве твердого носителя применяли целит 545 и пористый фторопласт. Нанесение полимерных жидких фаз проводили, как правило, из растворов их в хлористом метилене. Необходимо отметить, что стабильные значения удерживаемых объемов получали лишь после того, как колонку выдерживали несколько дней в токе газа-носителя. В большинстве случаев набивку подвергали тренировке в вакууме при 150° в течение 3 час, после чего на следующий день удерживаемые объемы имели значения, которые практически далее не изменялись. Расчет удельных удерживаемых объемов V_g производили по общепринятой методике [7]. Ниже всюду значения V_g отвечают удерживанию максимума хроматографического пика. В качестве низкомолекулярных соединений, пропускаемых через колонку, использовали *n*-пентан, *n*-гексан и хлористый метилен, не дающие постороннихников на хроматограмме при наивысшей чувствительности прибора.

Рис. 1. Хроматограммы *n*-пентана на колонках с ПДМС (а) и ПАС состава 10 x :100 y (б):
1 — воздух, 2 — *n*-пентан; твердый носитель целит 545, 30°

щенных углеводородов, резко асимметричны, с крутым передним фронтом и размытым задним (рис. 1). Для сравнения на рис. 1 приведены также хроматограммы, полученные на колонках с полидиметилсилоксановой неподвижной фазой. В последнем случае пики совершенно симметричны и время удерживания не зависит от величины пробы. Как известно, для асимметричных пиков в случае равновесной хроматографии время выхода максимумов пика является функцией высоты последнего h ,

Таблица 1
Характеристика исследованных образцов ПАС

Образец, №	Состав		$M_n \cdot 10^{-3}$	Среднее число пар блоков *	Весовая доля Si-блоков *
	x	y			
1	10	45	39	4,5	0,46
2	10	100	51	3,6	0,67
3	10	215	90	3,5	0,79
4	10	90	125	10,0	0,59
5	10	58	66	7,0	0,52
6	20	250	75	2,0	0,74
7	5	50	—	—	0,67

* С учетом того, что в соответствии с методом получения ПАС оба конца полимерной цепи представляют собой силоксановые блоки.

которая определяется типом изотермы распределения вещества между газовой и неподвижной фазами [8, 9].

На рис. 2 представлены зависимости удельных удерживаемых объемов максимумов пиков μ -пентана от их высот для некоторых составов ПАС. Как следует из рисунка, кривые $V_g - h$ для данного состава ПАС не изменяются при изменении скорости газа-носителя от 40 до 80 $\text{см}^3/\text{мин}$ и при увеличении количества полимера в колонке от 5 до 10% от веса твердого носителя. Эти данные, а также независимость значений V_g от природы твердого носителя (рис. 2) позволяют сделать следующие выводы. Во-первых, при использовании ПАС в выбранных нами условиях осуществляется равновесная газовая хроматография*. Во-вторых, асиммет-

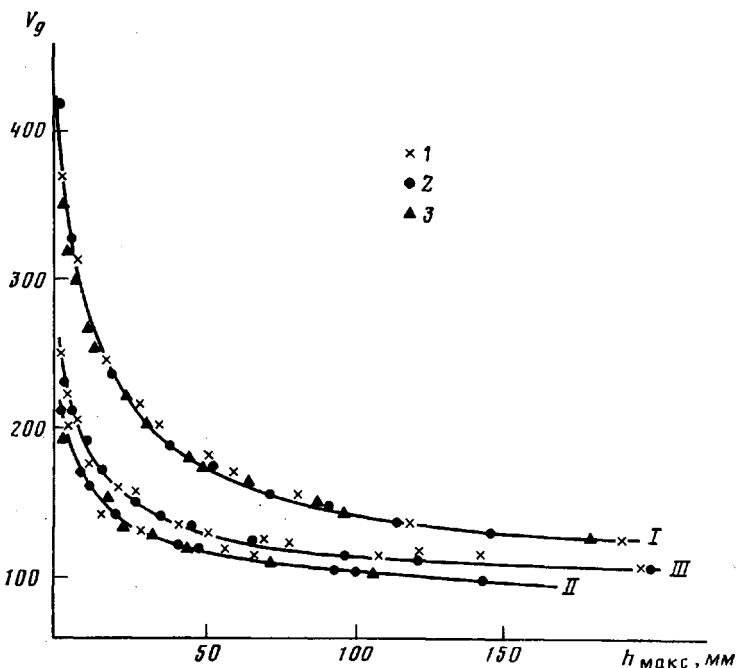


Рис. 2. Зависимость величины V_g μ -пентана от высоты пика h_{\max} :

I — 5 (1, 2) и 10% ПАС состава 10x : 100y (3), скорость газа-носителя $v=55$ (1),
81 (2) и 54 $\text{см}^3/\text{мин}$ (3); II — 10 (1, 2) и 5% ПАС состава 10x : 215y (3), $v=81$ (1),
40 (2) и 70 $\text{см}^3/\text{мин}$ (3); III — 5% ПАС состава 10x : 215y; 1 — целик 545, 2 — по-
ристый фторопласт. Набивки последних двух колонок не подвергали обычной
тренировке в вакууме при 150°

ричность пиков не может быть объяснена наиболее распространенной причиной, т. е. нелинейностью изотермы адсорбции на границе полимерная фаза — газ и полимерная фаза — твердый носитель.

Следовательно, асимметричность пиков в рассматриваемом случае есть результат нелинейности изотермы адсорбции на некоторых поверхностях раздела, существующих в объеме самого полимера, применяемого в качестве неподвижной фазы. Такими поверхностями в ПАС являются поверхности доменов, образующих микрогетерогенную структуру.

Рассмотрим случай, когда сплошной фазой в структуре блок-сополимера является компонент, находящийся в жидком (высокоэластическом или вязкотекучем) состоянии, а домены, образуемые вторым компонентом сополимера, обладают свойствами твердого тела, т. е. молекулы сорбата не могут проникнуть в их объем, они лишь способны адсорбироваться на поверхности доменов. Тогда при осуществлении условий равновесной хроматографии объем V_g веществ, пропускаемых через колонку с ПАС в ка-

* В том смысле, что величины V_g , отвечающие максимумам асимметричных пиков, соответствуют равновесию газовая фаза — неподвижная фаза [10].

честве неподвижной фазы, будет в соответствии с теорией газовой хроматографии [11] представлять собой сумму по крайней мере двух слагаемых

$$V_g = V_n/m = K_L v_L/m + K_A S_A/m, \quad (1)$$

где V_n — истинный удерживаемый объем, m — масса полимера в колонке, K_L — коэффициент распределения вещества между газовой фазой и междоменной фазой, находящейся в жидким состоянии, $K_A = dq_a/dc$ (2), где $q_a = f(c)$ — изотерма адсорбции на поверхности доменов вещества пробы как функция концентрации этого вещества в газовой фазе c ; v_L — объем междоменной фазы, S_A — площадь поверхности доменов в хроматографической колонке.

В рассматриваемом случае величины v_L и S_A пропорциональны количеству полимера в колонке, поэтому оценить каждое слагаемое уравнения (1) можно лишь на основании различной зависимости величин K_L и K_A от концентрации вещества пробы в газовой фазе, т. е. от величины пробы.

Как выше отмечалось, полидиметилсилоксановый полимер в тех же условиях дает совершенно симметричные пики. Следовательно, область используемых в работе концентраций сорбата такова, что асимметричность пиков и зависимость V_g от высоты пика есть результат только нелинейности изотермы адсорбции q_a . Экспериментально полученные зависимости V_g максимумов пиков от h , а следовательно, и от c ($c = k'h$, k' — чувствительность детектора) удовлетворительно описываются уравнением типа (1) при предположении, что изотерма адсорбции изученных сорбатов на поверхности доменов ПА является изотермой Лэнгмюра

$$q_a = q_\infty k q_L / (1 + k q_L), \quad (3)$$

где q_∞ — емкость монослоя сорбированных молекул на 1 см^2 поверхности сорбента, $\text{моль}/\text{см}^2$; q_L — концентрация сорбата в междоменной фазе сополимера; k — константа адсорбционного равновесия.

При подстановке в выражение (1) величины $K_A = dq_a/dc$ необходимо, однако, иметь в виду следующее обстоятельство. В указанном уравнении значение производной dq_a/dc должно соответствовать концентрации c , но в хроматографической колонке адсорбция сорбата поверхностью доменов происходит из междоменной среды, где концентрация сорбата равна

$$q_L = K_L c = K_L k' h \quad (4)$$

Поэтому для получения правильного выражения для V_g необходимо подставить в уравнение (1) значение K_A при концентрации сорбата в газовой фазе, равной c/K_L , тогда $q_L = c$. При этом предполагается, что величина k при адсорбции из междоменной среды имеет то же значение, что и при адсорбции из газовой фазы.

В результате получаем

$$V_g = K_L v_L/m + \frac{q_\infty K_L k v_L s_A}{m (1 + k k' h)^2}, \quad (5)$$

где s_A — поверхность доменов, приходящаяся на 1 см^3 междоменной среды, объем которой равен v_L . Уравнение (5) легко преобразовать в линейную зависимость относительно h

$$(V_g - A)^{-1/2} = B + D h, \quad (6)$$

где

$$A = K_L v_L / m \quad (7)$$

$$B = (m/q_\infty k s_A v_L K_L)^{1/2} \quad (8)$$

$$D = k' (m k / q_\infty s_A v_L K_L)^{1/2} \quad (9)$$

Действительно, уравнение (5) удовлетворяет основным характерным свойствам экспериментальных зависимостей V_g от h . Так, из этого уравнения следует независимость V_g от количества полимера в колонке, от величины поверхности и от природы твердого носителя. Далее с ростом h величина V_g стремится к предельному значению, равному A (рис. 2).

Представленные в координатах $(V_g - A)^{-1/2}$ и h экспериментальные данные, действительно, достаточно точно укладываются на линейные зависимости типа (6) (рис. 3), из которых можно легко рассчитать значения s_A и k'

$$s_A = \frac{k'}{q_\infty ABD} \quad (10)$$

$$k' = D/Bk' \quad (11)$$

Важным доказательством правильности уравнения (5) является достаточно хорошее совпадение величины s_A для одного и того же образца ПАС, найденной из зависимостей V_g от h для трех разных сорбатов n -пентана, n -гексана и хлористого метиленя (табл. 2). При расчете использовали соотношение

$$q_\infty = 1/\sigma N_A, \quad (12)$$

где σ — эффективная площадь поперечного сечения молекулы сорбата (молекулярная «посадочная площадь»), значения которой взяты из работы [12], N_A — число Авогадро.

Как следует из данных табл. 2, значения s_A оказались весьма малыми по абсолютной величине. Легко показать, что общее число сферических доменов диаметром 200 Å, рассчитанное из s_A , равно $12 \cdot 10^{12}$ на 1 см³ междоменной среды, при этом их общий объем составляет лишь $5 \cdot 10^{-5}$ см³, в то же время объемная доля блоков ПА для образца состава 10x : 45y равна почти 0,5. Даже при диаметре 10⁴ Å объем доменов составляет всего $2,5 \cdot 10^{-3}$ см³. Таким образом, в виде доменов, обладающих свойствами твердого тела, находится лишь очень незначительная часть ПА-блоков. Большая же часть блоков или образует неплотные, «мобильные» домены, или вообще не входит в состав их. Это позволяет считать, что физическая модель структуры ПАС близка к модели, предложенной в работе [13] для сополимера бис-фенол-А-поликарбоната и ПДМС, в основе

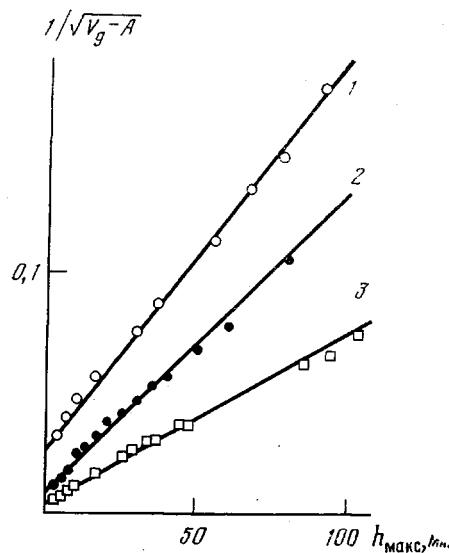


Рис. 3. Зависимости $(V_g - A)^{-1/2}$ от h_{\max} для n -пентана (1), n -гексана (2) и хлористого метиленя (3); ПАС состава 10x : 45y, 30°

Таблица 2
Расчет s_A образца ПАС состава 10x:45y из данных для разных сорбатов ($T=30^\circ$)

Сорбат	Параметры уравнения (6)			$k' \cdot 10^9$, моль см ³ ·мм	$\sigma \cdot 10^{14}$ [12], см ²	s_A , см ² /см ³	$h \cdot 10^{-6}$, см ³ /моль
	A , см ³ /г	B , (см ³ /г) ^{-1/2}	$D \cdot 10^3$, (см ³ /г) ^{-1/2} · мм ⁻¹				
n -Пентан	170	0,042	1,32	0,48	0,45–0,50	135–155	65
n -Гексан	320	0,027	1,0	0,41	0,51–0,59	145–167	90
Хлористый метилен	490	0,023	0,58	0,53	0,34	166	476

* Чувствительность катарометра измеряется в единицах концентрации вещества в газовой фазе, вызывающей отклонение пера самописца на 1 мм от нулевой линии.

которой лежит представление о существовании целого «спектра стабильности» доменов. При этом малая доля твердых доменов в случае ПАС, возможно, связана с высокой полиблочностью, а также с тем, что оба компонента ПАС характеризуются сравнительно широким ММР [14], препятствующим возникновению хорошо организованной структуры доменов [15]. Однако несмотря на незначительный общий объем твердых доменов, их наличие в количестве $10^{14} - 10^{12}$ на 1 см³ полимера должно сильно сказываться на механических и других свойствах, так как роль таких доменов аналогична роли узлов в структуре сплошного полимера [13]. В табл. 3 приведены рассчитанные из экспериментальных зависимостей $V_s - h$ для *n*-пентана по уравнению (11) значения площади поверхности

Таблица 3

Величины s'_A и k твердых ПА-блоков в зависимости от состава ПАС

Образец, №	Весовая доля ПА	Параметры уравнения (6)			s'_A , см ² /г	$k \cdot 10^{-6}$, (см ³ /моль) при 30°
		A , см ³ /г	$B \cdot 10^3$, (см ³ /г) ^{-1/2}	$D \cdot 10^3$, (см ³ /г) ^{-1/2} · м ⁻¹		
1	0,54	170	42	1,32	130	65,5
2	0,33	120	56	1,69	110	63,0
3	0,21	95	90	3,00	53	69,0
4	0,41	110	77	2,10	72	57,0
5	0,48	165	45	1,32	126	61,0
6	0,26	120	66	1,74	93	55,0
7	0,33	86	106	3,50	41	69,0

твердых доменов в 1 г полимера s'_A , для всех изученных образцов ПАС ($s'_A = s_A / \rho$, где ρ — плотность полимера; при расчете принимали, что величина v_L практически равна общему объему полимера в колонке). Эффективная площадь поперечного сечения молекулы *n*-пентана была принята равной $0,50 \cdot 10^{-14}$ см² [12].

Из данных табл. 3 следует, что поверхность твердых доменов при постоянном по размерам жестком блоке и мало изменяющейся полиблочности растет приблизительно пропорционально содержанию ПА в сополимере. Однако уменьшение размеров жесткого блока и увеличение полиблочности (образцы 4 и 7) приводят к уменьшению s'_A , так как эти факторы затрудняют возникновение хорошо организованных доменов [13, 16].

Практическое постоянство величины k указывает на то, что природа поверхности доменов в изученной области составов и при использованной методике приготовления колонок остается неизменной. Однако если применить в качестве растворителя при нанесении полимера на твердый носитель вместо хлористого метилена (растворителя, хорошего для обоих компонентов) дихлорэтан (являющийся плохим растворителем для ПДМС), то величина k оказывается значительно меньше (для ПАС состава $10x : 215y$ $k = 31 \cdot 10^6$ см³/моль). По-видимому, это связано с включением силоксановых блоков в поверхностный слой доменов. Однако так как компоненты ПАС являются термодинамически несовместимыми, то можно ожидать, что прогревание такой колонки должно привести благодаря увеличению подвижности звеньев полимера к «очистке» доменов от включений силоксановых блоков. Действительно, после прогревания колонки при 150° в течение 3 час величина k увеличивается до $51 \cdot 10^6$ см³/мин, причем отмечается и рост поверхности доменов от 43 до 81 см²/г.

Вообще структура ПАС оказалась весьма чувствительной к условиям термообработки. В табл. 4 приведены адсорбционные характеристики образца состава $10x : 100y$ в зависимости от температуры двухчасового последовательного «отжига» (после отжига измерения проводили при 30°). Для выяснения природы сложного экстремального характера изменения величин s'_A и k с температурой отжига был использован метод электронной микроскопии. На рис. 4 представлены фотографии структуры образца

ПАС состава $10x : 45y$, полученные на электронном микроскопе TESLA BF-513 с разрешающей способностью $4,5 \text{ \AA}$ ($\times 35\,000$). На рис. 4, *a*, отвечающем исходному образцу, отчетливо видна доменная структура с размерами доменов $150\text{--}300 \text{ \AA}$, причем вполне различимы более темные образования, по-видимому, соответствующие хорошо оформленным «твёрдым» доменам, и более светлые — диффузные, рыхлые домены, которые составляют основную массу полимера. В пленке ПАС, прогретой до 240° (рис. 4, *b*), можно наблюдать очень мелкие домены размерами в $50\text{--}100 \text{ \AA}$, что согласуется с увеличением общей поверхности их. При дальнейшем росте температуры отжига (рис. 4, *c*) видна структура, близкая к слоистой, с доменами, достигающими $500\text{--}1000 \text{ \AA}$. Рис. 4, *c* позволяет предположить,

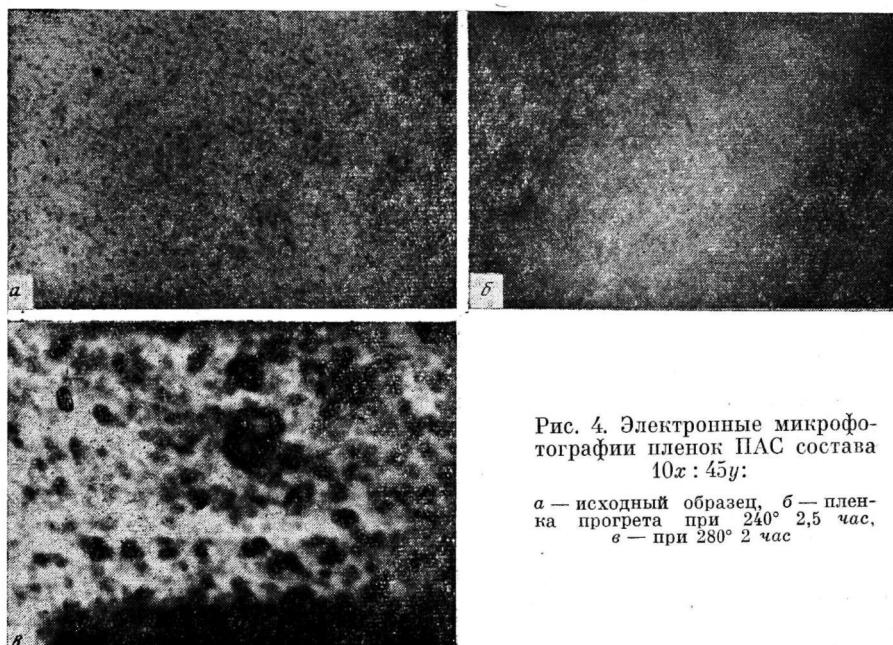


Рис. 4. Электронные микрофотографии пленок ПАС состава $10x : 45y$:

a — исходный образец, *б* — пленка прогрета при 240° 2,5 час.,
в — при 280° 2 час.

что при температуре выше 180° начинается растворение ПА-доменов в фазе ПДМС. Когда образец быстро охлаждается до комнатной температуры, растворенные ПА-блоки начинают выпадать в виде весьма малых доменов с большой общей поверхностью. При этом как бы происходит очистка доменов методом переосаждения (величина k растет). Затем при температуре выше 250° , по-видимому, резко ухудшаются термодинамические условия совместимости блоков. (Известно, что область совместимости полимеров часто бывает исключительно узкой по составу и температуре

Таблица 4

Влияние температуры «отжига» ПАС состава $10x : 100y$
на адсорбционные характеристики твердых доменов

Температура «отжига», $^\circ\text{C}$	Параметры уравнения (6)			$s' A$, $\text{см}^2/\text{г}$	$k \cdot 10^{-6}$ ($\text{см}^3/\text{моль}$) при 30°
	A , $\text{см}^3/\text{г}$	$B \cdot 10^3$, ($\text{см}^3/\text{г}$) $^{-1/2}$	$D \cdot 10^3$, ($\text{см}^3/\text{г}$) $^{-1/2} \cdot \text{мм}^{-1}$		
150	120	56	1,69	110	63
175	90	114	2,46	50	45
225	114	66	2,48	68	78
250	88	61	2,88	82	98
275	52	128	5,10	37	83
300	44	340	10,0	9	61

[17].) Однако при температуре выше 250° подвижность ПА-блоков так велика, что облегчается энергетически выгодный процесс слияния мелких доменов в более крупные с малой общей поверхностью. В пределе такое укрупнение должно привести к слоистой структуре, характерной, например, для некоторых трехблочных сополимеров [18].

Таким образом, применение обращенной газовой хроматографии позволило выявить наличие в структуре ПАС плотных, хорошо организованных доменов, обладающих свойствами твердого тела. При этом газохроматографическая методика дает возможность количественно оценить площадь поверхности таких доменов и проследить влияние на нее состава ПАС, режима термообработки и других факторов, влияющих на фазово-агрегатное состояние блок-сополимеров.

Авторы благодарны С. Б. Долгоплоску за предоставление образцов и участие в обсуждении результатов.

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

Поступила в редакцию
19 X 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Рамш, Е. А. Сидорович, В. В. Коршак, С. Б. Долгоплоск, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, Докл. АН СССР, 221, 361, 1975.
2. С. Б. Долгоплоск, В. П. Милешкович, П. М. Валецкий, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Е. Ю. Пачогина, Н. Г. Свирикова, Г. В. Грязнова, Е. И. Левин, А. Б. Широкова, Л. К. Еремина, Высокомолек. соед., Б19, 748, 1977.
3. С. Б. Долгоплоск, А. Алиев, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Е. И. Левин, В. П. Милешкович, Е. А. Нехаенко, А. С. Рамш, Л. З. Роговина, Е. А. Сидорович, Г. Л. Слонимский, А. Е. Чалых, Тезисы доклада на XI Менделеевском съезде, «Наука», 1974, стр. 178.
4. В. Г. Березкин, А. Н. Генкин, Успехи химии, 41, 1136, 1972.
5. А. Е. Несторов, Ю. С. Липатов, В кн. Новые методы исследования полимеров, «Наукова думка», 1975, стр. 67.
6. J. M. Braun, J. E. Guillet, Advances Polymer Sci., 21, 108, 1976.
7. М. С. Вигдергауз, Р. Н. Измайлов, Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ, «Наука», 1970, стр. 28.
8. А. А. Жуховицкий, Н. Туркельтауб, Газовая хроматография, Гостотехиздат, 1962, стр. 215.
9. А. В. Киселев, Я. И. Яшин, Газоадсорбционная хроматография, «Наука», 1967, стр. 106.
10. A. N. Genkin, N. A. Petrova, J. Chromatogr., 105, 25, 1975.
11. В. Г. Березкин, В кн. Успехи хроматографии, под ред. К. В. Чмутова, К. И. Сакодынского, «Наука», 1972, стр. 215.
12. С. Грег, К. Синг, Адсорбция, удельная поверхность, пористость, «Мир», 1970, стр. 82, 97, 126.
13. G. E. Niznik, D. G. Legrand, J. Polymer Sci., Polymer Symp., 1977, N 60, 97.
14. Е. П. Пискарева, Е. Г. Эренбург, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., А20, 784, 1978.
15. H. N. Ng, A. E. Allgrezza, R. W. Seymour, S. L. Cooper, Polymer, 14, 255, 1973.
16. G. E. McGrath, M. Matzner, L. M. Robenson, R. Barclay Jr., J. Polymer Sci., Polymer Symp., 1977, N 60, 29.
17. Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А20, 3, 1978.
18. B. Gallot, Pure Appl. Chem., 38, 1, 1974.

STUDY OF THE DOMAIN STRUCTURE OF POLYARYLATE-POLYDIMETHYLSILOXANE BLOCK COPOLYMERS BY REVERSED GAS CHROMATOGRAPHY METHOD Ghenkin A. N., Petrova N. A., Yevstigneeva T. V.

Summary

The data concerning the area of the surface of domains formed by polyarylate blocks in polyarylate-polydimethylsiloxane block copolymers depending on their composition and conditions of thermal treatment have been obtained by reversed gas chromatography method. These data are valid only for domains having the properties of a solid, when low-molecular compounds are adsorbed on the surface of these domains during the chromatography process. It is shown that solid domains are only a very small part of the total volume of polyarylate blocks, and their surface ranges from tens to hundreds sm^2 per 1 gram of a polymer.