

ПФС из ДФС, ДДС, ТФ и ТА получали аналогично опубликованным методикам [7, 9].
Спектры ЭПР получали на спектрометре РЭ-1306.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Неделькин В. И. Успехи химии, 1978, т. 47, вып. 11, с. 2065.
2. Fridel C., Crafts J. M. Compt. rend., 1878, t. 86, p. 884.
3. Fridel C., Crafts J. M. J. Chem. Soc. Abstrs, 1878, v. 34, p. 670.
4. Genvreese P. Bull. Soc. chim. France. Ser. 3, 1897, t. 17, p. 599.
5. Boeseken J. Recueil. trav. chim., 1905, t. 24, p. 221.
6. Dougerty G., Hammond P. D. J. Amer. Chem. Soc., 1935, v. 97, № 1, p. 117.
7. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Неделькин В. И., Ненашев С. А., Коршак В. В. А. с. 509619 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1976, № 13, с. 93.
8. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Неделькин В. И. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 12, с. 2754.
9. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Неделькин В. И., Лепилин В. Я. А. с. 659582 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1979, № 16, с. 119.
10. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Лепилин В. Я. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 4, с. 252.
11. Глуховской В. С., Костин Э. С., Юкельсон И. И. Высокомолек. соед. Б, 1970, т. 12, № 2, с. 136.
12. Wejchan-Judek M., Rogal E., Zuk A. Polymer, 1981, v. 22, № 6, p. 845.
13. Hirshon J. M., Gardner D. M., Fraenkel C. R. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, № 16, p. 4115.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
1.XII.1982

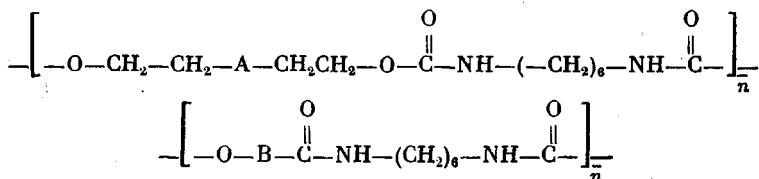
УДК 541.64:536.7

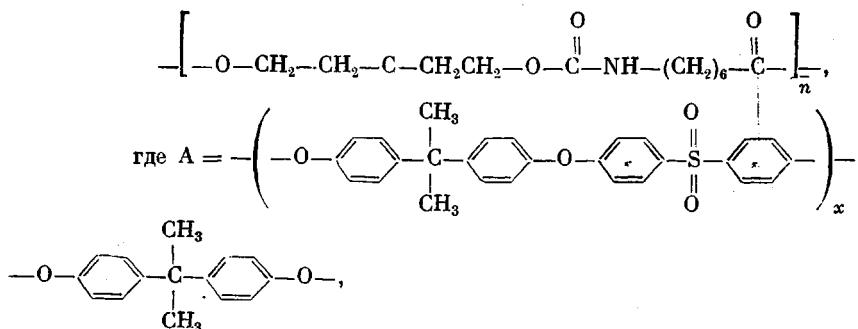
ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛИАРИЛЕНСУЛЬФОНОКСИД — ПОЛИЭТИЛЕНОКСИД — ПОЛИБУТАДИЕНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Волегова И. А., Годовский Ю. К., Аксенов А. Н.,
Сторожук И. П., Коршак В. В.

В работе [1] исследовался фазовый состав полиариленсульфоноксид — полиэтиленоксидных (ПАСО — ПЭО) блок-сополимеров полиблочной структуры и было установлено, что закономерности аморфно-аморфного и аморфно-кристаллического фазовых разделений в значительной мере определяются взаимной растворимостью компонентов. Данная работа является продолжением изучения характера фазовых разделений блок-сополимеров ПАСО — ПЭО. Она посвящена сравнительному исследованию вышеуказанных и трехкомпонентных полиблочных полиариленсульфоноксид — полиэтиленоксид — полибутадиеновых (ПАСО — ПЭО — ПБ) блок-сополимеров. Параметр растворимости ПБ $\delta=17,1$ ($\text{Дж}/\text{см}^3$) $^{1/2}$, сильно отличающийся от параметров растворимости двух других компонентов ($\delta_{\text{пасо}}=21,7$; $\delta_{\text{пэо}}=21,3$), обусловливает несовместимость ПБ-блока с ПАСО- и ПЭО-блоками даже при малых значениях ММ.

Синтез блок-сополимеров ПАСО — ПЭО — ПБ осуществлялся одностадийным способом путем взаимодействия эквимольной смеси олигоариленсульфоноксиддиола, олигоэтиленоксиддиола и олигобутадиендиола с 1,6-гексаметилендиизоцианатом [2]. Общая структурная формула трехкомпонентных блок-сополимеров имеет вид





$x=10$; $B=-(-CH_2-CH_2-O-)_y-$, $y=9, 23, 45, 68, 90, 136, 340$ и 454 ; $C=-(-CH_2-CH=$
 $=CH-CH_2-)_z-$, $z=40, 60$ и 105 ; \bar{n} — статистическое распределение блоков по цепи.

Состав и некоторые характеристики трехкомпонентных блок-сополимеров приведены в таблице.

Некоторые характеристики исследованных блок-сополимеров

Образец, №	Значения u ПЭО-блока	Значения z ПБ-блока	Содержание ПЭО-блока, вес. %	$\eta_{\text{пр}}^* \cdot 10^{-1},$ $\text{м}^3/\text{кг}$
1	9(400)	60(3200)	5	0,85
2	23(1000)	60(3200)	11	0,63
3	45(2000)	60(3200)	19	1,00
4	68(3000)	60(3200)	26	0,76
5	90(4000)	60(3200)	32	1,60
6	136(6000)	60(3200)	42	0,95
7	340(15 000)	60(3200)	64	1,82
8	454(20 000)	60(3200)	74	1,06
9	136(6000)	40(2000)	47	1,96
10	136(6000)	105(5700)	36	1,54

Примечание. В скобках указаны ММ блока. Значение x для ПАСО-блока равно 10, а $M=4700$.

Фазовое состояние блок-сополимеров оценивали по температурам переходов, которые определяли с помощью сканирующего калориметра ДСК-2 («Перкин — Эльмер») при скорости сканирования 10—40 град/мин. Для сравнения использовали результаты проведенного нами ранее исследования двухкомпонентных блок-сополимеров ПАСО — ПЭО [1].

Диаграммы состояния двух- и трехкомпонентных блок-сополимеров представлены на рис. 1. Для блок-сополимеров ПАСО — ПЭО при небольшом содержании ПЭО наблюдается лишь одна температура стеклования T_{c_1} , резко понижающаяся с увеличением содержания ПЭО. Следовательно, система представляет собой однофазный раствор ПЭО в ПАСО. При содержании ПЭО $\sim 30\%$ прекращается резкое падение T_{c_1} и на диаграмме состояния двухкомпонентных блок-сополимеров появляется еще одна температура стеклования T_{c_2} . Это свидетельствует о начале аморфного микрофазового расслоения в системе, причем значения T_{c_1} и T_{c_2} указывают на то, что одна фаза обогащена ПАСО, а вторая — ПЭО. При содержании ПЭО $\sim 40\%$ наряду с аморфными фазами выделяется кристаллическая фаза ПЭО, характеризующаяся температурой плавления $T_{\text{пп}}$. С момента начала кристаллизации ПЭО T_{c_1} возрастает, стремясь к значению T_{c} чистого ПАСО.

Диаграмму состояния блок-сополимеров ПАСО — ПЭО — ПБ отличает прежде всего наличие во всем диапазоне составов третьей температуры стеклования T_{c_1} , практически тождественной температуре стеклования исходного ПБ. Предварительно полученные значения T_{c} исходных образ-

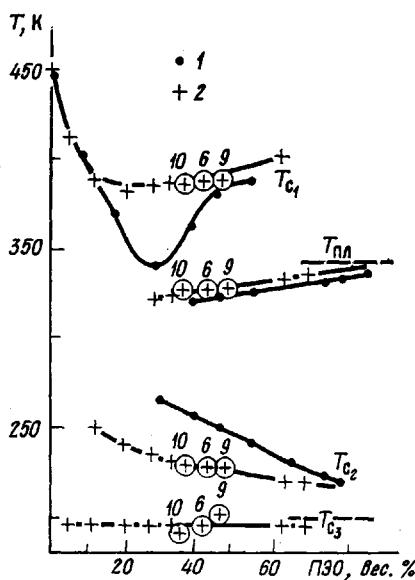


Рис. 1

Рис. 1. Диаграммы состояния блок-сополимеров ПАСО – ПЭО (1) и ПАСО – ПЭО – ПБ (2). Штриховыми линиями показаны $T_{\text{пп}}$ и T_c чистого ПЭО. Здесь и на рис. 2 цифры у точек соответствуют номерам образцов в таблице

Рис. 2. Зависимости теплоты плавления и степени кристалличности блок-сополимеров от состава блок-сополимеров ПАСО – ПЭО (1) и ПАСО – ПЭО – ПБ (2)

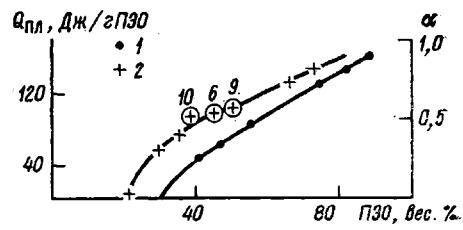


Рис. 2

цов ПБ с различной ММ представлены ниже.

ММ	2000	3200	5700
T_c , К	202	196	192

Следует учесть, что содержание *цис*- и *транс*-форм в ПБ различной ММ неодинаково.

Качественно аналогичные по характеру зависимости остальных температурных переходов от состава трех- и двухкомпонентных блок-сополимеров имеют существенные количественные различия. Так, прекращение падения T_c и появление T_{c_1} на диаграмме состояния трехкомпонентных блок-сополимеров наблюдается уже при содержании ПЭО ~10%. При этом происходит расслоение однофазного раствора, образованного ПАСО- и ПЭО-блоками, и в системе, кроме ПБ-фазы, образуются еще две аморфные фазы – раствор ПЭО в ПАСО и раствор ПАСО в ПЭО. Значения T_{c_1} и T_{c_2} , характеризующие эти фазы, свидетельствуют о том, что их состав отличается от состава фаз, на которые расслаиваются двухкомпонентные блок-сополимеры: фаза, обогащенная ПАСО, содержит меньше ПЭО, а фаза, обогащенная ПЭО, содержит меньше ПАСО. Однако, значительные различия зависимостей T_{c_1} и T_{c_2} трех- и двухкомпонентных систем при малых составах заметно сглаживаются в области больших составов: значения T_{c_1} в обеих системах при больших содержаниях ПЭО стремятся к температуре стеклования чистого ПАСО, а экстраполяция зависимости T_{c_2} на 100%-ное содержание ПЭО дает в обоих случаях температуру стеклования чистого ПЭО, т. е. 200 К [3].

Кроме того, для блок-сополимеров ПАСО – ПЭО – ПБ снижается значение критического состава (содержание ПЭО ~25%), начиная с которого происходит выделение кристаллической фазы ПЭО, характеризующейся температурой $T_{\text{пп}}$ и теплотой плавления $Q_{\text{пп}}$ (рис. 2).

Зависимости $T_{\text{пп}}$ и $Q_{\text{пп}}$ от состава для трех- и двухкомпонентных систем различны: $T_{\text{пп}}$ и степень кристалличности ПЭО в трехкомпонентных блок-сополимерах несколько выше, чем в двухкомпонентных такого же состава. Так как молекулярная масса ПЭО-блока в трехкомпонентной системе больше, чем в двухкомпонентной такого же состава, при анализе $T_{\text{пп}}$ необходимо учитывать собственную зависимость температуры плавления ПЭО от ММ. На рис. 3 приведена зависимость $T_{\text{пп}}$ и α ПЭО от его ММ

для двух- и трехкомпонентных блок-сополимеров. Здесь же для сравнения представлена зависимость $T_{\text{пл}}$ чистого ПЭО от ММ [3]. Как следует из рис. 3, $T_{\text{пл}}$ и α ПЭО одной и той же ММ в трехкомпонентных блок-сополимерах имеют более высокие значения, чем в двухкомпонентных, поскольку, как указывалось ранее, кристаллизация ПЭО в трехкомпонентной системе происходит из раствора, содержащего меньшее количество ПАСО, чем в двухкомпонентной.

Таким образом, сравнительный анализ диаграмм состояния трех- и двухкомпонентных блок-сополимеров показывает, что присутствие третьего ПБ-блока, практически несовместимого с двумя другими блоками, снижает взаимную растворимость этих блоков и облегчает фазовые раз-

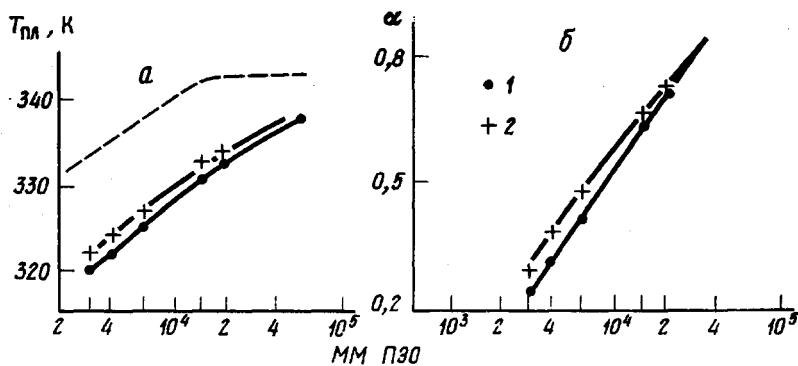


Рис. 3. Зависимости $T_{\text{пл}}$ (а) и α (б) блок-сополимеров ПАСО – ПЭО – (1) и ПАСО – ПЭО – ПБ (2) от молекулярной массы ПЭО. Штриховая линия – зависимость $T_{\text{пл}}$ чистого ПЭО от ММ

деления в трехкомпонентных блок-сополимерах. Чтобы проследить влияние величины молекулярной массы ПБ-блока на степень взаимодействия ПАСО- и ПЭО-блоков, следует рассмотреть трехкомпонентные блок-сополимеры, в которых при постоянных молекулярных массах ПАСО- и ПЭО-блоков изменялась молекулярная масса ПБ-блока. Фазовые состояния таких блок-сополимеров отличаются друг от друга только значениями T_c , что обусловлено различием T_c исходных ПБ.

Остальные температурные переходы и теплоты плавления ПЭО трехкомпонентных блок-сополимеров практически одинаковы и свидетельствуют о том, что снижение взаимной растворимости ПАСО- и ПЭО-блоков в трехкомпонентных блок-сополимерах по сравнению с двухкомпонентными в том диапазоне молекулярных масс ПБ, который изучался в работе, оказывается независимым от молекулярной массы ПБ-блока.

Полученный экспериментальный материал позволяет составить картину фазового состояния трехкомпонентных полиблочных блок-сополимеров ПАСО – ПЭО – ПБ и отметить ее отличие от картины фазового состояния двухкомпонентных блок-сополимеров ПАСО – ПЭО.

В области малых составов трехкомпонентная система представляет собой однофазный раствор ПАСО- и ПЭО-блоков, в котором диспергирована ПБ-фаза, практически тождественная чистому ПБ. Присутствие ПБ-блока уменьшает совместимость ПАСО- и ПЭО-блоков, поэтому начало аморфного расслоения раствора, образованного этими блоками, наблюдается в трехкомпонентных блок-сополимерах при меньшем содержании ПЭО, чем в двухкомпонентных. Кроме того, состав получающихся при этом аморфных фаз отличается от состава фаз, на которые расслаивается однородный раствор в двухкомпонентных блок-сополимерах: раствор ПЭО в ПАСО содержит меньше ПЭО, а раствор ПАСО в ПЭО – меньше ПАСО. Таким образом, трехкомпонентная система в области составов, соответствующих содержанию ПЭО $\sim 10\text{--}25\%$, трехфазна: в растворе ПЭО в ПАСО

диспергированы две аморфные фазы, одна из которых представляет раствор ПАСО в ПЭО, а другая — чистый ПБ.

В области больших содержаний ПЭО происходит кристаллизация его из фазы, обогащенной ПЭО, и в результате аморфно-кристаллического разделения трехкомпонентная система становится четырехфазной: в ней содержатся три указанные аморфные фазы и кристаллическая фаза ПЭО.

По мере увеличения степени кристалличности ПЭО состав аморфных фаз претерпевает изменения. Исключение составляет ПБ-фаза, которая на протяжении всех составов представляет собой практически чистый ПБ. Аморфная фаза, в которой преобладает ПАСО, все больше им обогащается, а содержание его в аморфной фазе, обогащенной ПЭО, уменьшается. Температуры стеклования T_{c1} и T_{c2} , стремясь при этом к значениям T_c соответственно чистого ПАСО и ПЭО, в трехкомпонентных блок-сополимерах в меньшей степени зависит от состава, чем в двухкомпонентных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Годовский Ю. К., Волегова И. А., Аксенов А. И., Сторожук И. П., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 9, с. 1998.
2. Аксенов А. И., Аксенова Т. С., Семенкина Т. М., Перов С. Н., Горшков А. В., Сторожук И. П., Коршак В. В. Рукопись деп. в ВИНТИ. М., Деп. № 2290-81. — Опубл. в РЖХим, 1981, 15C396.
3. Годовский Ю. К., Слонимский Г. Л., Гарбар Н. М. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 4, с. 813.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию:
23.XII.1982: