

УДК 541.64:542.954

**СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА
ПОЛИАРИЛЕНСУЛЬФОНОКСИД-ПОЛИТЕТРАМЕТИЛЕНОКСИДНЫХ
БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ**

**Аксенов А. И., Сторожук И. И., Аксенова Т. С.,
Коршак В. В.**

Описан синтез статистических полиблочных полиариленсульфоноксид-политетраметиленоксидных блок-сополимеров различного состава путем взаимодействия эквимольной смеси олигоариленсульфоноксиддиола и олиготетраметиленоксиддиола с 1,6-гексаметилендиизоцианатом. Молекулярные массы жестких блоков равны 1600 и 4700, а эластичных блоков – 1000, 1500 и 2000. Найдено, что синтезированные блок-сополимеры обладают хорошими деформационно-прочностными и термическими свойствами.

Среди промышленных блок-сополимеров поликонденсационного типа на основе поликарбонатов [1] большое значение имеют сополимеры, содержащие блоки политетраметиленоксида (ПТМО). К ним относятся полиуретан – политетраметиленоксидные блок-сополимеры [2] и разработанный в последние годы фирмой «Du Pont» политетраметилентерефталат – политетраметиленоксидный блок-сополимер «Hytrel» [3, 4].

Эти блок-сополимеры относятся к термоэластопластам и сочетают в себе свойства каучуков и термоэластов, отличаясь способностью перерабатываться литьем под давлением, повышенным сопротивлением удару, истиранию, ползучести, высокой эластичностью, морозостойкостью и по-

Состав и некоторые характеристики блок-сополимеров ПАСО – ПТМО

ММ блоков		Содержание блоков ПТМО *, вес. %	$\eta_{\text{пп}}^{**} \cdot 10^{-1}$, м ² /кг	T_h	$T_{5\%}$
ПАСО	ПТМО				
1600	1000	34	0,59	230	300
1600	1500	44	0,89	230	300
1600	2000	51	1,11	210	290
4700	1000	17	0,41	230	290
4700	1500	23	1,52	230	290
4700	2000	28	1,09	230	290
ПАСО ($M=10^5$)		0	1,12	380	440

* Расчет проводили с учетом удлинителя цепи – 1,6-гексаметилендиизоцианата.

** Приведенная вязкость раствора в хлороформе ($5 \cdot 10^{-3}$ кг в 1 л), определенная при 25°.

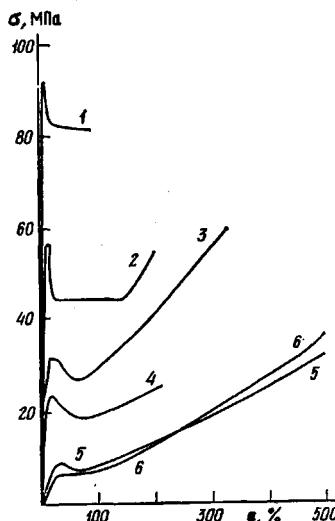
Примечание. T_h – температура начала разложения образца, $T_{5\%}$ – температура, при которой образец потерял 5% своего веса.

годостойкостью. Блок-сополимер «Hytrel» применяют для изготовления гидравлических рукавов, уплотнителей, бензобаков, для изоляции гибких телефонных проводов, транспортерных лент и т. п.

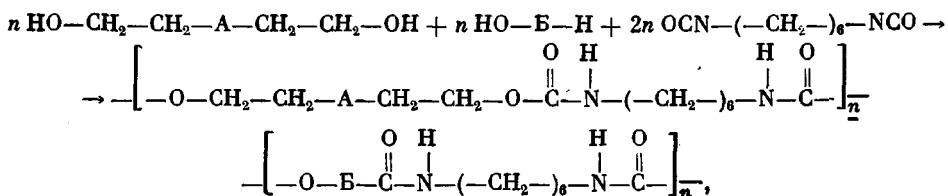
С другой стороны, наблюдается заметный интерес к разработке новых блок-сополимеров на основе поликарбонатов (ПАСО), которые обладают высокой химической и термической устойчивостью, а также хорошими механическими и диэлектрическими характеристиками [5].

Цель настоящей работы – синтез и исследование свойств полиблочных сополимеров на основе ПАСО и ПТМО.

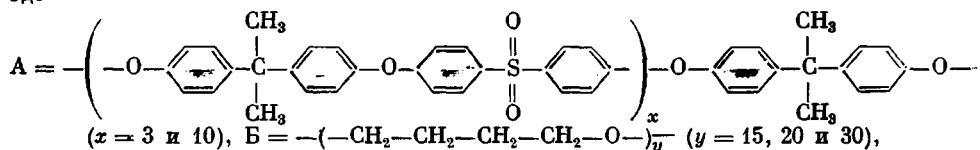
Кривые растяжения полиариленсульфоноксида (1) и полиариленсульфоноксид — политетратемиленоксидных блок-сополимеров 4700–1500 (2), 4700–2000 (3), 1600–1000 (4), 1600–1500 (5), 1600–2000 (6)



Синтез блок-сополимеров ПАСО — ПТМО различного состава осуществляли одностадийным способом путем взаимодействия эквимольной смеси олигоариленсульфоноксиддиола и олиготетрамиленоксиддиола с 1,6-гексаметилендиизоцианатом



где



n — статистическое распределение блоков по цепи.

Реакцию по этому способу проводили в течение 4 ч при 80° в среде безводного хлорбензола в присутствии 0,01 вес. % диэтилдикарбоната олова. Полученные блок-сополимеры осаждали метанолом и сушили при 60° под вакуумом. Выход продуктов реакции количественный (более 95%). Состав и некоторые характеристики блок-сополимеров представлены в таблице.

Строение синтезированных блок-сополимеров подтверждено данными элементного анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии. Например, для блок-сополимера ПАСО — ПТМО состава 4700–3000 (здесь и ниже цифры обозначают мол. массы блоков ПАСО и ПТМО соответственно) вычисленное содержание C, H и S составляло 69,81, 7,47 и 3,97, а найденное — 69,20, 6,95 и 3,88% соответственно.

На ИК-спектрах блок-сополимеров наблюдаются следующие характеристические полосы поглощения: для связей S=O сульфонильных групп — 565–575, 1110, 1160, 1300 и 1330 cm^{-1} , для связей C—H изопропиленовых групп — 1360, 1410 и 2970 cm^{-1} , для связей C—O—C олиготетрамиленоксидных блоков — 1100 cm^{-1} , для связей N—H уретановых групп — 3410 cm^{-1} и для связей C=O уретановых групп — 1730 cm^{-1} .

В спектрах ПМР имеются характерные сигналы для блоков ПАСО и ПТМО: при 6,7–7,8 м. д. для протонов бензольных ядер, при 1,65 м. д. для протонов изопропиленовых групп и при 3,60 м. д. для протонов групп —O—CH₂. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов от

протонов ароматических и алифатических групп с точностью до 10% подтверждает теоретический состав блок-сополимеров.

Синтезированные блок-сополимеры растворимы в хлорированных углеводородах, диоксане, ТГФ, ДМФ и DMAA. Поливом 5%-ных растворов сополимеров в хлороформе на целлофановую подложку получены прозрачные пленки толщиной 60–100 мкм.

Кривые растяжения пленочных образцов блок-сополимеров ПАСО – ПТМО, полученные с помощью динамометра системы «Поляни» при скорости растяжения $2,2 \cdot 10^{-4}$ м/с представлены на рисунке. Характер кривых свидетельствует о деформировании всех блок-сополимеров и ПАСО с образованием шейки. Нетрудно также видеть, что введение блоков ПТМО в макромолекулы ПАСО увеличивает способность полимера к деформации со 100 до 200–500%. Это, по-видимому, связано с пластификацией жесткоденного ПАСО гибкими блоками ПТМО.

Как и следовало ожидать, значительное увеличение деформационной способности блок-сополимеров сопровождается понижением предела вынужденной эластичности с 55 до 6 МПа (рисунок). Учитывая это, лучшим по деформационно-прочностным свойствам можно считать блок-сополимер 4700–2000, который имеет $\sigma_{v,0}=32$ МПа, $\sigma_p=60$ МПа и $\epsilon_p=330\%$.

Термогравиметрические испытания блок-сополимеров ПАСО – ПТМО, проведенные с помощью Q-дериватографа фирмы МОМ (Венгрия) на воздухе при скорости нагревания 0,042 град/с, свидетельствуют о понижении термической устойчивости сополимеров по сравнению с ПАСО на $\sim 150^\circ$ (таблица). Тем не менее термическая устойчивость блок-сополимеров ПАСО – ПТМО остается все еще достаточно высокой для их переработки через расплав. В частности, начало разложения сополимеров наблюдается при 210 – 230° , а 5% своей массы они теряют при 290 – 300° . Попутно заметим, что в области изученных составов термическая устойчивость блок-сополимеров практически не зависит от содержания ПТМО-компонента.

Таким образом, предварительные исследования показали, что синтезированные блок-сополимеры ПАСО – ПТМО обладают хорошими деформационно-прочностными и термическими свойствами. В будущем хотелось бы надеяться, что синтез блок-сополимеров новых составов и более подробное изучение их свойств позволит выявить сополимеры с наилучшими характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Валецкий П. М., Сторожук И. П. Успехи химии, 1979, т. 48, № 1, с. 75.
2. Композиционные материалы на основе полиуретанов / Под ред. Бюиста Дж. М. М.: Химия, 1982. 240 с.
3. Nishimura A. A., Komagata H. J. Macromolec. Sci. A, 1967, v. 1, № 4, p. 617.
4. Witsiepe W. K. Polymer Preprints, 1972, v. 13, № 1, p. 588.
5. Сторожук И. П., Валецкий П. М. В кн.: Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНИТИ, 1978, т. 12, с. 127.

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

Поступила в редакцию
31.XII.1982

SYNTHESIS AND SOME PROPERTIES OF POLYARYLENE SULFONE OXIDE-POLYTETRAMETHYLENE OXIDE BLOCK-COPOLYMERS

Aksyonov A. I., Storozhuk I. P., Aksyonova T. S.,
Korshak V. V.

Summary

The synthesis of statistical polyblock polyarylenesulfoneoxide-polytetramethylene oxide block-copolymers of various compositions is described. The synthesis was performed by interacting the equimolar mixture of oligoarylenesulfoneoxidediol and oligotetramethyleneoxidediol with 1,6-hexamethylenediisocyanate. The molecular masses of rigid blocks were 1600 and 4700, and those of elastic ones – 1000, 1500 and 2000. The synthesized block-copolymers exhibit good stress-strain and thermal properties.