

6. Neil I. S. // *Europ. Polymer J.* 1968. V. 4. № 1. P. 21.
7. Jakab E., Blazso M. // *J. Analyt. and Appl. Pyrolysis*. 1983. V. 5. № 2. P. 139.
8. Scofield J. H. *J. Electron Spectr. Rel. Phenomena*. 1976. V. 8. № 2. P. 129.
9. Грибанов А. В., Тээяэр Р. Э., Кольцов А. И., Сазанов Ю. Н., Липпмайер Э. Т. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 11. С. 834.
10. Коварская Б. М., Блюменфельд А. Б., Левантовская И. И. Термическая стабильность гетероцепочных полимеров. М., 1977. С. 175.
11. Clark D. T., Adams D. B., Dilks A., Reeling I., Thomas H. R. // *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 1976. V. 8. № 1. P. 51.
12. Нифедов В. И. Рентгеновспектральная спектроскопия химических соединений. М., 1984. С. 136.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
23.V.1986

Научно-производственное  
объединение «Леннефтехим»

Научно-исследовательские лаборатории неорганической химии  
Венгерской Академии наук

УДК 541.64:547.1'128

## СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СИЛОКСАН-ИМИДНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Котон М. М., Артемьева В. Н., Кузнецов Ю. П.,  
Кукаркина Н. В., Кузнецов Н. П., Барановская И. А.,  
Ульянова Н. Н.

Полисилоксаны, как известно, имеют низкую температуру стеклования и достаточно высокую термостабильность. Сочетание этих двух свойств представляет интерес для модификации такими полимерами полииамидов. Синтез силоксанодержащих ПИ был проведен еще около 20 лет назад [1], но и до настоящего времени эти работы не потеряли своей актуальности [2, 3]. Для введения силоксанового фрагмента в имидную цепь использовали главным образом 1,3-бис-(аминопропил)тетраметилдисилоксан [1–3], с синтезом которого сопряжены большие трудности. При этом получали силоксанодержащий ПИ или сополиимиид, но силоксанодержащие блок-сополиимииды получены не были.

В настоящей работе описан синтез силоксанодержащих блок-сополиимиидов, причем для соединения гибкого (силоксанового) и жесткого (имида) блоков использовали толуилендиизоцианат, что значительно упростило предварительную стадию получения силоксанового диамина, в нашем случае олигодиметилсилоксана с концевой аминогруппой.

Силоксановый форполимер с концевой аминогруппой (СФКА) получали следующим образом. Полимеризацию гексаметилциклотрисилоксана ( $D_3$ ) проводили в растворе ТГФ при 293–313 К под влиянием инициаторов основного типа (литийбутил, натрийнафталиновый комплекс) в присутствии сокатализитических добавок гексаметилфосфорамида. Расход  $D_3$  контролировали методом газовой хроматографии (хроматограф ЛХМ-5, жидккая фаза Е-30). «Живые» полимеры  $D_3$  с ММ до 3000 использовали для получения СФКА при их последовательном взаимодействии с 2,4-толуилендиизоцианатом (ТДИ) (т. кип. 408 К/467 Па) и 4,4'-диаминодифениловым эфирем (ДАДФЭ) в растворе с ТГФ при эквимольных соотношениях ТДИ : инициатор и ТДИ : ДАДФЭ.

Силоксан-амидокислотный блок-сополимер получали аналогично [4]. Раствор ДАДФЭ (т. пл. 461–462 К) в ДМФА (т. кип. 305 К/532 Па) смешивали с раствором СФКА в ТГФ и при сильном перемешивании (400 об/мин) и комнатной температуре порциями добавляли пиromеллитовый диангидрид (ПМДА) (т. пл. 559 К, содержание основного вещества 93% [5]). ПМДА использовали в эквимольном по отношению к сумме ДАДФЭ+0,5 СФКА количествах. Раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч и оставляли на 20–24 ч при 273 К. Затем раствор разделяли на 2 части. Из одной части при 323 К на стеклянной пластинке отливали пленки. Из другой части силоксан-амидокислотный блок-сополимер получали осаждением в

**Условия синтеза, состав и динамические механические характеристики блок-сополимеров**

Опыт. №	Исходная смесь			Блок-сополимер								
				амидокислотный		имидный						
	катализатор анионной полимеризации	ММ «живого» олигоси- локсана	[СФКА], вес.%	содержание силоксано- вого блока в порошке, %		тип имида	содержание силоксаново- го блока в пленках	модуль Юнга при 293 К, МПа	$T_{\max}, \text{К}$	$\text{tg}\delta_{\max} \cdot 10^2$	$T_{\max}, \text{К}$	$\text{tg}\delta_{\max} \cdot 10^2$
				после осаждения в метанол	после экстракции тексаном				силоксановый	имидный		
1	Na-нафталин	3000	10	7,11	3,08	Термическая	7,85	1930	153	3,0	699	16,2
2	»	3000	10	—	4,10	Химическая	5,21	2020	157	3,5	688	17,7
3	»	3000	20	—	3,10	»	3,30	2010	158	3,7	693	15,5
4	»	3000	30	—	—	Термическая	27,86	—	—	—	—	—
5	»	2250	30	24,25	15,86	Химическая	28,13	1200	160	7,1	693	17,3
6	Li-бутил	2250	30	20,50	7,33	»	28,81	1440	161	7,0	688	17,3
7	Na-нафталин	3000	50	—	5,60	»	40,36	640	155	8,2	688	14,0

метанол в виде порошка (таблица) и исследовали структуру и состав блок-сополимера.

Силоксан-амидокислотные пленки, высушенные на воздухе при 323 К, были подвергнуты имидизации методами химической [6] или термической циклодегидратации. Последнюю осуществляли ступенчатым нагреванием пленки в вакууме до 523 К. Силоксан-имидный блок-сополимер был нерастворим в органических растворителях.

Турбидиметрическое титрование силоксан-амидокислотного блок-сополимера проводили по методике, описанной в работе [7] на установке, основная часть которой – фотоэлектрический колориметр-нефелометр. Оптимальные условия титрования: скорость подачи осадителя (этанол) 0,5 см<sup>3</sup>/мин, скорость вращения мешалки 120 об/мин.

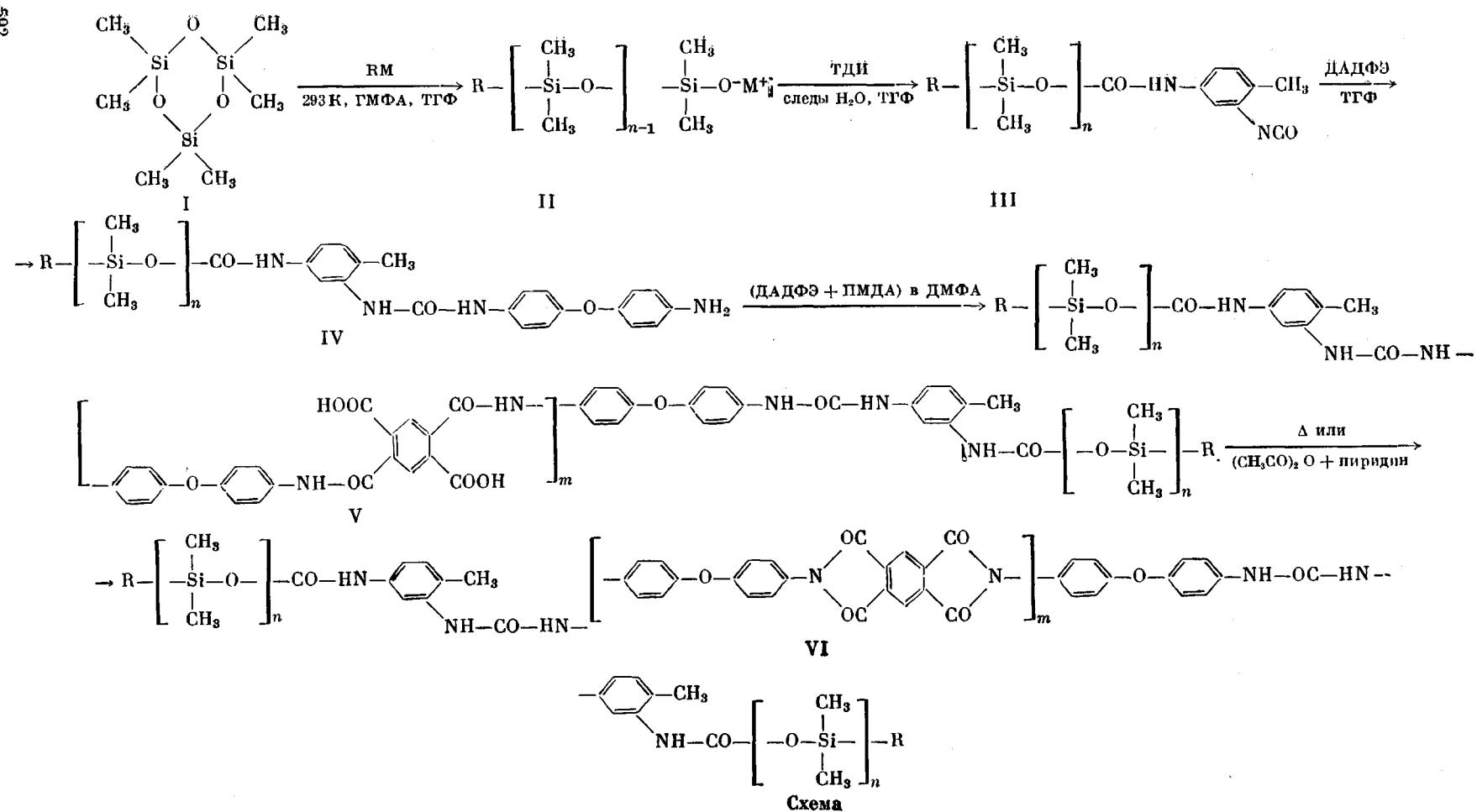
Динамический модуль Юнга и тангенс угла механических потерь при 90–730 К на частоте 72 Гц измеряли на установке, описанной в работе [8].

Анионная полимеризация D<sub>3</sub> (схема, продукт I) характеризуется безобрывным протеканием, высокой степенью использования инициатора и образованием незначительного количества (~1%) октаметилциклогексилсилоксана как побочного продукта [9]. Исходя из заданных условий к «живым» концам каждой макромолекулы олигодиметилсилоксана (схема, продукт II) может присоединиться только по одной молекуле ТДИ (схема, продукт III), что исключает возможность тримеризации последнего. Реакцию «живого» олигомера D<sub>3</sub> с ТДИ контролировали методом ИК-спектроскопии до 50%-ного содержания изоцианатных групп ТДИ от исходного.

Синтез силоксан-амидокислотного блок-сополимера проводили без предварительного выделения и очистки СФКА (схема, продукт IV). В качестве растворителя применяли смесь ТГФ и ДМФА. Увеличение количества СФКА в исходной смеси требовало увеличения доли ТГФ в смеси растворителей. При подборе соотношений растворителей для различных составов исходили из того, что раствор СФКА в ТГФ должен иметь концентрацию 7%, а раствор образующейся из мономеров полиамидокислоты в ДМФА – концентрацию 12,5%. Силоксан-амидокислотный блок-сополимер (схема, продукт V) получали по схеме форполимер+мономеры, где в качестве форполимера использовали СФКА, а в качестве мономеров – ПМДА и ДАДФЭ.

При синтезе блок-сополимеров методом поликонденсации по указанной схеме можно ожидать получение смеси трех продуктов: самого блок-сополимера и двух гомополимеров – амидокислотного и силоксанового. Отсутствие силоксанового гомополимера качественно подтверждено тем, что пленки, отлитые непосредственно из реакционного раствора, не были липкими и хорошо высыхали, в то время как гомополисилоксаны и СФКА представляли собой вязкие жидкости. Для более полного доказательства отсутствия гомополисилоксана после прохождения реакции осажденный в метанол порошок был обработан гексаном, т. е. растворителем, который может селективно экстрагировать из смеси полимеров гомополимер силоксана. Содержание силоксана в порошке после этого понизилось (таблица, опыты 1, 5 и 6). Но продукт, полученный после испарения гексана содержал 95% силоксановых и 5% амидокислотных блоков. Таким образом, можно считать, что гексаном был отмыт не гомополисилоксан, а фракция блок-сополимера, сильно обогащенного силоксаном.

Образование блок-сополимеров было доказано методом турбидиметрического титрования. При выборе системы растворитель – осадитель возникли трудности с подбором растворителя в связи с ограниченной растворимостью компонентов блок-сополимера. Практически все растворители, являющиеся термодинамически хорошими для одного из компонентов блок-сополимера, не являются таковыми для другого. В качестве растворителя был опробован ряд смесей (ДМАА+ТГФ, ДМФА+ТГФ, ДМФА+толуол, ДМФА+хлороформ, ДМФА+хлорбензол) с различным соотношением компонентов. В результате в качестве растворителя была выбрана смесь ДМФА : ТГФ = 1 : 1 (ДМФА – растворитель для



полиамидокислотного, ТГФ – для полисилоксанового блоков); в качестве осадителя использовали этанол.

После экстракции гексаном исследованы три образца блок-сополимеров (таблица, образцы 2, 3 и 5), для которых были сняты турбидиметрические кривые при различных концентрациях исходного раствора. Данные рис. 1 показывают на примере образца 5, что в исследованных образцах присутствует гибридный продукт (о чем свидетельствует первый широкий пик:  $\gamma_1 \text{ порог} = 0,17-0,29$ ;  $\gamma_1 \text{ макс} = 0,30-0,35$ ) и чистый гомо-

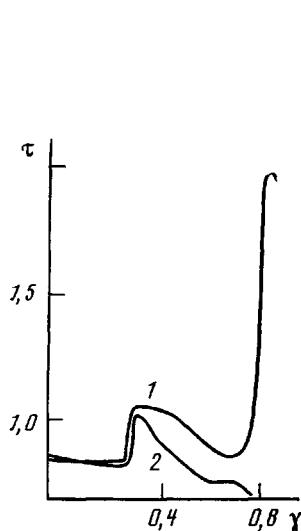


Рис. 1

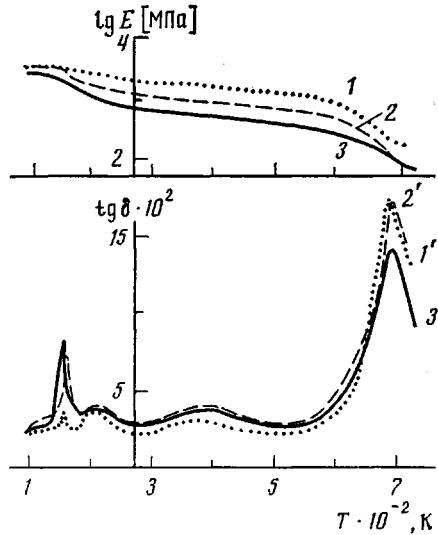


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость мутности  $\tau$  от объемной доли осадителя  $\gamma$  (этанола) для раствора образца 5 (таблица) в смеси ДМФА:ТГФ=1:1 до (1) и после обработки экстрагирующей смесью (2);  $c_0=0,2$  (1) и 0,55% (2)

Рис. 2. Зависимость абсолютного значения модуля Юнга (1-3) и тангенса угла механических потерь  $\text{tg } \delta$  (1'-3') от температуры силоксан-имидных блок-сополимеров с содержанием силоксана 5,21 (1, 1'); 28,13 (2, 2') и 40,36% (3, 3')

полимер полиамидокислоты (второй острый пик в области  $\gamma_{\text{ПАК}}$ :  $\gamma_2 \text{ порог} = 0,69-0,73$ ;  $\gamma_2 \text{ макс} = 0,87-0,90$  (кривая 1)).

Для удаления примеси гомополимера полиамидокислоты образец 5 обработали экстрагирующей смесью состава этанол:ДМФА:ТГФ=0,70:0,15:0,15. Состав смеси выбран на основе данных турбидиметрического титрования (рис. 1, кривая 1). На кривой титрования 2 (рис. 1), полученной для образца 5 после экстрагирования указанной смесью, полностью отсутствует пик, характерный для гомополиамидокислоты.

Данные турбидиметрического титрования хорошо согласуются с элементным анализом, согласно которому количество силоксана в конечном продукте после обработки экстрагирующей смесью значительно повышается (с 16 до 22%).

Получить блок-сополимер с содержанием силоксана больше 40% не удалось вследствие «выпотевания» пленок. Эффекту выпотевания способствует большая скорость испарения ТГФ (растворитель для полисилоксана) из смешанного растворителя (ТГФ+ДМФА).

На рис. 2 приведены температурные зависимости абсолютного значения модуля Юнга и тангенса угла механических потерь  $\text{tg } \delta$  для образцов 2, 5 и 7 (таблица). Об образовании блок-сополимеров свидетельствуют два максимума и соответствующие перегибы на зависимостях  $\text{tg } \delta - T$  и  $\lg E - T$  вблизи температур, отвечающих стеклованию гомополимеров [9]: 153 К для силоксанового [9] и 650 К для полиимидного

[10]. Высота пиков и значение модуля Юнга коррелируют с содержанием компонентов в сополимере (таблица). Увеличение содержания силоксанового блока соответственно повышает величину силоксанового максимума вблизи температуры стеклования полисилоксана, понижает значение модуля Юнга в области плато между двумя температурами стеклования, а также уменьшает значение тангенса угла механических потерь вблизи температуры стеклования ПИ. Однако изменение содержания силоксана в блок-сополимере не влияет на температуры, при которых наблюдаются максимумы и ступеньки на зависимостях  $\text{tg } \delta$  и  $E$  от температуры.

Обращает на себя внимание тот факт, что характер зависимости  $\text{tg } \delta - T$  блок-сополимеров выше 170 К полностью совпадает с аналогичной зависимостью полииамида ПМ [10]. Так, в блок-сополимерах, как в случае чистого ПИ, кроме основного высокотемпературного пика при 690 К отмечаются широкий среднетемпературный при 390 К, обусловленный подвижностью небольших фрагментов молекулярной цепи, и низкотемпературный при 200 К, связанный с присутствием в образце влаги (рис. 2). После сушки образца последний исчезает.

Таким образом, результаты исследования динамических механических характеристик силоксан-имидных блок-сополимеров доказывают образование в изученных условиях блок-сополимеров с двухфазной микроструктурой, в которых непрерывной фазой является имидный компонент.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kuckertz H. // Makromolek. Chem. 1966. B. 98. S. 87.
2. Yıldırı̄ J., Yıldırı̄ E., Johnson B. C., Eberle J., Wilkes G. L., McGrath J. E. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1983. V. 24. № 2. P. 78.
3. Заявка Японии 58-27721/РЖХим. 1984. 3С519п.
4. Котон М. М., Артемьевна В. Н., Кукаркина Н. В., Кузнецова Ю. П., Барановская И. А., Ульянова Н. Н./Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 92.
5. Котон М. М., Артемьевна В. Н., Чернова З. Д., Кукаркина Н. В., Бельникович Н. Г., Панов Ю. Н., Дергачева Е. Н./Журн. прикл. химии. 1985. № 5. С. 1199.
6. Котон М. М., Мелешко Т. К., Кудрявцева В. В., Нечаев П. П., Камзолкина Е. В., Богород Н. Н./Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 715.
7. Рудковская Г. Д., Овсянникова Л. А., Барановская И. А., Шабельс Б. М., Иванова Р. А., Ульянова Н. Н., Власов Г. П./Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 11. С. 842.
8. Поликаров Ю. И., Рудаков А. И., Бессонов М. И./Завод. лаб. 1976. № 12. С. 1517.
9. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М., 1978. С. 310.
10. Кузнецова Н. П. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л. ИВС АН СССР, 1979. С. 100.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
23.VIII.1986

УДК 541(64+24):539.3

#### МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА И ПРЕДЕЛЬНЫЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИЭТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ОРИЕНТАЦИОННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Бойко Ю. М., Гольдман А. Я., Коврига В. В.,  
Пономарева Е. Л., Будтов В. П.

Известно, что процессы разрушения приводят к изменению параметров, характеризующих молекулярное строение полимеров, в частности ММ и ММР. При этом принципиальное значение имеет длительность нагружения образцов [1–5]. Увеличение числа разрывов цепей подтверждается также и другими независимыми методами, например с помощью ИК-спектрального анализа [6, 7]. В меньшей степени изучено изменение средних