

УДК 678.01 : 53; 678—13

## БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННОГО ТИПА

*П. М. Валецкий, И. П. Сторожук*

Рассмотрен новый класс блок-сополимеров — блок-сополимеры поликонденсационного типа. Дано общее представление о методах синтеза и структуре этих блок-сополимеров. Обобщены сведения о различных представителях блок-сополимеров поликонденсационного типа.

Библиография — 174 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	75
II. Методы синтеза и строение блок-сополимеров поликонденсационного типа	76
III. Однотиповые блок-сополимеры	85
IV. Двухтиповые блок-сополимеры	91
V. Трех- и многотиповые блок-сополимеры	110

## I. ВВЕДЕНИЕ

Большинство из известных в настоящее время блок-сополимеров получены методами полимеризации<sup>1-6</sup>, однако в последние годы все большее количество работ посвящается блок-сополимерам, получаемым с помощью поликонденсационных процессов<sup>7,8</sup>.

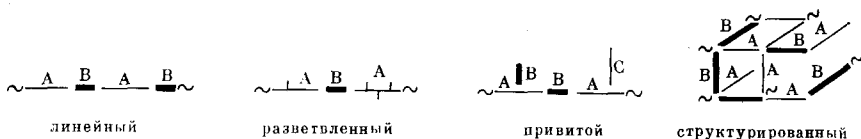
Отдельное рассмотрение блок-сополимеров поликонденсационного типа заслуживает внимания по ряду причин. 1. Практически любой гомополимер как полимеризационного, так и поликонденсационного типа может быть использован в виде соответствующего олигомера с концевыми функциональными группами в реакциях поликонденсации, приводящих к образованию блок-сополимеров. Причем получение способами полимеризации олигомеров с концевыми конденсационно-способными функциональными группами намного проще и технологичнее, чем получение способами поликонденсации олигомеров с концевыми полимеризационно-способными группами. Таким образом, синтез олигомеров первого типа открывает широкие, практически реализуемые возможности синтеза блок-сополимеров, содержащих одновременно блоки полимеров полимеризационного и поликонденсационного типа. 2. Блок-сополимеры поликонденсационного типа в отличие от блок-сополимеров полимеризационного типа могут содержать блоки самой разнообразной природы: алифатические и ароматические, гибкие и жесткие, гидрофильные и гидрофобные, ненасыщенные и насыщенные, органические и неорганические и т. д. 3. Блок-сополимеры поликонденсационного типа в большинстве своем представляют многоблочные блок-сополимеры с контролируемой длиной блоков, в то время как блок-сополимеры полимеризационного типа — это в основном двух- и трехблочные сополимеры с плохо контролируемой длиной блоков. Переход к многоблочному строению для блок-сополимеров, в которых реализуется микрофазовое разделение, сопровождается образованием более совершенной физической сетки за счет формирования большего числа доменов, состоящих из высокоплавких блоков, их более равномерного распределения по объему полимера и уча-

ствия одной и той же макромолекулы в построении большого числа домонов. Контролируемая длина блоков позволяет разработать стабильную технологию производства блок-сополимеров. 4. И наконец, пожалуй, наиболее существенным фактором является успешное развитие, в значительной мере благодаря работам В. В. Коршака и его школы, теории необратимой (неравновесной) поликонденсации<sup>9</sup>, создавшей широкие предпосылки для синтеза блок-сополимеров поликонденсационного типа. В первую очередь это относится к акцепторно-каталитической поликонденсации, мягкие условия протекания которой позволяют осуществлять синтез блок-сополимеров при практически полном подавлении обменных процессов и открывают также возможности формирования блок-сополимеров непосредственно исходя из мономеров<sup>10, 11</sup>.

## II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И СТРОЕНИЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННОГО ТИПА

К блок-сополимерам поликонденсационного типа относятся блок-сополимеры, последняя стадия образования которых представляет собой реакцию поликонденсации.

Блок-сополимеры поликонденсационного типа могут быть линейными, разветвленными, привитыми (блок-привитые сополимеры) и структурированными:



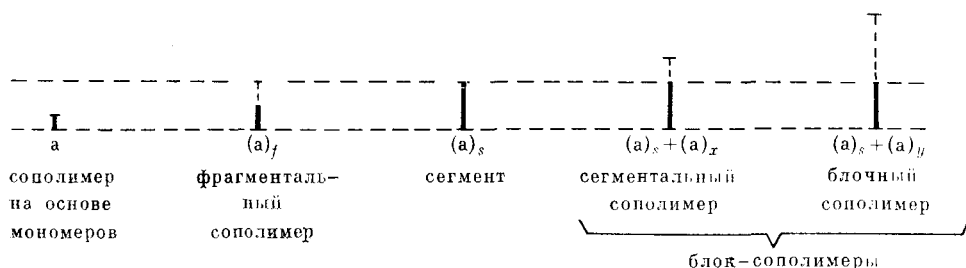
В настоящее время наиболее изученными являются линейные блок-сополимеры, рассмотрению которых и посвящен данный обзор.

Как известно, линейные блок-сополимеры представляют собой сополимеры, макромолекулы которых состоят из чередующихся блоков гомополимеров или статистических сополимеров, различающихся по составу или строению<sup>12</sup>. Понятием «блок» обозначена относительно длинная последовательность элементарных звеньев полимера, длина которой равна или больше длины сегмента макромолекулы — статистического элемента гипотетической полимерной цепи, адекватно моделирующего физические свойства макромолекулы<sup>13</sup>. В связи с этим в литературе одновременно применяются такие названия как «сегментированные (сегментальные) сополимеры» и «блок-сополимеры». Первое название чаще всего применяется для сегментированных полиуретанов<sup>12-15</sup>, молекулярные массы блоков в которых не превышают нескольких тысяч. Это короткоблочные сополимеры, поэтому число блоков в макромолекулах таких полимеров значительно. Второе понятие — «блок-сополимеры» — более применимо к длинноблочным сополимерам. Молекулярные массы составляющих блоков у таких сополимеров могут составлять от нескольких до десятков тысяч. Число блоков в макромолекулах таких полимеров может изменяться от двух (минимальное значение для блок-сополимеров) до нескольких десятков. Очевидно, что когда длины блоков в сополимере близки к длине геометрического сегмента макромолекулы, понятия «сегментальный сополимер» и «блок-сополимер» являются синонимами.

Сополимеры, содержащие последовательности элементарных звеньев, длина которых меньше длины геометрического сегмента макромолекулы, нельзя рассматривать как блок-сополимеры; их можно было бы назвать

фрагментальными сополимерами. Эти сополимеры образуются при использовании дифункциональных фрагментальных соединений, которые состоят более чем из одного повторяющегося элементарного звена и длина цепи которых меньше длины сегмента. Введение такого соединения в макромолекулу сополимера равносильно введению в нее фрагмента цепи другого полимера. Однако фрагменты в отличие от блоков сообщают новому полимеру незначительную долю тех свойств, которыми наделен их высокомолекулярный гомолог.

Учитывая сказанное выше, иерархию линейных сополимеров в зависимости от длины включенных в макромолекулы последовательностей элементарных звеньев можно представить следующим образом:



Здесь  $a$  — элементарное звено,  $f, s, x, y$  — число элементарных звеньев,  $f < s$  и  $x \leq y$ .

Принимая во внимание, что длина блока не должна быть меньше длины сегмента, строение блок-сополимеров можно раскрыть в таких их названиях, как: сегмент-мономерные, сегмент-фрагментальные, сегмент(1)-сегмент(2)альные и т. п. сополимеры (табл. 1). В этих названиях вначале перечисляются полимерные сегменты строения (1), (2) и т. д., входящие в макромолекулу сополимера, а затем указывается природа удлинителя цепи (если он применяется), с помощью которого эти сегменты химически объединены в макромолекуле.

Рассмотрим определения некоторых характеристик блок-сополимеров, представленных в табл. 1. Компонента — это блок гомополимера или сополимера определенного состава и строения, входящий в состав блок-сополимера. Компонентность — число блоков различного состава или строения, образующих макромолекулу блок-сополимера. Однокомпонентные блок-сополимеры содержат блоки одной химической природы, соединенные между собой остатками удлинителя цепи; в молекулы двухкомпонентных блок-сополимеров входят блоки двух различных структур, причем эти структуры могут отличаться наличием других заместителей или пространственным строением цепи и т. п. Типовой состав блок-сополимера (он может быть однотиповой, двухтиповой, трехтиповой и многотиповой) — величина, равная числу типов высокомолекулярных соединений, входящих в виде их химически связанных олигомерных аналогов (блоков) в состав макромолекулы блок-сополимера. Блочность — суммарное число блоков любой природы в макромолекуле блок-сополимера. Минимальное число блоков, которое можно наблюдать у длинно-блочных сополимеров, равно двум, максимальное — определяется длиной составляющих блоков и длиной самой макромолекулы блок-сополимера и может быть равно нескольким десяткам. По регулярности чередования блоков вдоль макроцепи блок-сополимеры поликонденсационного типа могут быть разделены на регулярно-чередующиеся и нерегулярно-чередующиеся. Эта характеристика блок-сополимеров относится к их тонкой структуре (микроструктуре) и ее определение, особенно в случае

ТАБЛИЦА 1

## Характеристики блок-сополимеров

Строение сополимеров	Компонентность	Блочность	Типовой состав	Регулярность чередования блоков
Сегмент-мономерные	1	двух-, трех- и многоблочные	1	регулярно-чередующиеся и нерегулярно-чередующиеся
Сегмент-фрагментальные	1	двух-, трех- и многоблочные	1	то же
Сегмент-фрагмент-мономерные	1	трех- и многоблочные	1	»
Сегмент (1)-сегмент (2)-альные	2	двух-, трех- и многоблочные	1 и 2	регулярно-чередующиеся
Сегмент (1)-сегмент (2)-мономерные	2	двух-, трех- и многоблочные	1 и 2	регулярно-чередующиеся и нерегулярно-чередующиеся
Сегмент (1)-сегмент (2)-фрагментальные	2	двух-, трех- и многоблочные	1 и 2	то же
Сегмент (1)-сегмент (2)-сегмент (3) альные	3	трех- и многоблочные	1, 2 и 3	»
Сегмент (1)-сегмент (2)-сегмент (3)-мономерные и т. д.	3 (многокомпонентные)	трех- и многоблочные $>3$ (многоблочные)	1, 2 и 3 $\geq 1$	» »

нерегулярно-чередующихся блок-сополимеров, представляет пока трудно разрешимую проблему.

Как известно, химическую структуру полимеров можно рассматривать на двух различных уровнях: на уровне макроструктуры и микроструктуры. Макроструктуру полимера характеризуют такие параметры:

I. Химическое строение элементарного звена полимера (идеализированная формула, не отражающая всех особенностей строения полимерной цепи).

II. Средний химический (элементный) состав полимера.

III. Средняя молекулярная масса полимера. Знания макроструктуры полимера обычно достаточно для сравнительной характеристики различных полимеров, однако макроструктура не может объяснить целый ряд особенностей физических и химических свойств высокомолекулярных соединений. В этих случаях необходимо более подробное изучение полимеров, позволяющее говорить об их микроструктуре.

Понятие микроструктуры полимера гораздо более емкое, чем понятие макроструктуры полимера и включает в себя значительно большее число параметров, характеризующих строение полимерного соединения<sup>16-20</sup>; эти параметры перечислены ниже:

I. Химическое строение основных и «аномальных»<sup>18, 19</sup> элементарных звеньев в цепи (разнозвенность в полимерах), концевых блоков, звеньев и концевых функциональных групп.

II. Химическая неоднородность:

1. Неоднородность по молекулярной массе.

2. Неоднородность по химическому составу (композиционная неоднородность).

3. Неоднородность по химическому строению<sup>18, 19</sup>: а) неоднородность по степени разветвленности (число точек разветвления, химическое строение и длина разветвлений); б) неоднородность в сочетании звеньев «голова к голове» или «голова к хвосту»; в) неоднородность в наличии изомерных звеньев; г) неоднородность по микротаكتичности (вследствие различия в конфигурации асимметрических атомов углерода, из которых построена цепь макромолекулы); д) неоднородность макромолекул, вызванная наличием аномальных звеньев за счет: неполной тримеризации; незавершенного процесса образования карбо- или гетероцикла в реакции полициклизации или полициклоконденсации; сополимеризации и сополиконденсации; химических превращений звеньев в макромолекулах.

4. Неоднородность по химической природе концевых блоков, звеньев и функциональных групп.

III. Неоднородность в распределении основных и аномальных звеньев и участков различного химического состава или строения по макроцепи.

Необходимо отметить, что в то время как определение макроструктуры полимера в настоящее время хорошо разработано и не представляет труда, определение микроструктуры полимера является трудной задачей даже для простых полимерных систем. Эта задача еще более усложняется при переходе от гомополимеров к сополимерам и блок-сополимерам<sup>17, 20</sup>.

Тем не менее, даже пока не обладая экспериментальными данными по микроструктуре блок-сополимеров поликонденсационного типа, можно предположить, что эти блок-сополимеры будут обладать значительной неоднородностью, т. е. различием между макромолекулами одного и того же образца блок-сополимера.

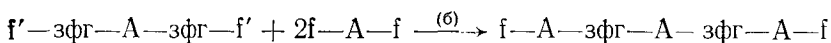
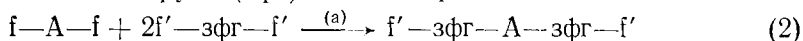
Рассмотрим теперь в общем виде некоторые виды блок-сополимеров поликонденсационного типа и пути их синтеза.

#### А. Однокомпонентные блок-сополимеры поликонденсационного типа

Однокомпонентные блок-сополимеры являются одновременно однотиповыми блок-сополимерами и могут иметь двух-, трех- и многоблочное строение (см. табл. 1). Однокомпонентные двухблочные блок-сополимеры могут быть получены при взаимодействии избытка олигомера, имеющего концевые функциональные группы f, с мономерным или фрагментальным удлинителем цепи (уц):



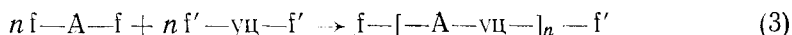
Однокомпонентные трехблочные блок-сополимеры могут быть получены из тех же исходных соединений, что и двухблочные, но уже в две стадии; при этом низкомолекулярное соединение будет выступать не в роли удлинителя цепи, а в роли заместителя (мономерного или фрагментального) функциональных групп (зфг) в олигомере:



Таким образом, заместитель функциональных групп — это низкомолекулярное соединение, которое применяется для замещения одних функциональных групп в олигомерах и полимерах на другие, позволяющие синтезировать блок-сополимеры заданного строения. Заместители функ-

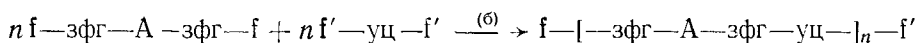
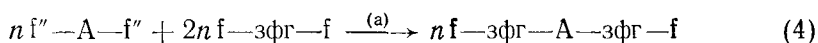
циональных групп можно разделить на заместители, остатки которых входят в состав макромолекулы блок-сополимера (мономерные и фрагментальные заместители), и на заместители, которые не входят в состав макромолекулы блок-сополимера ( $H_2O$ ,  $POCl_3$  и т. п.).

Однокомпонентные многоблочные блок-сополимеры образуются при взаимодействии эквимольных количеств дифункционального олигомера с одним удлинителем цепи

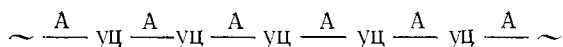


или одновременно с несколькими удлинителями цепи различной химической природы. В последнем случае можно говорить о регулярном или нерегулярном чередовании удлинителей различной природы по макроцепи блок-сополимера.

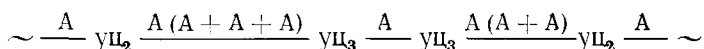
Перед синтезом многоблочного блок-сополимера исходные олигомеры с целью замены неактивных по отношению к выбранному удлинителю цепи функциональных групп на активные могут быть подвергнуты взаимодействию со строго стехиометрическим или избыточным количеством заместителей функциональных групп:



Среди однокомпонентных многоблочных блок-сополимеров можно различать блок-сополимеры с постоянными:



и меняющимися (например, за счет одного из нескольких удлинителей цепи, не образующих аномального звена при объединении двух олигомеров) длинами блоков

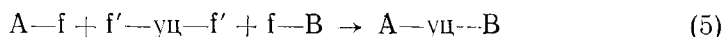


К последнему виду блок-сополимеров могут быть отнесены все полимеры, содержащие в своих макромолекулах аномальные звенья.

### Б. Двухкомпонентные блок-сополимеры поликонденсационного типа

Синтезу и исследованию свойств этого вида блок-сополимеров в настоящее время уделяется наибольшее внимание, в связи с чем рассмотрим эти блок-сополимеры более подробно.

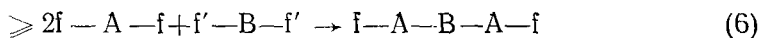
Двухкомпонентные двухблочные блок-сополимеры вида  $A-B$  могут быть получены при взаимодействии двух полимеров, содержащих на концах своих макроцепей по одной, способной к реакции поликонденсации функциональной группе, а также при взаимодействии стехиометрического количества удлинителя цепи с эквимольной смесью двух полимеров, молекулы которых содержат по одной функциональной группе на концах цепи:



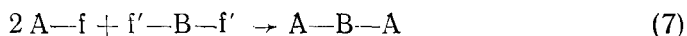
При этом отличающиеся по своему составу или строению полимеры  $A-\bar{f}$  и  $\bar{f}-B$  могут относиться либо к одному типу полимеров (простой полиэфир, полиамид и т. п.), либо к двум различным типам полимеров (поликарбонат и полиорганосилоксан, сложный полиэфир и простой полиэфир и т. п.).

Двухкомпонентные трехблочные блок-сополимеры с последовательностью блоков  $A-B-A$  или  $B-A-B$  могут быть получены при взаимо-

действии дифункционального олигомера В или А с избытком олигомера А или В соответственно:



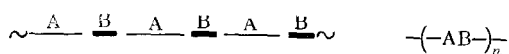
Если один из исходных олигомеров содержит лишь одну функциональную группу на конце цепи, то синтез трехблочного сополимера упрощается:



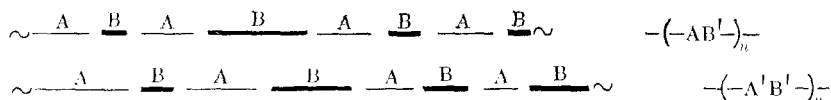
Двухкомпонентные многоблочные блок-сополимеры поликонденсационного типа могут быть регулярно-чередующимися или нерегулярно-чередующимися (регулярными и нерегулярными).

### 1. Регулярно-чередующиеся блок-сополимеры

Регулярно-чередующиеся блок-сополимеры — многоблочные блок-сополимеры с регулярным чередованием по длине макроцепи блоков различной природы. Среди блок-сополимеров этого вида следует различать регулярно-чередующиеся блок-сополимеры с постоянными (в пределах той полидисперсности, с которой были получены исходные олигомеры заданной массы) длинами блоков:

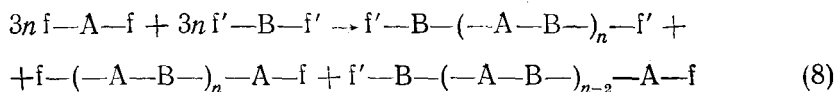


и регулярно-чередующиеся блок-сополимеры с меняющимися длинами блоков (одного или обоих):



По-видимому, в связи с различным поведением при определенных условиях блоков одной природы, но различной длины, блок-сополимеры  $-(\underline{AB})_n-$ ,  $-(\underline{A'B})_n-$ ,  $-(\underline{AB'})_n-$  и  $-(\underline{A'B'})_n-$  будут проявлять различные свойства.

Регулярно-чередующиеся двухкомпонентные многоблочные блок-сополимеры могут быть получены в одну стадию, когда исходные олигомеры имеют разнотипные взаимодействующие друг с другом концевые функциональные группы:



Если же исходные олигомеры имеют однотипные не взаимодействующие друг с другом концевые функциональные группы, регулярно-чередующиеся блок-сополимеры образуются в две стадии, причем необходимо применение заместителя функциональных групп. При этом по сравнению с предыдущим случаем образуется более широкий спектр различных макромолекул блок-сополимера, которые отличаются друг от друга

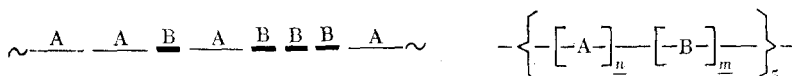
природой концевых блоков, звеньев и функциональных групп:

$$\begin{aligned}
 & 10nf - A - f + 20nf' - \text{зфг} - f' \xrightarrow{(a)} 10nf' - \text{зфг} - A - \text{зфг} - f' \xrightarrow{(6)} \\
 & \xrightarrow{+10nf - B - f} f - B - (-\text{зфг} - A - \text{зфг} - B -)_n - f + \\
 & + f - (-A - \text{зфг} - B - \text{зфг} -)_n - A - f + f - B - (-\text{зфг} - A - \text{зфг} - B -)_{n-2} - \\
 & - \text{зфг} - A - f + f' - \text{зфг} - B - (-\text{зфг} - A - \text{зфг} - B -)_n - f + \\
 & + f' - \text{зфг} - B - (-\text{зфг} - A - \text{зфг} - B -)_n - \text{зфг} - f' + \quad (9) \\
 & + f' - \text{зфг} - (-A - \text{зфг} - B - \text{зфг} -)_n - A - f + \\
 & + f' - \text{зфг} - (-A - \text{зфг} - B - \text{зфг} -)_n - A - \text{зфг} - f' + \\
 & + f' - \text{зфг} - B - (-\text{зфг} - A - \text{зфг} - B -)_{n-2} - \text{зфг} - A - f + \\
 & + f - B - (-\text{зфг} - A - \text{зфг} - B -)_{n-1} - \text{зфг} - A - \text{зфг} - f' + \\
 & + f' - \text{зфг} - B - (-\text{зфг} - A - \text{зфг} - B -)_{n-2} - \text{зфг} - A - f
 \end{aligned}$$

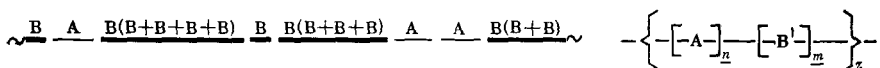
Таким образом, макромолекулы двухкомпонентных регулярно-чередующихся многоблочных блок-сополимеров поликонденсационного типа отличаются друг от друга молекулярной массой как самих макромолекул в целом, так и составляющих их блоков, химическим составом и строением, неоднородностью в распределении основных и аномальных звеньев по цепи (блоков и макромолекулы), а также природой концевых блоков, звеньев и функциональных групп.

## 2. Нерегулярно-чередующиеся блок-сополимеры

Нерегулярно-чередующиеся блок-сополимеры — это многоблочные блок-сополимеры с нерегулярным чередованием блоков различной природы. Среди блок-сополимеров этого вида следует различать нерегулярно-чередующиеся блок-сополимеры с постоянными (в пределах той полидисперсности, с которой были получены исходные олигомеры заданной массы) длинами блоков:



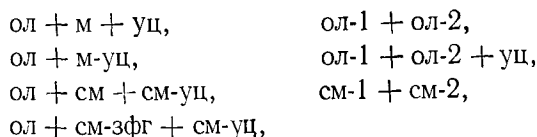
и нерегулярно-чередующиеся блок-сополимеры с меняющимися (например, при удлинении блока В без появления аномального звена) длинами блоков (одного или обоих):



(индексы  $n$  и  $m$  — обозначения, означающие нерегулярное распределение блоков А и В по макроцепи).

К настоящему времени описано значительное число методов синтеза нерегулярно-чередующихся двухкомпонентных блок-сополимеров; еще большее их число представляется возможным, исходя из тех перспектив, которые предоставляет сам принцип синтеза этих блок-сополимеров. Запишем эти методы синтеза в сокращенном виде (каждое слагаемое представляет собой индивидуальное вещество):



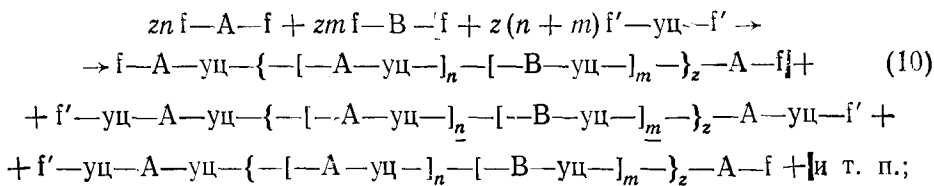


где ол — дифункциональный олигомер; м — мономер (вещество, способное к гомополиконденсации); м-уц — вещество, выступающее одновременно как мономер и как удлинитель цепи; см — сомономер (вещество, не способное к гомополиконденсации); см-уц — вещество, играющее роль сомономера и удлинителя цепи (например, диол при синтезе полиуретанов); см-зфг — вещество, играющее роль сомономера и заместителя функциональных групп (например, диизоцианат при одном из методов синтеза полиуретанов).

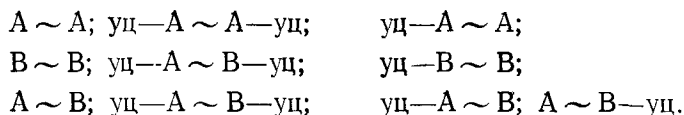
Рассмотрим блок-сополимеры, получаемые двумя из наиболее часто применяемых методов синтеза нерегулярных блок-сополимеров.

а) Нерегулярные (ол-1+ол-2+уц) двухкомпонентные многоблочные блок-сополимеры

Такие блок-сополимеры образуются, когда исходные олигомеры с односторонними не взаимодействующими друг с другом концевыми функциональными группами с помощью удлинителя цепи в одну стадию объединяются в общую макроцепь:



всего возможно 10 сочетаний концевых блоков, звеньев и функциональных групп:



Макромолекулы нерегулярных (ол-1+ол-2+уц) двухкомпонентных многоблочных блок-сополимеров поликонденсационного типа отличаются друг от друга молекулярной массой как самих макромолекул в целом, так и составляющих их блоков, химическим составом (определяющимся в основном массовым и числовым содержанием блоков различной природы) и химическим строением, неоднородностью в распределении основных и аномальных звеньев по цепи (блоков и макромолекул), неоднородностью в распределении блоков различного химического состава или строения по макроцепи, а также природой концевых блоков, звеньев и функциональных групп (см. (10)).

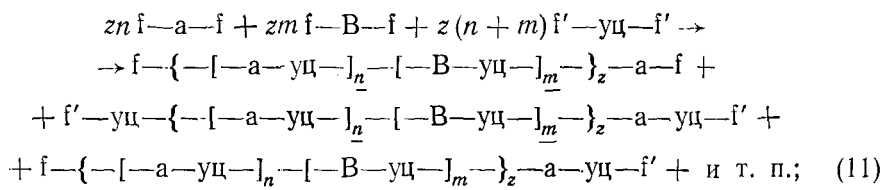
Как можно видеть из приведенных примеров, удлинитель цепи — это низкомолекулярное соединение (мономерное или фрагментальное), которое способно вступать в реакцию с олигомерами или низкомолекулярными полимерами, имеющими концевые функциональные группы, и тем самым приводить к удлинению полимерной цепи. Кроме того, в роли удлинителя цепи выступают такие соединения, которые одновременно взаимодействуют с исходным олигомером и с низкомолекулярным соединением, предназначенным для синтеза блока иной, чем олиго-

мер, природы. Удлинитель цепи в зависимости от химического строения исходного олигомера может быть однородным (его остаток содержится в цепи олигомера) или инородным по отношению к олигомеру (олигомер не содержит остатков такой природы). При этом если удлинитель цепи использовался для синтеза хотя бы одного из исходных олигомеров, то массовое содержание блоков различного химического состава или строения связано уже не только с числом блоков А или В в одной макроцепи, но и с их длиной, которая может отличаться от длины исходных олигомеров (нерегулярно-чередующийся блок-сополимер с меняющимися длинами блоков). Если удлинитель цепи инородный, то общая масса блоков одной природы будет определяться их числом в макромолекуле.

Число блоков А и В в макроцепи — величина статистическая и зависит от длины всей макроцепи, условий синтеза блок-сополимера, относительной реакционной способности концевых функциональных групп олигомеров, а также от природы удлинителя цепи. А именно, в случае однородного удлинителя число соответствующих (родственных) ему блоков, например А, может значительно снижаться за счет их удлинения без появления разноразности. В случае инородного удлинителя цепи каждый блок макроцепи, включая блоки одной и той же природы, отделен от другого аномальным звеном. Поэтому в данной ситуации число блоков А или В, входящих в одну макроцепь, будет определяться числом олигомеров  $f-A-f$  или  $f-B-f$ , пошедших на образование этой макроцепи.

б) Нерегулярные (ол+см+см-уц) двухкомпонентные многоблочные блок-сополимеры

Такие блок-сополимеры образуются в одну стадию из исходного олигомера, например  $f-B-f$ , и мономера  $f-a-f$  или  $f''-a-f''$  с теми же, что и у олигомера, или другими функциональными группами, также способными вступать в реакцию с удлинителем цепи:



всего возможно 21 сочетание концевых блоков, звеньев и функциональных групп.

В данном случае (уравнение (11)) массовое содержание блоков  $A = -(-a-уц-)_n-$  в отдельных макромолекулах определяется не только числом этих блоков, но и их длиной. Вариации длин блоков А у нерегулярных (ол+см+см-уц) блок-сополимеров могут быть более многочисленны, чем в случае нерегулярных (ол-1+ол-2+уц) блок-сополимеров.

Как видно из приведенных на примере двухкомпонентных блок-сополимеров рассуждений, определение полной микроструктуры блок-сополимеров поликонденсационного типа является чрезвычайно сложной и важной задачей, которую еще предстоит решить. На современном этапе определение микроструктуры полимеров зачастую пока ограничивается определением молекулярно-массового распределения и распределения по химическому составу.

### В. Трехкомпонентные блок-сополимеры поликонденсационного типа

Можно различать следующие виды таких блок-сополимеров:

1. Трехкомпонентные трехблочные блок-сополимеры, имеющие распределение блоков различной химической природы по макроцепи вида  $A-B-C$ ,  $A-C-B$  или  $B-A-C$ .

2. Трехкомпонентные многоблочные блок-сополимеры. Эти блок-сополимеры могут быть регулярно-чередующимися  $[-A-B-C-]_z-$ ,  $[-A-C-B-]_z-$ ,  $[-B-A-C-]_z-$  или нерегулярными  $- \{ [-A-]_n - [-B-]_m - [-C-]_p - \}_z -$  и т. п. с постоянными или меняющимися длинами блоков.

На свойства трехкомпонентных блок-сополимеров значительное влияние должно оказывать распределение различных блоков по макроцепи сополимера. Синтез трехкомпонентных многоблочных блок-сополимеров в зависимости от химической природы составляющих блоков и от требуемого строения конечного полимерного продукта может осуществляться в одну или две стадии на основе одно- или дифункциональных олигомеров, а также требовать использования различных удлинителей цепи и заместителей функциональных групп. В качестве исходных соединений могут также быть использованы двух-, трех- и многоблочные заготовки с концевыми функциональными группами.

### Г. Многокомпонентные блок-сополимеры поликонденсационного типа

Можно различать следующие виды этих блок-сополимеров:

1. Многокомпонентные блок-сополимеры с числом блоков в цепи, равным числу компонентов или незначительно превышающим его, например четырехкомпонентные четырехблочные  $A-B-C-D$ , пятикомпонентные шестиблочные  $A-B-C-D-E-A$  и т. п. Эти блок-сополимеры могут иметь большое число аналогов, отличающихся друг от друга распределением блоков различной химической природы по макроцепи.

2. Многокомпонентные многоблочные блок-сополимеры, которые могут быть регулярно-чередующимися с постоянными или меняющимися длинами блоков  $[-A-B-C-D-E-]_z-$  и т. п. или нерегулярными с постоянными или меняющимися длинами блоков  $- \{ [-A-]_n - [-B-]_m - [-C-]_p - [-D-]_q - \}_z -$  и т. п.

### III. ОДНОТИПОВЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ

Однотиповые блок-сополимеры поликонденсационного типа представляют собой сополимеры, состоящие из одинаковых или различных по составу и строению блоков полимеров одного типа. Синтез этих блок-сополимеров может осуществляться с целью: а) увеличения молекулярной массы низкомолекулярных полимеров, обладающих одной или двумя концевыми функциональными группами; б) получения полимеров с равномерным распределением функциональных групп по цепи; в) модификации свойств полимера за счет остатков удлинителя цепи (мономерного или фрагментального); г) модификации свойств полимера путем введения в его макромолекулу блоков полимер-аналога, отличающегося по свойствам.

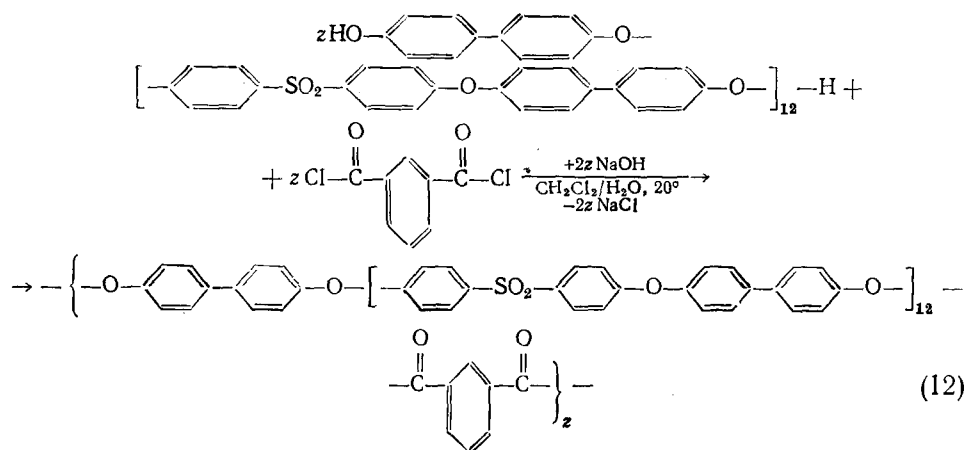
Увеличение с помощью удлинителя цепи молекулярной массы полимеров может иметь в ряде случаев важное значение, так как известен

ряд процессов, позволяющих получать лишь низкомолекулярные полимеры. В частности, молекулярная масса полифениленоксида на основе 2,6-диметилфенола может быть увеличена в два раза при взаимодействии его натриевой соли с 4,4'-дихлордифенилсульфоном<sup>23</sup>. Образовавшийся в результате двухблочный блок-сополимер позволил получить прочные, относительно гибкие пленки.

Невысокая молекулярная масса полимеров с системой сопряженных кратных связей сильно ухудшает их физико-механические свойства и снижает возможности получения полимерных материалов на их основе. Удлинение молекул таких низкомолекулярных полимеров с помощью удлинителей цепи, например полициффового основания на основе *пара*-фенилендиамина и бензила с помощью диизоцианата или дикарбоновой кислоты<sup>24</sup>, приводит, согласно (1), к образованию многоблочных блок-сополимеров с улучшенными физико-механическими и хорошими полупроводниковыми свойствами.

Блок-сополимеры, полученные на основе олигомеров и трехфункциональных удлинителей цепи (две группы из трех одной природы), могут представлять интерес в качестве полимеров, способных к структурированию с заданной частотой химической сетки, а также в качестве исходных полимеров для синтеза привитых сополимеров с заданной частотой расположения точек ветвления.

Модификация свойств полимеров путем введения в них остатков мономерного или фрагментального удлинителя цепи, например при взаимодействии дифункциональных олигомеров с удлинителем цепи (см. (1)), привлекает своей простотой: к любому дифункциональному олигомеру, предназначенному для синтеза в дальнейшем двухтиповых блок-сополимеров, можно подобрать целый ряд доступных удлинителей цепи. Например, дигидроксилсодержащие олигоарилсульфоноксиды могут реагировать с хлорангидридами ароматических<sup>25</sup> и алифатических<sup>26</sup> дикарбоновых кислот



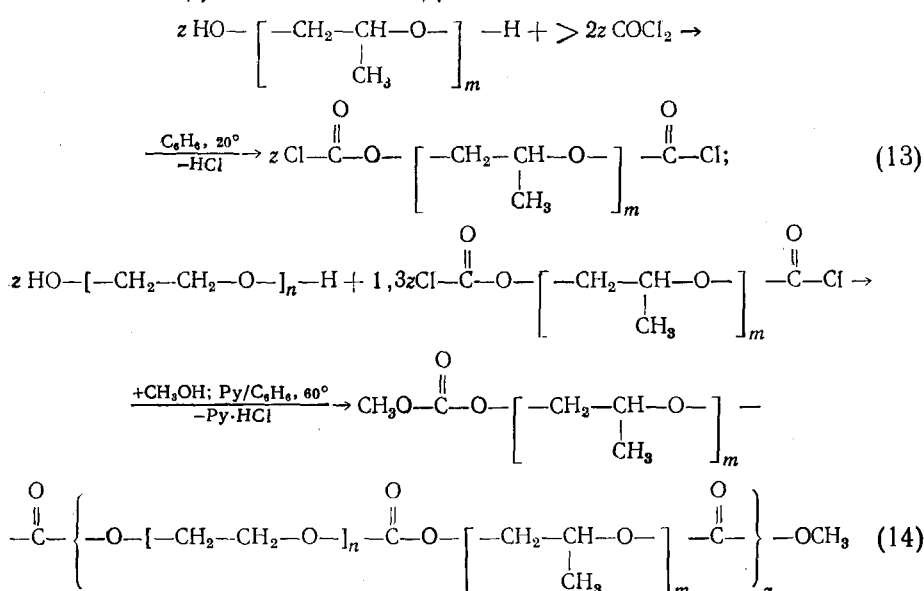
и с ароматическими дисульфохлоридами<sup>25</sup>. Полученные блок-сополимеры обладают высокой термической и гидролитической устойчивостью, имеют высокие механические и диэлектрические свойства. Сегментально-мономерные блок-сополимеры с улучшенными механическими свойствами получены из низкомолекулярных поликарбонатов с концевыми хлорформилными группами и диаминов, например пиперазина<sup>27</sup>. Модифицированные полихиназолы с улучшенными термическими свойствами и хорошей растворимостью в ряде растворителей были получены

при взаимодействии олигохиназолонов с концевыми аминогруппами и диангирида пиромеллитовой кислоты<sup>28</sup>.

Во всех приведенных выше примерах описаны однокомпонентные блок-сополимеры, однако не меньший интерес представляет синтез двухкомпонентных однотиповых блок-сополимеров, от которых можно ожидать интересных сочетаний свойств полимер-аналогов.

#### 1. Полиэфир(-О)-полиэфирные(-О-)блок-сополимеры

Регулярно-чередующиеся многоблочные полиэтиленоксид-полипропиленоксидные блок-сополимеры получены<sup>29</sup>, согласно уравнению (4), конденсацией  $\alpha,\omega$ -дигидроксиполиэтиленоксида с  $\alpha,\omega$ -бис-хлорформат-полипропиленоксидом. Хлорформатное производное  $\alpha,\omega$ -дигидрокси-пропиленоксида получили с помощью фосгена, который выступает здесь как заместитель функциональных групп:



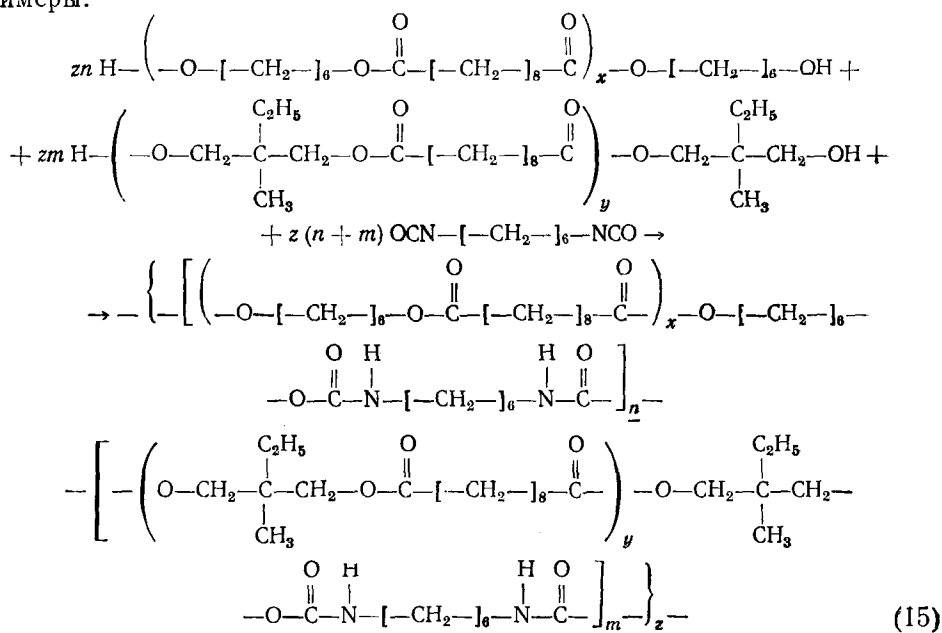
В полученных блок-сополимерах кристаллическую ламеллярную фазу составляют полиэтиленоксидные блоки, а аморфную фазу — полипропиленоксидные блоки. Степень кристалличности многоблочных сополимеров по данным дилатометрии на 60% ниже степени кристалличности соответствующих трехблочных сополимеров. Кристалличность образцов возрастала при их отжиге; температуры плавления блок-сополимеров составляли в зависимости от состава от 37 до 56°<sup>29</sup>.

Нерегулярные (ол+м-уц) многоблочные поли-2,6-диметил-фениленоксид — поли-2,6-дифенил-фениленоксидные блок-сополимеры получены при дегидрополиконденсации 2,6-диметилфенола в присутствии олиго-2,6-дифенил-фениленоксида<sup>30</sup>. Окисление смеси 2,6-диметилфенола с 2,6-дифенилфенолом приводит к образованию статистического сополимера; окисление 2,6-дифенилфенола в присутствии заранее полученного поли-2,6-диметил-фениленоксида приводит к смеси части исходного полимера и вновь полученного статистического сополимера за счет обменных процессов, протекающих в ходе дегидрополиконденсации. Олиго-2,6-диметил-фениленоксидные блоки в зависимости от метода выделения блок-сополимера из реакционной массы могут составлять аморфную или кристаллическую фазу. Олиго-2,6-дифенил-фениленоксидные блоки в выделенном сополимере всегда составляют аморфную

фазу, однако при прогреве они кристаллизуются, в то время как олиго-2,6-диметил-фениленоксидные блоки аморфизуются. Синтезированные блок-сополимеры неоднородны по химическому составу: при прогреве их растворов в *m*-ксилоле в осадок выпадают макромолекулы, обогащенные олиго-2,6-дифенил-фениленоксидными блоками.

## 2. Полиэфир(-COO-)—полиэфирные(-COO-) блок-сополимеры

Имеются многочисленные примеры синтеза двухкомпонентных блок-сополимеров, составляющие блоки которых относятся к сложным полиэфирам. В частности, при взаимодействии смеси двух гидроксил- или карбоксилсодержащих низкомолекулярных алифатических (полиэтиленсебацат, полиэтиленисукцинат, полиэтиленадипинат и полипропиленадипинат<sup>31</sup>, полибутиленсукцинат и полибутиленсебацат<sup>32</sup>, полигексаметиленсебацат и поли-2-метил-2-этил-1,3-пропиленсебацат<sup>33</sup>) или ароматических и алифатических (полиэтилентерефталат и полиэтиленисукцинат, полиэтиленадипинат и т. п.<sup>34</sup>) полиэфиров с диизоцианатами получены нерегулярные (ол-1+ол-2+уц) блок-сополимеры:



Многоблочные полигексаметиленсебацат—поли-2-метил-2-этил-1,3-пропиленсебацатные блок-сополимеры (см. (15)) содержат блоки изомерных полимеров, имеющих одинаковый химический состав, но различную химическую структуру: первый полимер высококристалличен с  $T_{пл} = -70^\circ$ , второй полимер полностью аморфен; его  $T_{ст} = -69^\circ$ <sup>33</sup>. Эти блок-сополимеры содержат кристаллическую и аморфную фазы, причем по мере увеличения содержания кристаллизующихся олигогексаметиленсебацатных блоков в блок-сополимере, т. е. по мере того как число этих блоков в макроцепи снижается, степень кристалличности блок-сополимеров возрастает. Предполагают<sup>35</sup>, что это связано с сильной зависимостью кристалличности этих блоков от их молекулярной массы, т. е. что изолированный блок как бы восстанавливает свою первоначальную длину и его способность к кристаллизации и агрегации с другими кристаллизующимися блоками той же природы при этом воз-

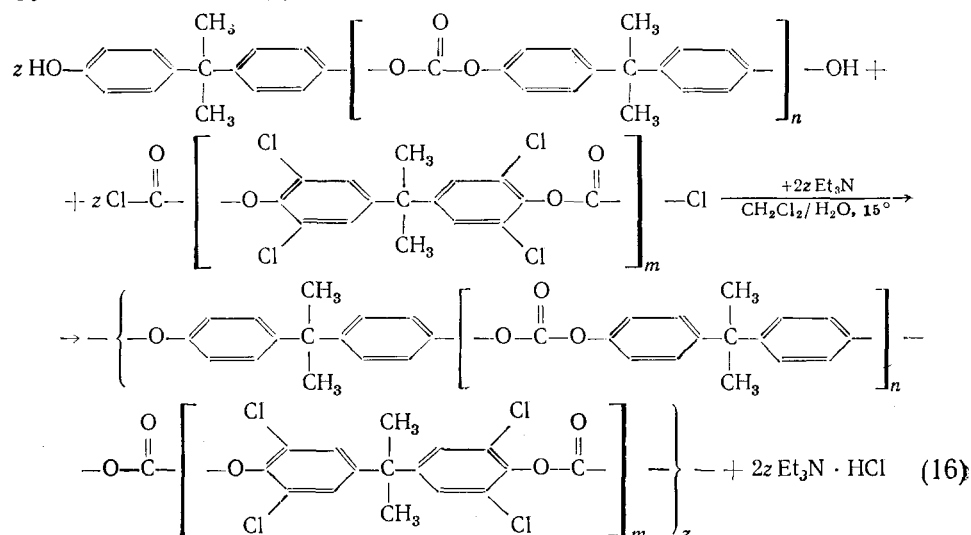
растает. Проведенные диэлектрические релаксационные исследования образцов показывают, что  $\beta$ -релаксационные процессы в блок-сополимерах зависят от их состава и связаны с релаксацией полиметиленовых фрагментов цепи<sup>36</sup>.

Нерегулярные (ол+см+см-уц) полиэфир (-COO-) — полиэфирные (-COO-) блок-сополимеры получены из олигобутиленадипината с концевыми гидроксильными группами, бутиленгликоля и диметилтерефталата<sup>37</sup>. Эти блок-сополимеры проявляют свойства термоэластопластов.

Регулярно-чередующиеся полидекаметилентерефталат — полидекаметиленизофталатные блок-сополимеры получены взаимодействием заранее полученных олигомеров, один из которых содержал гидроксильные, а другой — хлорангидридные концевые функциональные группы<sup>38</sup>. Эта же методика была использована для синтеза других подобных блок-сополимеров.

### 3. Поликарбонат — поликарбонатные блок-сополимеры

Типичным методом синтеза этих блок-сополимеров является взаимодействие двух реакционных растворов, содержащих приготовленные в условиях межфазной поликонденсации на основе различных бисфенолов олигокарбонаты с гидроксильными или хлорформиатными концевыми функциональными группами<sup>29</sup>:



По своей термостойкости поликарбонат — поликарбонатные блок-сополимеры превосходят статистические сополимеры аналогичного состава. Некоторые из них рекомендованы в качестве основы для фотографических материалов.

Поликарбонат — поликарбонатные блок-сополимеры могут быть получены и по другим схемам синтеза, например путем дозированного внесения исходных веществ в реакционную среду, путем взаимодействия смеси заранее полученного олигокарбоната и бисфенола с фосгеном — нерегулярные (ол+см+см-уц) блок-сополимеры и т. п.

### 4. Полисульфид — полисульфидные блок-сополимеры

Нерегулярные (ол-1+ол-2) алифатические многоблочные полисульфид — полисульфидные блок-сополимеры могут быть получены окислением смеси двух или более жидких (М. м. = 4000—8000) олигосульфидов

различного строения с концевыми меркаптановыми группами<sup>40</sup>. Такие блок-сополимеры обладают при низких температурах уникальными физико-механическими свойствами.

#### 5. Полиамид — полиамидные блок-сополимеры

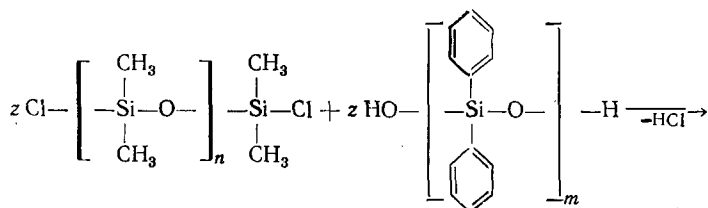
Полиамид — полиамидные блок-сополимеры поликонденсационного типа можно получить рядом способов, в частности при поликонденсации в расплаве смеси первичных и вторичных жирноароматических диаминов, значительно отличающихся друг от друга по реакционной способности, с алифатическими дикарбоновыми кислотами<sup>41</sup>. Эти кристаллизующиеся нерегулярные (см-1+см-2+см-3) блок-сополимеры двухфазны и имеют две температуры плавления.

Нерегулярные (ол-1+ол-2+уц) блок-сополимеры получены при взаимодействии смеси двух диаминосодержащих олигоамидов различного строения с диизоцианатами<sup>42</sup>. Двухкомпонентные блок-сополимеры с регулярным чередованием полиамидных блоков получены при взаимодействии диаминосодержащих и дихлорангидридсодержащих олигоамидов, полученных на основе *транс*-2,5-диметилпиперазина и дихлорангидридов таких дикарбоновых кислот как терефталевая, изофталевая и себациновая<sup>43, 44</sup>, а также на основе *пара*-диаминодифенила или *транс*-2,5-диметилпиперазина и дихлорангидрида терефталевой или адипиновой кислот<sup>45, 46</sup>.

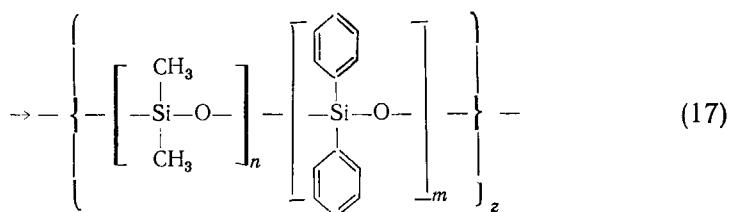
#### 6. Полиорганосилоксан — полиорганосилоксановые блок-сополимеры

Блок-сополимеры, состоящие из полиорганосилоксановых блоков могут быть получены разными способами; в частности, многоблочные регулярно-чередующиеся полидиметилсилоксан — полидифенилсилоксановые блок-сополимеры поликонденсационного типа получены при взаимодействии «живых» блок-сополимеров полимеризационного типа с удлинителем цепи<sup>47</sup>. Исходный четырехблочный блок-сополимер В—А—А—В получен при полимеризации гексаметилциклотрисилоксана в присутствии инициатора (комплекс дилитиевой соли 1,1,3,3-тетрафенилдисилоксандиола с гексаметилфосфорамидом) с последующим добавлением и полимеризацией гексафенилциклотрисилоксана. При сравнении структурированных полидиметилсилоксан-полидифенилсилоксановых блок-сополимеров лучшие свойства показывают многоблочные сополимеры. Оба типа блок-сополимеров имеют аналогичную морфологию, однако скорость образования доменов выше у многоблочного сополимера. Непрерывной аморфной фазой является полидиметилсилоксановая фаза, а дисперсной — кристаллические полидифенилсилоксановые домены<sup>48</sup>.

Регулярно-чередующиеся блок-сополимеры могут быть получены и при гетерофункциональной конденсации олигосилоксанов, например при взаимодействии  $\alpha, \omega$ -дихлорполидиметилсилоксана с  $\alpha, \omega$ -дигидрокси-полидифенилсилоксаном<sup>49</sup>:







а также при взаимодействии полидиорганосилоксандиолов с силоксановыми олигомерами, имеющими концевые ацетоксигруппы<sup>50</sup>, алкоксигруппы или атомы водорода.

**Нерегулярные** (ол-1+ол-2) полиорганосилоксан-полиорганосилоксановые блок-сополимеры могут быть получены при взаимодействии (в присутствии катализаторов) двух олигоорганосилоксандиолов<sup>49</sup> или смеси двух олигодиолов и силанола<sup>51</sup>. Легко структурирующиеся нерегулярные (ол+м-1-уц+м-2-уц) блок-сополимеры могут быть получены из олигоорганосилоксандиола, фенилтрихлорсилана и фенилметилдихлорсилана<sup>52</sup>.

#### IV. ДВУХТИПОВЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ

Двухтипковые блок-сополимеры представляют собой сополимеры, состоящие из блоков полимеров, относящихся к двум различным типам. Такие блок-сополимеры составляют подавляющее большинство среди известных к настоящему времени блок-сополимеров поликонденсационного типа. Синтез двухтипковых блок-сополимеров может осуществляться с целью: а) придания жесткоцепным полимерам эластичности, б) повышения прочностных характеристик эластомеров, в) придания полимерам гидрофильности, г) повышения газопроницаемости и селективности проницаемости полимеров, д) снижения вязкости расплавов жесткоцепных полимеров, е) придания антистатических свойств полимерам, ж) повышения химической устойчивости полимеров, з) создания биодеструктирующих полимеров и т. д.

Для достижения этих целей в одной макромолекуле путем поликонденсации объединяют блоки различных полимеров, обладающих самыми различными физико-химическими свойствами. Вместе с тем какими бы свойствами ни были бы наделены составляющие блоки блок-сополимеров, их можно разделить на: а) блоки с повышенной подвижностью цепи (гибкие блоки с низкой теплостойкостью) и б) блоки с пониженной подвижностью цепи (жесткие блоки с высокой теплостойкостью). В связи с этим все двухтипковые блок-сополимеры можно разделить на следующие группы:

**А. Эластопластичные блок-сополимеры** (сополимеры, содержащие блоки, значительно различающиеся по теплостойкости).

**Б. Термопластичные блок-сополимеры** (сополимеры, содержащие блоки с относительно близкой высокой теплостойкостью).

**В. Эластомерные блок-сополимеры** (сополимеры, содержащие блоки с относительно близкой низкой теплостойкостью).

Общий перечень блок-сополимеров, относящихся к той или иной группе, представлен в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

## Двухтиповые блок-сополимеры

## А. Эластопластичные блок-сополимеры

Гибкий блок А	Жесткий блок В	Ссылки
Простой алифатический полиэфир	Полиуретан *	14—17, 54—57
То же	Полимочевина *	14—17, 54—57
»	Сложный полиэфир:	
»	жирноароматический	58—84
»	ароматический	84—87
»	Поликарбонат	88—92
»	Полиарилсульфоноксид	93
»	Полиамид	94—100
»	Полистирол	101—103
»	Целлюлоза	110—112
Сложный алифатический полиэфир	Полиуретан *	54—56
То же	Полимочевина *	54—56
»	Поликарбонат	88, 113—115
»	Полиамид	116—117
Полидиен	Полиуретан *	55, 56, 61
То же	Полимочевина *	55, 56, 61
»	Полиамид	119
»	Полиимид	120
Алифатический полисульфид	Полиуретан	121
То же	Полиимидотиоэфир	122
Полиорганосилоксан	Полиуретан *	54
То же	Полимочевина	54
»	Политетраметиленилфениленил- локсан	123—125
»	Полистирол	126—129
»	Поли- $\alpha$ -метилстирол	130
»	Поликарбонат **	131—140
»	Полиарилсульфоноксид **	141—144
»	Простой полиэфир (ароматический)	145
»	Сложный полиэфир:	
»	жирноароматический	146, 147
»	ароматический	148—154
»	Полиамид	98, 155
»	Полиимид	156

## Б. Термопластичные блок-сополимеры

Жесткий блок А	Жесткий блок В	Ссылки
Поликарбонат	Полиуретан	157
То же	Полистирол	88, 158
»	Полифениленоксид	159
»	Сложный полиэфир (жирноаромати- ческий)	160
»	Полиарилсульфоноксид	161, 162
Полиарилсульфоноксид	Поликарбонат	161, 162
То же	Полистирол	8
»	Полифениленоксид	163
»	Сложный полиэфир	
»	жирноароматический	8
»	ароматический **	164, 165
Полистирол	Поликарбонат	88, 158
То же	Сложный полиэфир	166
»	Полиарилсульфоноксид	8
»	Полиамид	166

ТАБЛИЦА 2 (окончание)

## Б. Термопластичные блок-сополимеры

Жесткий блок А	Жесткий блок В	Ссылки
Простой полиэфир	Поликарбонат	159
То же	Сложный полиэфир	167
»	Полиариленсульфоксид	163
Сложный полиэфир	Поликарбонат	160
То же	Полиариленсульфоксид	8, 164, 165
»	Полистирол	166
»	Простой полиэфир	167
»	Полиамид	168, 169
Полиамид	Полистирол	166
То же	Сложный полиэфир	168, 169

## В. Эластомерные блок-сополимеры

Гибкий блок А	Гибкий блок В	Ссылки
Полидиметилсилоксан	Простой полиэфир *	7, 170—172
То же	Сложный полиэфир	173

\* Блок-сополимеры, выпускаемые в промышленных масштабах.

\*\* Блок-сополимеры, выпускаемые в виде опытных партий.

## А. Эластопластичные блок-сополимеры

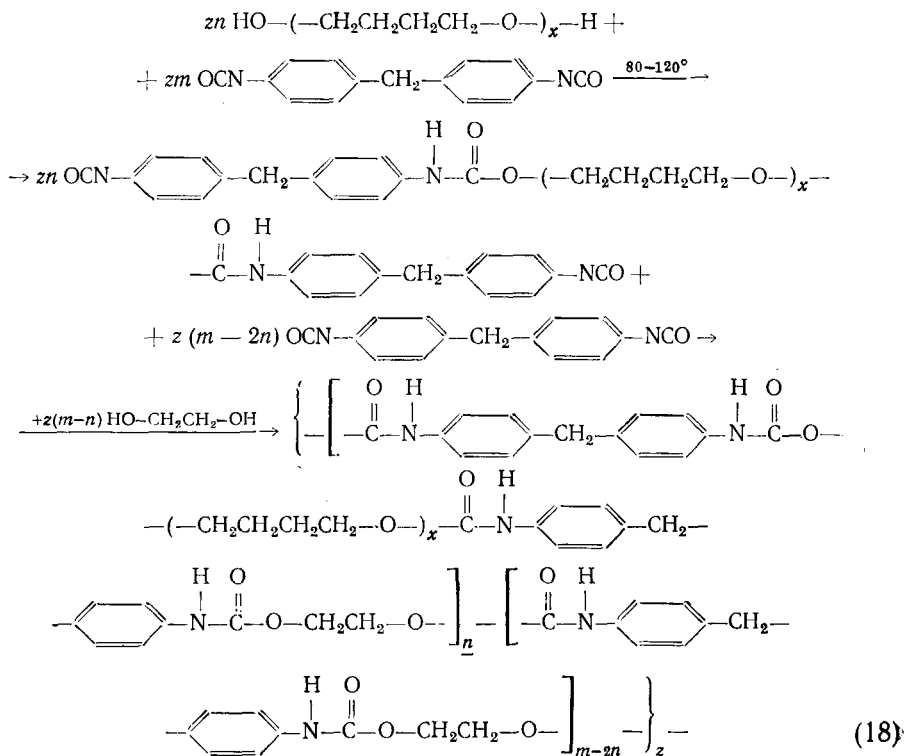
## 1. Блок-сополимеры, содержащие блоки простых алифатических полиэфиров

Простые алифатические полиэфиры представляют собой эластичные, способные к кристаллизации полимеры. Наличие полярных групп и высокая гибкость макромолекул обуславливают хорошую растворимость этих полимеров в органических растворителях. Полиэтиленоксид обладает уникальной растворимостью в воде. Одними из первых блок-сополимеров на основе алифатических полиэфиров были сегментированные полиуретаны, которые включают в себя полиуретановые и полимочевинные блок-сополимеры<sup>17</sup>.

## а) Полиуретан — полиалкиленоксидные блок-сополимеры

Полиуретан — полиалкиленоксидные блок-сополимеры, одни из первых блок-сополимеров поликонденсационного типа<sup>53</sup>, состоят из жестких полиуретановых блоков ( $T_{ст}$  или  $T_{пл}$  лежат в области 100—250°С), полученных на основе диизоцианата и низкомолекулярного гликоля, и гибких полиалкиленоксидных блоков ( $T_{ст} < 0^\circ\text{C}$ ). Регулярно-чередующиеся блок-сополимеры образуются при взаимодействии эквимольных количеств заранее полученных олигоуретан-диизоцианата и олигоалкиленоксиддиола. Нерегулярные (ол+см+ +см-уц) сополимеры образуются при одновременном смешении всех исходных веществ: олигодиола, низкомолекулярного гликоля и диизоцианата. Однако наибольшее практическое значение в настоящее время приобрели нерегулярные (ол+см-зфг+см-уц) уретановые блок-сополимеры, синтез которых осуществляется двухстадийным способом,

например:



В качестве исходных олигодиолов с молекулярной массой 1000—3000 при синтезе полиуретан — полиалкиленоксидных блок-сополимеров используются такие простые олигоэфирные олигопропиленоксид, олиготетраметиленоксид и т. п.; в качестве исходных диизоцианатов — 4,4'-дифенилметандиизоцианат, толуилдидиизоцианат, 1,6-гексаметилендиизоцианат и т. п.; в качестве низкомолекулярных гликолей чаще всего используются 1,2-этиленгликоль, 1,4-тетраметилэтиленгликоль и т. п.

Полиуретан — полиалкиленоксидные блок-сополимеры представляют собой микрогетерогенные двухфазные системы, в которых жесткие олигоуретановые блоки, выделенные за счет несовместимости блоков в отдельную фазу, образуют домены размером 30—100 Å, значительно упрочненные сильными межмолекулярными водородными связями. Благодаря наличию прочной физической сетки полиуретановые блок-сополимеры имеют высокую прочность, твердость, сопротивление раздиру и высокую устойчивость к истиранию<sup>14-17, 54-57</sup>.

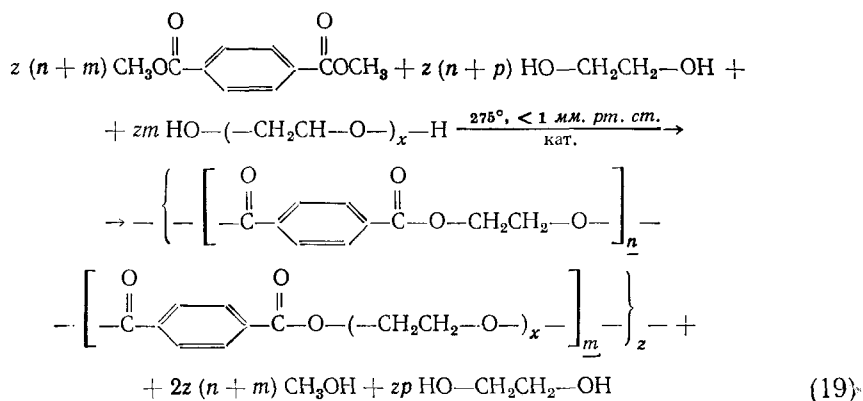
б) Полимочевин — полиалкиленоксидные блок-сополимеры

Основным различием в синтезе полиуретан- и полимочевин — полиалкиленоксидных блок-сополимеров является использование в последнем случае диаминов вместо гликолей. При этом из-за избытка диизоцианата (см. (18)) одновременно с ростом жестких олигомочевинных блоков происходит образование некоторого количества биуретовых поперечных связей<sup>55, 56</sup>. Полимочевинные в отличие от полиуретановых блок-сополимеров имеют меньшую устойчивость в расплаве, однако обладают более высокими показателями твердости. Более подробные

сведения о синтезе и свойствах полиуретан- и полимочевин — полиалкиленоксидных блок-сополимеров можно найти в обзорах<sup>14–17, 54–57</sup>.

в) Полиэфир (-COO-) — полиалкиленоксидные блок-сополимеры

В качестве жестких блоков в блок-сополимерах такого строения могут выступать жирноароматические или ароматические сложные полиэфиры. Блок-сополимеры, содержащие жесткие блоки кристаллизующегося полиэтилентерефталата ( $T_{пл} = 265^\circ$ ) и гибкие блоки полиэтиленоксида ( $T_{пл} = 65^\circ$ ,  $T_{ст} = -55^\circ$ ), как и сегментированные полиуретаны, были одними из первых полученных блок-сополимеров поликонденсационного типа<sup>58–60</sup>. Модификация полиэтилентерефталата путем замены части этиленгликоля на олигоэтиленоксиддиол с молекулярной массой 1000—6000 была предпринята с целью придания полиэтилентерефталатным волокнам гидрофильности, улучшенной окрашиваемости и повышенной эластичности. Синтез нерегулярных (ол+см+см-уц) полиэтилентерефталат — полиэтиленоксидных блок-сополимеров, содержащих обычно 20—30 масс. % гибких блоков, осуществляется в расплаве в присутствии катализатора:

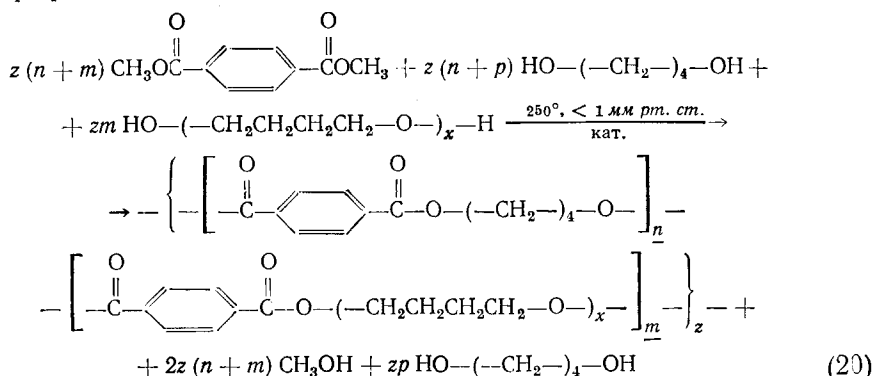


Дисперсной фазой в блок-сополимере является кристаллическая полиэтилентерефталатная фаза, а сплошной — аморфная полиэтиленоксидная фаза (олигоэтиленоксидные блоки с молекулярной массой 1000—3000 остаются аморфными, но при увеличении массы до 6000 может наблюдаться их кристаллизация). Дальнейшая модификация полиэтилентерефталата может осуществляться путем замены части диметилтерефталата на диметилизофталат<sup>61</sup> или путем синтеза полиэтилентерефталат — политетраметиленоксидных блок-сополимеров<sup>62</sup>.

По аналогии с полиэтилентерефталат — полиэтиленоксидными блок-сополимерами в последующие годы были синтезированы полипропилентерефталат-<sup>63</sup>, политетраметилентерефталат — полипропиленоксидные<sup>64</sup>, политетраметилентерефталат-<sup>65</sup> и полигексаметилентерефталат — полиэтиленоксидные<sup>66</sup> блок-сополимеры, а также полиалкилентерефталат — политетраметиленоксидные блок-сополимеры<sup>67</sup>. Среди полимеров такого типа наибольший интерес представляют политетраметилентерефталат — политетраметиленоксидные блок-сополимеры, производство которых под названием «Nyltel» осуществляется фирмой «Du Pont».

Синтез нерегулярных (ол+см+см-уц) политетраметилентерефталат — политетраметиленоксидных блок-сополимеров, первоначально предназначенных для изготовления прочных и эластичных волокон<sup>68</sup>, осуществляется в расплаве в присутствии катализаторов равновесной

переэтерификации<sup>69-71</sup>:



Молекулярная масса исходного олиготетраметилепоксида (М. м. = 1000—4000) чаще всего равна 1000, а его содержание в полимере равно 30—70 масс. %<sup>70</sup>. Именно в этом интервале состав блок-сополимер обладает наилучшими физико-механическими свойствами<sup>70-82</sup>.

Благодаря наличию кристаллической фазы блок-сополимеры нерастворимы в большинстве органических растворителей. Кристаллизация жестких блоков в политетраметилентерефталат—политетраметилепоксидах протекает очень быстро, благодаря чему не требуется отжиг изделий на их основе, чего нельзя, например, сказать о полиэтилентерефталат—полиэтиленоксидных блок-сополимерах, скорость кристаллизации жестких блоков в которых намного ниже<sup>72</sup>. Блок-сополимер, содержащий 67% гибкого блока, имеет  $T_{\text{пл}}=176^\circ$ ,  $T_{\text{ст}}=-78^\circ$ , напряжение при 300%-ном удлинении равно 110 кгс/см<sup>2</sup>, предел прочности при разрыве 400 кгс/см<sup>2</sup>, относительное удлинение при разрыве 800%.

Блок-сополимеры обладают необычной двухфазной структурой и состоят не из дискретных, а из непрерывных и взаимопроникающих кристаллических (в виде ламелл) и аморфных доменов<sup>73</sup>.

Промышленные марки полимера «Hytrel» содержат небольшое количество тетраметиленизофталатных звеньев<sup>70, 82</sup> и в зависимости от состава имеют предел прочности при разрыве 350—450 кгс/см<sup>2</sup>, а относительное удлинение при разрыве 500—600%. Блок-сополимеры имеют хорошие реологические свойства, низкую вязкость расплава, хорошую его стабильность и могут перерабатываться ротационным литьем, литьем под давлением и т. п.<sup>83</sup>. Они также отличаются хорошей химической стойкостью, устойчивостью к многократным деформациям, сопротивлением раздиру, прочностью на истирание и сопротивлением ползучести.

Нерегулярные (ол+см+см-уц) блок-сополимеры, содержащие жесткие блоки ароматических сложных полиэфигов (полиарилаты) и гибкие блоки полиэтиленоксида или полипропиленоксида получены в условиях высокотемпературной поликонденсации в растворе при взаимодействии смеси бисфенола, дихлорангидрида терефталевой кислоты и олигоалкиленоксиддиолов<sup>84, 85</sup>. Блок-сополимеры имели высокую термостойкость и улучшенную по сравнению с полиарилатами растворимость в органических растворителях, однако увеличение эластичности было незначительным. В то же время регулярно-чередующиеся полиарилат—полиэтиленоксидные блок-сополимеры, полученные в условиях низкотемпературной поликонденсации в растворе из олигоэтиленоксидбисхлорформата (1000—2000) и олигоарилатдиола на основе 4,4'-

диоксидифенил-2,2-пропана и дихлорангидрида терефталевой кислоты, имеют высокую прочность ( $100\text{--}350 \text{ кгс/см}^2$ ) и высокое относительное удлинение при разрыве ( $700\text{--}400\%$ ) соответственно. Кристаллической фазой в этих полимерах является полиарилатная, а аморфной — полиалкиленоксидная, причем при растяжении образцов наблюдается их упрочнение<sup>86</sup>.

Регулярно-чередующиеся полиарилат — полиэтиленоксидные блок-сополимеры, содержащие блоки аморфного полиарилата на основе фенолфталеина и дихлорангидрида терефталевой кислоты ( $1000\text{--}5000$ ) и блоки полиэтиленоксида ( $400\text{--}20000$ ), получены в условиях акцептор-нокаталитической поликонденсации из дигидроксилсодержащих олигоарилатов и олигоэтиленоксидов<sup>87</sup>. В качестве заместителя функциональных групп использовали не фосген<sup>86</sup>, а дихлорангидрид терефталевой кислоты. Эти блок-сополимеры при небольшой молекулярной массе олигоэтиленоксидных блоков аморфны, однако с возрастанием молекулярной массы гибких блоков ( $2000\text{--}20000$ ) наблюдается их выделение в отдельную фазу и кристаллизация. Блок-сополимеры имеют высокую прочность ( $200\text{--}1000 \text{ кгс/см}^2$ ) и высокое относительное удлинение при разрыве ( $800\text{--}100\%$ ).

г) Поликарбонат — полиалкиленоксидные блок-сополимеры

Регулярно-чередующиеся блок-сополимеры, содержащие жесткие олигокарбонатные блоки на основе 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана и фосгена и гибкие блоки полиэтиленоксида или политетраметиленоксида, образуются в условиях межфазной поликонденсации из предварительно полученного олигокарбонатдиола ( $2000\text{--}4700$ ) и олигоалкиленоксида ( $1000\text{--}3000$ ) с концевыми хлорформатными группами<sup>88, 89</sup>. Эти блок-сополимеры проявляют довольно хорошие механические свойства: их прочность равна  $100\text{--}150 \text{ кгс/см}^2$ , а относительное удлинение при разрыве  $>200\%$ . Скорость кристаллизации олигокарбонатных блоков в сополимерах намного выше скорости кристаллизации гомополикарбоната. Аморфной фазой в блок-сополимерах является полиалкиленоксидная фаза. Однако когда молекулярная масса гибких блоков достигает 3000, обнаруживается вторая кристаллическая фаза.

Нерегулярные (ол+см+см-уц) поликарбонат — полиалкиленоксидные блок-сополимеры получены в условиях низкотемпературной поликонденсации в растворе из смеси олигоалкиленоксиддиола (полиэтиленоксид, полипропиленоксид, политетраметиленоксид), 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана и фосгена<sup>90</sup>. Блок-сополимеры, содержащие  $\sim 50 \text{ масс.}\%$  олигоэтиленоксидных блоков ( $4000\text{--}6000$ ), имеют хорошие механические свойства: предел прочности  $500 \text{ кгс/см}^2$ , относительное удлинение при разрыве  $600\%$ . По этой же методике синтезированы блок-сополимеры, содержащие аморфные олигокарбонатные блоки на основе бисфенолов с объемными мостиковыми группами<sup>91</sup>. Предполагают<sup>91</sup>, что объемные норборненовые ядра в жестких блоках являются узлами физической сетки, сдерживающей подвижность макромолекул и придающей блок-сополимерам свойства термоэластопластов.

д) Полиариленсульфоноксид — полиалкиленоксидные блок-сополимеры

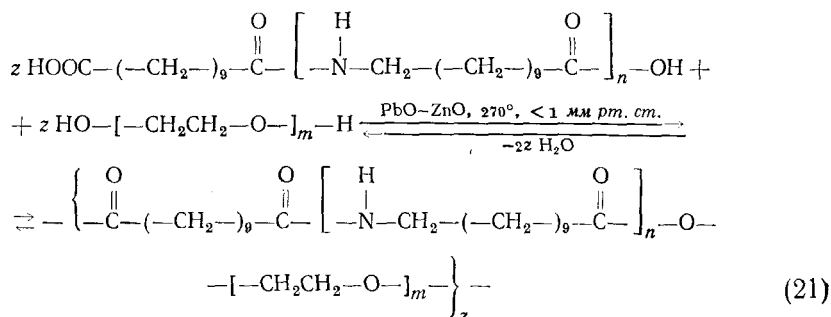
Регулярно-чередующиеся полиариленсульфоноксид — полиэтиленоксидные блок-сополимеры получены<sup>92</sup> согласно уравнению (21) из олигоариленсульфоноксиддиолов ( $2400$ ,  $4600$  и  $9100$ ) на основе 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана и 4,4'-дихлордифенилсульфона и олигоэтиленоксидов ( $400$ ,  $1000$ ,  $3000$  и  $15000$ ) с концевыми хлорангидридными группами. Блок-сополимеры с короткими гибкими блоками ( $400\text{--}3000$ ) однофазны и обладают хорошими механическими свойствами. Напри-

мер, сополимер, содержащий 58 масс.% жестких блоков с  $M. м. = 4600$  и 42 масс.% гибких блоков с  $M. м. = 3000$ , имеет предел прочности  $280 \text{ кгс/см}^2$  и относительное удлинение при разрыве 460%. Однако в блок-сополимерах с длинными ( $M. м. = 15000$ ) олигоэтиленоксидными блоками наблюдается кристаллическая фаза последних, и такие полимеры имеют низкие значения параметров, характеризующих механические свойства; например, для сополимера с жесткими блоками с  $M. м. = 4600$  и гибкими блоками с  $M. м. = 15000$  предел прочности равен  $180 \text{ кгс/см}^2$ , а относительное удлинение при разрыве 5%. Полиариленсульфоксид — полиэтиленоксидные блок-сополимеры в зависимости от состава набухают в воде на 1—120%, обладают хорошими антистатическими свойствами.

Описаны регулярно-чередующиеся полиариленсульфоксид — политетраметиленоксидные блок-сополимеры, полученные из олигоариленсульфоксиддиолов и олиготетраметиленоксидов с концевыми хлорформатными группами<sup>93</sup>.

е) Полиамид — полиалкиленоксидные блок-сополимеры.

Регулярно-чередующиеся блок-сополимеры с алифатическими полиамидными блоками (обычно полиамид 6 или полиамид 6,6) и блоками полиалкиленоксидов образуются при взаимодействии олигоалкиленоксидов, в которых концевые гидроксильные группы замещены (в одну или несколько стадий) на изоцианатные<sup>94</sup> или аминогруппы<sup>95</sup>, с олигоаминами, имеющими концевые амино- или карбоксильные группы. Недавно для синтеза регулярно-чередующихся полиамид(11) — полиэтиленоксидных блок-сополимеров была применена реакция дегидратации<sup>96, 97</sup>:



Исходные олигомеры несовместимы, поэтому в начальный период реакция идет в гетерогенной среде. Гетерогенность расплава исчезает, если перед реакцией в смесь олигомеров добавить 10 масс.% готового блок-сополимера<sup>97</sup>. Блок-сополимеры могут использоваться как термоэластопласты или как эластичные волокна.

С целью снижения  $T_{ст}$  и улучшения перерабатываемости ароматических полиамидов были получены многоблочные нерегулярные (ол + см-зфг + см-уц), нерегулярные (ол + зфг + см-зфг + см-уц) и трехблочные полиметафениленизофталамид — полиэтиленоксидные блок-сополимеры<sup>98</sup>.

Эти блок-сополимеры двухфазны: в непрерывной полиамидной фазе дисперсно распределена полиэтиленоксидная фаза (молекулярная масса блоков 1000—6000)<sup>99, 100</sup>. Реологические и физико-механические свойства сополимеров пока не опубликованы.

ж) Полистирол — полиалкиленоксидные блок-сополимеры

Многоблочные регулярно-чередующиеся полистирол — полиэтиленоксидные блок-сополимеры получены при удлинении цепи трехблочных



полиэтиленоксид — полистирол — полиэтилениоксидных сополимеров полимеризационного типа с концевыми гидроксильными группами фосгеном или дихлорангидридом дикарбоновой кислоты<sup>101</sup>. Другой метод синтеза блок-сополимеров заключается во взаимодействии олигостирол-диизоцианата (2000—6000) с олигоэтиленоксиддиолом (400—6000)<sup>102</sup>. Блок-сополимеры проявляют повышенную по сравнению с полистиролом абсорбируемость влаги воздуха, возрастающую по мере увеличения содержания гидрофильных блоков. Полистирол — полиэтилениоксидные сополимеры аморфны, но при изотермическом отжиге наблюдается иницируемое кристаллизацией выделение олигоэтилениоксидных блоков в отдельную фазу. Наибольшая скорость кристаллизации наблюдается для блоков с  $M_n = 6000$ ; они образуют двух- и трехскладчатые структуры, входящие в кристаллические домены<sup>103</sup>. Блок-сополимеры, содержащие гибкие блоки с  $M_n = 2000$ , не кристаллизуются. Короткие блоки в таких сополимерах действуют как пластификаторы, снижая температуру  $\alpha$ -переходов полистирольных блоков<sup>104</sup>.

Регулярно-чередующиеся полистирол — полиэтилениоксидные блок-сополимеры могут быть получены также при превращении «живого» олигостирола с концевыми карбанионными группами под действием избытка фосгена в *бис*-хлорформат с последующей его поликонденсацией с олигоэтиленоксиддиолом<sup>105</sup>.

Двухблочные и трехблочные полистирол — политетраметилениоксидные блок-сополимеры получены при взаимодействии «живого» олиготетраметилениоксидного катиона или дикатиона и «живого» олигостирольного аниона<sup>106</sup>. Многоблочные регулярно-чередующиеся полистирол — политетраметилениоксидные блок-сополимеры образуются при взаимодействии олиготетраметилениоксидного дикатиона и олигостирол-дикарбоксилата, использующегося вместо олигостирольного дианиона, так как последний вступает в побочные реакции<sup>107</sup> (см. уравнение (22)). Блок-сополимеры аналогичного строения получены при взаимодействии олигостирольного<sup>108</sup> или олиго- $\alpha$ -метилстирольного<sup>109</sup> дианионов с олиготетраметилениоксидным дикатионом, полученным с помощью инициатора  $AgPF_6$  — бромистый алкил. Предполагают, что реакция между «живыми» полимерными дианионами и дикатионами сопровождается отщеплением молекулы тетрагидрофурана.

### з) Целлюлоза — полиалкиленоксидные блок-сополимеры

Регулярно-чередующиеся целлюлоза — полиалкиленоксидные блок-сополимеры получены при взаимодействии замещенных, например ацетилированных олигомеров целлюлозы с концевыми гидроксильными группами и олигоалкиленоксидов с концевыми изоцианатными группами<sup>110–112</sup> (см. уравнение (23)). Ацетилирование целлюлозы позволяет проводить ее олигомеризацию и вместе с тем повышает ее устойчивость к биодеструкции. Если же синтезированные блок-сополимеры подвергнуть деацетилированию, то в результате образуются целлюлоза — полипропиленоксидные блок-сополимеры, способные к ферментатическому гидролизу. Причем биодеструкция блок-сополимеров протекает в несколько раз быстрее, чем деструкция целлюлозы<sup>111, 112</sup>.

Введение олигомерных блоков целлюлозы и других биодеструктирующихся полимеров (крахмал, казеин, желатин и т. п.) в макромолекулы полимеров, применяющихся для изготовления предметов массового потребления, представляет значительный интерес в связи с проблемой охраны окружающей среды. По-видимому, синтез биодеструктирующих блок-сополимеров с приемлемыми физико-механическими свойствами может оказаться одним из подходов к решению этой проблемы.



## 2. Блок-сополимеры, содержащие блоки сложных алифатических полиэфиров

Сложные алифатические полиэфиры представляют собой эластичные, способные к кристаллизации полимеры с низкими температурами плавления и стеклования. В этом плане они представляют собой важные, хотя и уступающие по свойствам простым полиэфирам, объекты для синтеза блок-сополимеров поликонденсационного типа.

### а) Полиуретан — полиэфирные (-COO-) блок-сополимеры

Эти блок-сополимеры состоят из жестких полиуретановых блоков, полученных на основе диизоцианата и низкомолекулярного гликоля, и гибких полиэфирных блоков с  $M_n = 1000-3000$ . В качестве исходных сложных олигоэфиров с концевыми гидроксильными группами чаще всего используются олигоэтиленадипинат, олигоэтиленсебацинат, олиготетраметиленадипинат и т. п. Среди полиуретан — полиэфирных (-COO-) блок-сополимеров наибольшее практическое значение приобрели нерегулярные (ол+см-зфг+см-уц) сополимеры (см. (18)). В отличие от аналогичных полиуретан — полиэфирных (-O-) блок-сополимеров, сегментированные полиуретаны на основе сложных алифатических полиэфиров обладают значительно меньшей гидролитической устойчивостью<sup>54-56</sup>.

### б) Полимочевин — полиэфирные (-COO-) блок-сополимеры

Эти блок-сополимеры синтезируются по тому же принципу, как и полиуретан — полиэфирные блок-сополимеры. Отличие заключается в том, что вместо низкомолекулярного гликоля (см. (18)) используется диамин<sup>54-56</sup>.

### б) Поликарбонат — полиэфирные (-COO-) блок-сополимеры

Регулярно-чередующиеся поликарбонат — полиэтиленадипинатные блок-сополимеры получены при взаимодействии олигоэтиленадипинат-бис-хлорформиата с олигокарбонатдиолом<sup>88</sup>. Нерегулярные (ол+см+см-уц) блок-сополимеры были получены при взаимодействии смеси олигокарбонатдиола на основе 4,4'-диоксифенил-2,2-пропана и олигокапролактондиола с фосгеном<sup>113</sup>. Эти блок-сополимеры обладают свойствами термоэластопластов. Отжиг образцов заметно ускоряет кристаллизацию поликарбонатных доменов, равномерно распределенных в аморфной полиэфирной фазе.

Описан также ряд других нерегулярных поликарбонат — поликапролактонных блок-сополимеров, содержащих поликарбонатные блоки на основе 2,2,4,4-тетраметилциклобутандиола<sup>114</sup> и различных бисфенолов<sup>115</sup>.

### г) Полиамид-полиэфирные (-COO-) блок-сополимеры

Регулярно-чередующиеся полиамид (12) — полиэтиленадипинатные блок-сополимеры получены в расплаве из алифатических олигоамидов с концевыми карбоксильными группами и олигоэтиленадипинатов с концевыми гидроксильными группами<sup>116</sup>. Блок-сополимеры обладают высокой прочностью и эластичностью. На структуру сополимеров значительное влияние оказывают побочные обменные процессы.

Блок-сополимеры, состоящие из жестких блоков ароматических полиамидов и гибких блоков поликапролактона, получены при взаимодействии олигокапролактона с концевыми изоцианатными группами и олигоамида с концевыми аминогруппами<sup>117</sup>.

## 3. Блок-сополимеры, содержащие блоки диеновых полимеров

Полидиены (полибутадиен, полиизопрен, полипиперилен, полихлоропрен и т. п.) представляют собой эластичные полимеры, способные к кристаллизации лишь при очень низких температурах. Благодаря высо-

кой подвижности макромолекул полидиены имеют низкие температуры стеклования; например, для *цис*-1,4-полибутадиена  $T_{ст} = -108^\circ$ . Возможности синтеза блок-сополимеров, содержащих гибкие блоки полидиенов, значительно возросли в последнее время в связи с развитием производства жидких «каучуков»<sup>118</sup>.

а) Полиуретан- и полимочевин — полидиеновые блок-сополимеры

В последние годы среди сегментированных полиуретанов все большее значение приобретают блок-сополимеры, состоящие из жестких олигоуретановых или олигомочевинных блоков и гибких олигодиеновых блоков (полибутадиен, полиизопрен, сополимеры бутадиена с акрилонитрилом и изопреном и т. п.). Эти блок-сополимеры обладают свойствами термоэластопластов и имеют высокую гидролитическую устойчивость<sup>55, 56, 61</sup>.

б) Полиамид — полидиеновые блок-сополимеры

Синтезированы нерегулярные (ол-1 + ол-2 + уц) поли-ε-капролактан — полибутадиеновые блок-сополимеры<sup>119</sup>; в качестве исходных соединений использованы олиго-ε-капролактан с концевыми аминогруппами, олигобутадиендиол и 4,4'-дифенилметандиизоцианат.

в) Полиимид — полидиеновые блок-сополимеры

Нерегулярные (ол + см + см-уц) многоблочные полиимид — полибутадиеновые блок-сополимеры получены на основе олигобутадиена с концевыми аминогруппами, *мета*-фенилендиамин и диангирида бензофенонтетракарбоновой кислоты<sup>120</sup>.

#### 4. Блок-сополимеры, содержащие блоки алифатических полисульфидов

Алифатические полисульфиды — тиокولات — представляют собой эластичные, способные кристаллизоваться при растяжении полимеры; температуры стеклования полисульфидных каучуков лежат в области от  $-20$  до  $-60^\circ\text{C}$ . Как полидисульфиды, так и политетрасульфиды относятся к каучукам специального назначения, характеризующимся высокой стойкостью к набуханию в растворителях, топливах и маслах, устойчивостью к озону и солнечному свету, пониженной влаго- и газопроницаемостью.

а) Полиуретан — полисульфидные блок-сополимеры

Блок-сополимеры, состоящие из жестких олигоуретановых и гибких алифатических олигосульфидных блоков, получают при использовании в качестве исходных соединений олигосульфиддитиолов, диизоцианатов и гликолей. Полиуретан — полисульфидные блок-сополимеры имеют более низкие  $T_{ст}$  по сравнению с полиуретан — полиэфирными (-COO-) блок-сополимерами и обладают хорошей радиационной стойкостью<sup>121</sup>.

б) Полиимидотиоэфир — полисульфидные блок-сополимеры

Нерегулярные (ол + см-зфг + см-уц) полиимидотиоэфир — полисульфидные блок-сополимеры получены из олигосульфиддитиола, *бис*-малеимида и сероводорода<sup>122</sup>. Эти блок-сополимеры проявляют свойства термоэластопластов, нерастворимы в органических растворителях. Большим препятствием при переработке блок-сополимеров через расплав является низкая термическая устойчивость полисульфидных блоков, деградация которых начинается при  $200^\circ\text{C}$ .

#### 5. Блок-сополимеры, содержащие блоки полиорганосилоксанов

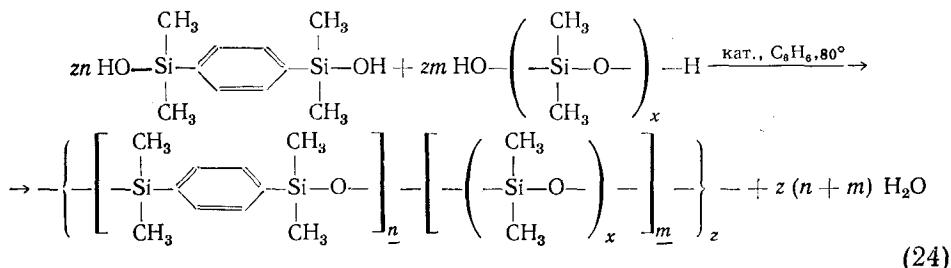
а) Полиуретан- и полимочевин — полиорганосилоксановые блок-сополимеры

Сегментированные полиуретаны, содержащие гибкие полиорганосилоксановые блоки, обладают по сравнению с полиуретанами на основе

олигоэфиров повышенной термической устойчивостью, хорошими низкотемпературными свойствами и высоким сопротивлением раздиру<sup>54</sup>.

б) Политетраметилсилфениленсилоксан — полидиметилсилоксановые блок-сополимеры

Нерегулярные (ол+м-уц) политетраметил-*пара*-силфениленсилоксан — полидиметилсилоксановые блок-сополимеры получены в присутствии неуравновешивающих катализаторов из олигодиметилсилоксандиола и тетраметил-*пара*-силфениленсилоксана<sup>123</sup>:



Полученные блок-сополимеры двухфазны: непрерывная фаза состоит из аморфных блоков полидиметилсилоксана, а дисперсная фаза представляет собой кристаллические домены блоков политетраметил-*пара*-силфениленсилоксана, плавящиеся в зависимости от состава сополимеров в интервале температур от 25 до 139°<sup>124</sup>. Блок-сополимеры проявляют свойства термоэластопластов, имеют предел прочности 70—200 кгс/см<sup>2</sup> и относительное удлинение при разрыве 500—960%<sup>125</sup>.

в) Полистирол — полидиметилсилоксановые блок-сополимеры

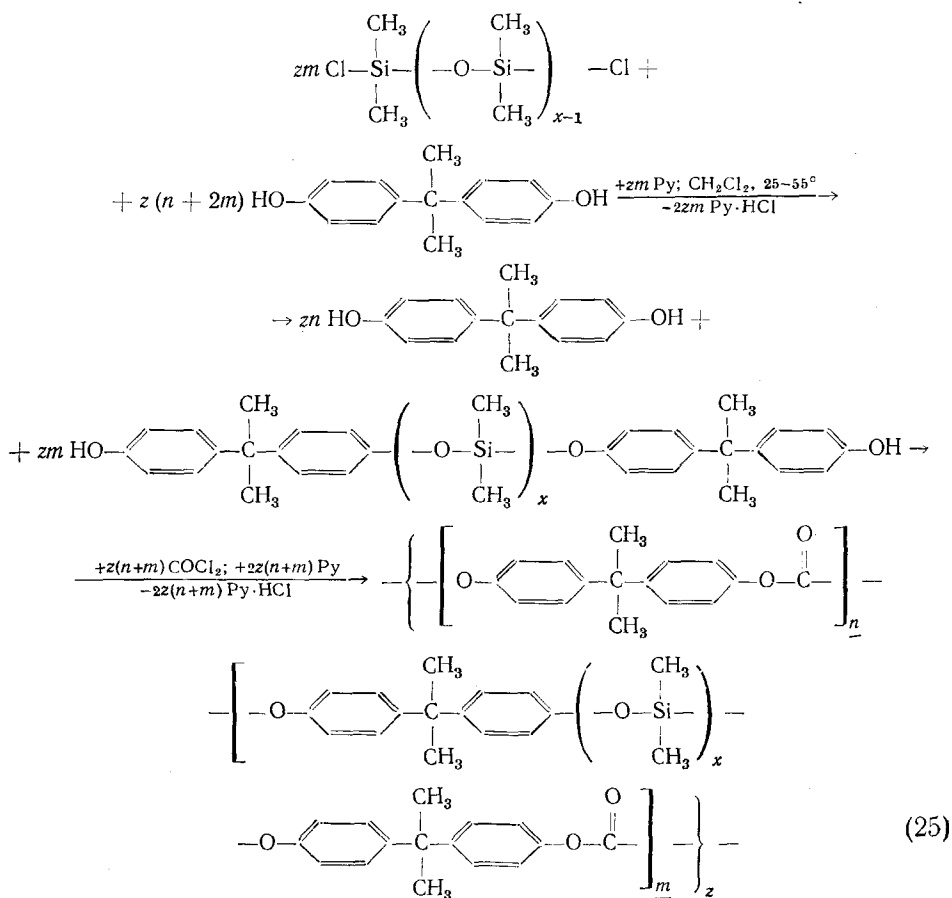
Регулярно-чередующиеся полистирол — полидиметилсилоксановые блок-сополимеры вида  $-(A-B-A)_n-$  получены при взаимодействии «живых» полидиметилсилоксан — полистирол — полидиметилсилоксановых блок-сополимеров полимеризационного типа с такими удлинителями цепи как дифенилдиэтоксисилан, диалкилдихлорсиланы или трифторпропилметилдихлорсилан<sup>126, 127</sup>. Эти блок-сополимеры представляют собой двухфазную систему, состоящую из непрерывной полидиметилсилоксановой фазы с  $T_{ст} = -120^\circ$  и дисперсной полистирольной фазы с  $T_{ст} = 50^\circ$ . Полимеры обладают свойствами термоэластопластов, имеют высокие диэлектрические свойства и хорошую газопроницаемость<sup>128</sup>.

Регулярно-чередующиеся блок-сополимеры вида  $-(A-B-A)_n-$  получены при дегидрополиконденсации в присутствии катализатора полидиметилсилоксан — полистирол — полидиметилсилоксановых  $A-B-A$  блок-сополимеров с концевыми гидроксильными группами<sup>129</sup>.

г) Поли- $\alpha$ -метилстирол — полидиметилсилоксановые блок-сополимеры

Регулярно-чередующиеся поли- $\alpha$ -метилстирол — полидиметилсилоксановые блок-сополимеры вида  $-(A-B-A)_n-$  получены при поликонденсации олиго- $\alpha$ -метилстиролдиолов и олигодиметилсилоксанов с концевыми диметиламинными концевыми группами в хлорированных ароматических растворителях при 120—180°<sup>130</sup>. Низкая реакционная способность гидроксильных групп у алифатических концевых звеньев олиго- $\alpha$ -метилстиролдиолов может быть повышена с помощью двуокиси углерода, которая катализирует реакцию. Блок-сополимеры двухфазны и обладают свойствами термоэластопластов. Переход от блоков полистирола к блокам поли- $\alpha$ -метилстирола ( $T_{ст} = 170^\circ$ ) позволил расширить область работоспособности блок-сополимеров от  $-100$  —  $+50^\circ$  до  $-100$  —  $+130^\circ$ .

д) Поликарбонат — полидиметилсилоксановые блок-сополимеры  
Нерегулярные (ол+см-зфг+см) поликарбонат — полидиметилсилоксановые блок-сополимеры получены при фосгенировании смеси 4,4'-диоксифенил-2,2-пропана и олигодиметилсилоксана с концевыми фенольными группами<sup>131-133</sup>:



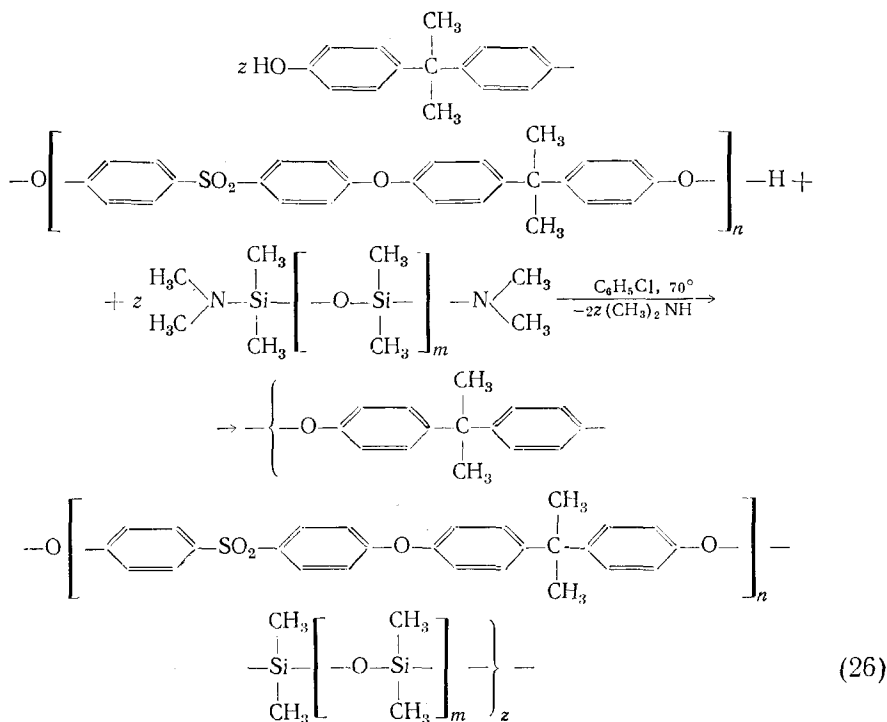
Блок-сополимеры двухфазны и проявляют свойства термоэластопластов. По мере увеличения содержания жестких олигокарбонатных блоков с 35 до 85% предел прочности возрастает с 70 до 420 кгс/см<sup>2</sup>, а относительное удлинение при разрыве снижается с 800 до 100%<sup>133</sup>. Температура стеклования непрерывной полидиметилсилоксановой фазы мало зависит от длины гибких блоков и лежит в области —110°; в то же время  $T_{ст}$  поликарбонатных доменов сильно зависит от длины жестких блоков, изменяясь от 60° для блоков с пятью элементарными звеньями в цепи до 140° для блоков с 46 повторяющимися звеньями. Кристаллизация поликарбонатных доменов наблюдается при выдержке пленок блок-сополимеров в метилэтилкетоне или его парах<sup>134</sup>. Природа растворителя сильно влияет на морфологию пленок блок-сополимеров, полученных поливом их растворов<sup>133</sup>. По своей термостойкости блок-сополимеры несколько уступают гомополикарбонату<sup>135</sup>. Поликарбонат-полидиметилсилоксаны имеют хорошие диэлектрические свойства<sup>136</sup> и высокую газопроницаемость<sup>137</sup>. Мембраны на их основе используются в аппаратах,

предназначенных для обогащения воздуха кислородом и оксигенации крови. Блок-сополимеры могут применяться в качестве покрытий и адгезивов<sup>131</sup>.

Получены также регулярно-чередующиеся<sup>138</sup> и нерегулярные (ол + см-зфг + см) поликарбонат — полидиметилсилоксановые блок-сополимеры на основе кардовых бисфенолов<sup>139</sup> и 2,2,4,4-тетраметил-1,3-циклобутандиола<sup>140</sup>.

е) полиариленсульфоноксид — полидиметилсилоксановые блок-сополимеры

Регулярно-чередующиеся полиариленсульфоноксид — полидиметилсилоксановые блок-сополимеры получены при взаимодействии эквимоларных количеств олигоариленсульфоноксиддиола и олигодиметилсилоксана с концевыми диметиламинными функциональными группами<sup>141, 142</sup>:



Такие блок-сополимеры двухфазны и проявляют свойства термоэластопластов. Температура стеклования для полидиметилсилоксановой фазы равна  $-120^\circ$ , а для полиариленсульфоноксидной фазы  $+160^\circ$ , предел прочности для блок-сополимеров, содержащих 50—70 масс.% кремний-органической фазы, составляет 100—180 кгс/см<sup>2</sup>, а относительное удлинение 500—350%<sup>142</sup>. Блок-сополимеры гидролитически устойчивы, имеют высокую термостойкость<sup>142</sup>, хорошие диэлектрические свойства и высокую газопроницаемость<sup>143</sup>. Полиариленсульфоноксид — полидиметилсилоксановые блок-сополимеры можно использовать в качестве пленочных материалов, термоэластопластов с широким диапазоном рабочих температур (от  $-120$  до  $+160^\circ$ )<sup>142</sup>, а также в качестве добавок к полиариленсульфоноксидам (повышающих их ударную вязкость)<sup>144</sup>.

ж) Полифениленоксид — полидиметилсилоксановые блок-сополимеры

Трехблочные полифениленоксид — полидиметилсилоксановые блок-сополимеры вида А—В—А получены при взаимодействии олигофениленоксида с концевой гидроксильной группой и олигодиметилсилоксана с концевыми изопропиламинными группами<sup>145</sup>. Блок-сополимеры могут использоваться в качестве электроизоляционных и термоусадочных пленок.

з) Полиэфир (-COO-) — полидиметилсилоксановые блок-сополимеры

Регулярно-чередующиеся полигексаметиленсебацат — полидиметилсилоксановые блок-сополимеры получены при взаимодействии олигогексаметиленсебацатдиолов и олигодиметилсилоксанов с концевыми диметиламинными<sup>146</sup> или хлор-функциональными<sup>147</sup> группами. Блок-сополимеры двухфазны, жесткая фаза с  $T_{пл}=57^\circ$  высококристаллична и состоит из сферолитов.

Регулярно-чередующиеся блок-сополимеры, содержащие жесткие блоки на основе 4,4'-диоксифенил-2,2-пропана и дихлорангидрида изофталевой или терефталевой кислоты, двухфазны и обладают свойствами термоэластопластов. Температура стеклования гибкой фазы равна  $-125^\circ$ , а жесткой — от  $+120$  до  $+135^\circ$ , температура плавления для жесткой фазы в случае дихлорангидрида терефталевой кислоты равна  $295^\circ$ , а изофталевой  $260^\circ$ <sup>148</sup>.

Получены также регулярно-чередующиеся блок-сополимеры, содержащие аморфные блоки на основе бисфенолов и дихлорангидридов фталевых кислот. Полиарилат — полидиметилсилоксановые блок-сополимеры двухфазны и проявляют свойства термоэластопластов<sup>149–151</sup>. В блок-сополимерах наблюдается высокая степень сегрегации жестких и гибких блоков; домены полиарилатной фазы имеют диаметр  $\sim 160$  Å. Полиарилат — полидиметилсилоксаны обладают высокой гидролитической<sup>152</sup> и термической<sup>153</sup> стойкостью, имеют хорошие электроизоляционные свойства и высокую газопроницаемость. На свойства получающихся пленок большое влияние оказывает природа растворителя<sup>154</sup>.

и) Полиамид- и полиимидо — полидиметилсилоксановые блок-сополимеры

Регулярно-чередующиеся полиамид — полидиметилсилоксановые блок-сополимеры получены при взаимодействии олигоамиддиолов на основе  $\alpha$ -аминокислот и олигодиметилсилоксанов с концевыми диметиламинными группами<sup>155</sup>, а также при взаимодействии олиго-*мета*-фениленизофталамидов с концевыми аминогруппами и олигодиметилсилоксанов с концевыми хлорангидридными группами<sup>98</sup>. Описан синтез нерегулярных (ол + зфг + см-зфг + см-уц), поли-*мета*-фениленизофталамид — полидиметилсилоксановых блок-сополимеров<sup>98</sup>.

Регулярно-чередующиеся полиимид — полидиметилсилоксановые блок-сополимеры получены при взаимодействии олигоимидов с концевыми ангидридными группами и олигодиметилсилоксанов с концевыми аминоалкильными группами<sup>156</sup>.

## Б. Термопластичные блок-сополимеры

Термопластичные блок-сополимеры представляют собой сополимеры, состоящие из блоков термопластичных полимеров.

### 1. Блок-сополимеры, содержащие блоки поликарбонатов

а) Поликарбонат — полиуретановые блок-сополимеры

Нерегулярные (ол + см + см-уц) поликарбонат — полиуретановые блок-сополимеры получены при взаимодействии с фосгеном смеси ароматического олигоуретандиола и 4,4'-диоксифенил-2,2-пропана или



при взаимодействии смеси ароматического олигоуретан-бис-хлорформиата и фосгена с 4,4'-диоксифенил-2,2-пропаном<sup>157</sup>.

Изделия на основе модифицированных поликарбонатов (например, основа фотографических и магнитофонных лент) обладают высокой стабильностью размеров, однако из-за наличия блоков ароматических полиуретанов имеют пониженную термостойкость.

б) Поликарбонат — полистирольные блок-сополимеры

Регулярно-чередующиеся поликарбонат — полистирольные блок-сополимеры получены при взаимодействии олигостирол-бис-хлорформиатов с олигокарбонатдиолами<sup>68</sup>.

Нерегулярные (ол+см+см-уц) блок-сополимеры синтезированы при взаимодействии смеси олигостиролдиола (получен при обработке «живого» олигостирола фосгеном, а затем избытком 4,4'-диоксифенил-2,2-пропана) и 4,4'-диоксифенил-2,2-пропана с фосгеном<sup>158</sup>. Для синтеза блок-сополимеров использовались олигостиролдиолы с молекулярными массами 2900, 4100 и 9300. Было найдено, что блок-сополимеры при 250° обладают более низкой вязкостью расплавов, чем гомополикарбонат. Причем на величину снижения вязкости расплава большее влияние оказывает содержание олигостирольных блоков (19, 22 и 29 масс.%) в блок-сополимере, а не их молекулярная масса.

в) Поликарбонат — полифениленоксидные блок-сополимеры

Трехблочные вида А—В—А поликарбонат — поли-2,6-диметилфениленоксидные блок-сополимеры с хорошими физико-механическими свойствами получены при взаимодействии олигофениленоксида с концевой гидроксильной группой и олигокарбонатбисхлорформиата<sup>159</sup>.

г) Поликарбонат — полиэфирные (-COO-) блок-сополимеры

Нерегулярные (ол+см+см-уц) поликарбонат — полиэтилентерефталатные блок-сополимеры с высокими физико-механическими свойствами получены в расплаве из смеси олигоэтилентерефталатдиола, 4,4'-диоксифенил-2,2-пропана и дифенилкарбоната<sup>160</sup>.

## 2. Блок-сополимеры, содержащие блоки полиариленсульфоноксидов

а) Полиариленсульфоноксид — поликарбонатные блок-сополимеры

В работе<sup>161</sup> тремя различными способами получены нерегулярные (ол+см+см-уц), нерегулярные (ол-1+ол-2+уц) и регулярно-чередующиеся полиариленсульфоноксид — поликарбонатные блок-сополимеры. В качестве исходных соединений использовались олигоариленсульфоноксиддиолы на основе 4,4'-диоксифенил-2,2-пропана и 4,4'-дихлордифенилсульфона с М. м. от 5000 до 26 000, олигокарбонатдиолы или олигокарбонатбисхлорформиаты на основе 4,4'-диоксифенил-2,2-пропана и фосгена с М. м. от 5000 до 22 000, 4,4'-диоксифенил-2,2-пропан и фосген. Полученные блок-сополимеры всех трех видов и любого состава были однофазны, несмотря на то, что смеси соответствующих гомополимеров, а также смеси их олигомеров, были гетерофазны. Предполагают<sup>162</sup>, что образование второй фазы в системе может начаться при использовании олигомеров с М. М. > 22—26 тысяч. Температура стеклования однофазных блок-сополимеров зависит от их состава и изменяется от 175 до 184°. Кроме того,  $T_{ст}$  зависит и от способа получения блок-сополимера; в частности, среди нерегулярных (ол+см+см-уц) и нерегулярных (ол-1+ол-2+уц) блок-сополимеров одинакового состава большую  $T_{ст}$  имеет нерегулярный (ол-1+ол-2+уц) сополимер<sup>161</sup>. Экспозиция образцов в ацетоне приводит к селективной кристаллизации олигокарбонатных блоков; в этом случае наблюдается одна  $T_{ст}$  и одна  $T_{пл}$  кристаллитов ( $T_{пл}=235^\circ$ ).

б) Полиариленсульфоноксид — полистирольные блок-сополимеры

Нерегулярные (ол-1+ол-2+уц) полиариленсульфоноксид — полистирольные блок-сополимеры получены при взаимодействии смеси олигоариленсульфоноксиддиола на основе 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана и 4,4'-дихлордифенилсульфона и олигостиролдиола с фосгеном (см.<sup>8</sup>, стр. 312). Блок-сополимеры, синтезированные на основе олигомеров с  $M.м. < 4000$ , однофазны; если же молекулярные массы олигомеров  $> 4000$ , блок-сополимеры двухфазны.

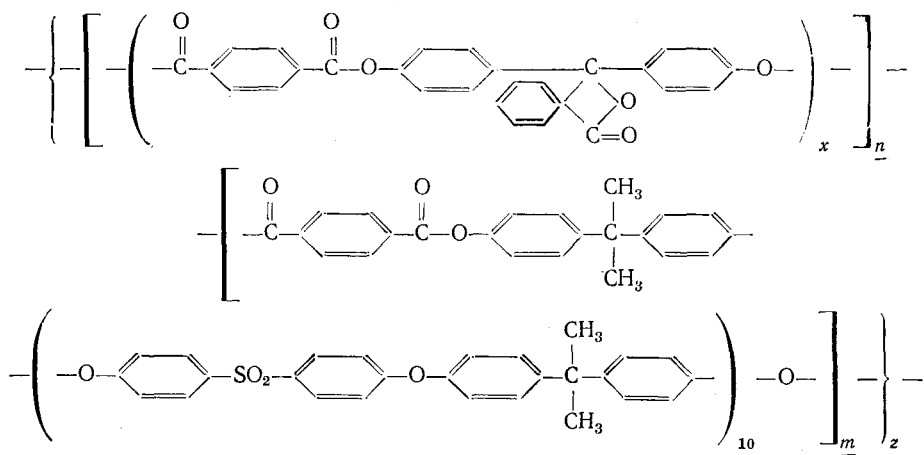
в) Полиариленсульфоноксид — полифениленоксидные блок-сополимеры

Трехблочные вида А—В—А полиариленсульфоноксид — полифениленоксидные блок-сополимеры, пригодные для получения литевых изделий и пленок, синтезированы на основе олигофениленоксидов с концевой гидроксильной группой и олигоариленсульфоноксидов с концевыми хлорангидридными, хлорформатными или изоцианатными группами<sup>163</sup>.

г) Полиариленсульфоноксид — полиэфирные (—COO—) блок-сополимеры

Нерегулярные (ол+см+см-уц) полиариленсульфоноксид — полибутилентерефталатные блок-сополимеры получены при взаимодействии в среде кипящего трихлорбензола олигоариленсульфоноксидов с концевыми хлорангидридными группами и дихлорангидрида терефталевой кислоты с бутиленгликолем (см.<sup>8</sup>, стр. 324). Температура стеклования смешанной аморфной фазы в блок-сополимерах равна  $139^\circ$ , а температура плавления кристаллической полиэфирной фазы  $200^\circ$ .

Полиариленсульфоноксид — полиарилатные блок-сополимеры были получены тремя различными способами: а) исходя из заранее синтезированных гетерофункциональных олигоариленсульфоноксидов и олигоарилатов; б) исходя из гомофункциональных олигомеров и соответствующего удлинителя цепи; в) путем введения олигоариленсульфоноксидов в смесь исходных низкомолекулярных соединений<sup>164</sup>:



где  $x$ : для регулярно-чередующихся блок-сополимеров равен 10; для нерегулярных (ол-1+ол-2+уц) блок-сополимеров кратен 10; для нерегулярных (ол+см+см-уц) блок-сополимеров  $\geq 1$ . Полиариленсульфоноксид — полиарилатные блок-сополимеры однофазны, в то время как смеси соответствующих гомополимеров и олигомеров гетерофазны. В области низких содержаний олигоариленсульфоноксидных блоков для нерегулярных (ол+см+см-уц) блок-сополимеров наблюдается возрастание

модуля упругости Юнга, предела прочности при разрыве и относительного удлинения. Этот эффект очень похож на эффект «антипластификации», наблюдаемый для жесткоцепных полимеров, пластифицируемых низкомолекулярными пластификаторами.

Особый интерес представляет то, что вязкость расплавов полиариленсульфоноксид — полиарилатных блок-сополимеров изменяется неаддитивно по отношению к изменению состава. Причем характерным является наличие минимума вязкости расплава при относительно низком содержании олигоариленсульфоноксидных блоков в сополимерах. Блок-сополимеры такого состава по своим реологическим характеристикам близки к полиариленсульфоноксиду<sup>165</sup>.

### 3. Блок-сополимеры, содержащие блоки полистирола

Полистирол — поликарбонатные и полистирол — полиариленсульфоноксидные блок-сополимеры описаны выше.

а) Полистирол — полиэфирные (-COO-) блок-сополимеры

Нерегулярные (ол + см + см-уц) полистирол — полиэтилентерефталатные блок-сополимеры получены при 280° в присутствии катализатора из смеси олигостиролдиола, этиленгликоля и диметилтерефталата. Блок-сополимеры двухфазны; с увеличением содержания в сополимерах кристаллизующихся полиэфирных блоков наблюдается равномерное повышение температуры плавления и плотности блок-сополимеров<sup>166</sup>.

б) Полистирол — полиамидные блок-сополимеры

Нерегулярные (ол + м-уц) полистирол — полиамид 6 и полистирол — полиамид 6,6 блок-сополимеры получены при взаимодействии в расплаве диаммонийадипинатной соли олигостирола (получена при взаимодействии олигостиролдиамина с адипиновой кислотой) с  $\epsilon$ -аминокапроновой кислотой или гексаметиленадипинатом (соль АГ) соответственно<sup>166</sup>. Блок-сополимеры состоят из аморфной полистирольной фазы и кристаллической полиамидной фазы. С увеличением содержания в сополимерах кристаллизующихся блоков наблюдается равномерное повышение температуры плавления и плотности блок-сополимеров.

### 4. Блок-сополимеры, содержащие блоки простых полиэфиров

Полифениленоксид — поликарбонатные и полифениленоксид — полиариленсульфоноксидные блок-сополимеры описаны выше.

Кроме этих блок-сополимеров известны сополимеры, состоящие из блоков сульфированных простых полиэфиров, например на основе 4,4'-диоксифенил-2,2-пропана и 1,4-дихлорбутана, и блоков сложных полиэфиров, например на основе этиленгликоля и диметилтерефталата<sup>167</sup>. Нерегулярные (ол + см + см-уц) полиэфир (О-) — полиэфирные (-COO-) блок-сополимеры получены при взаимодействии смеси сульфированного полиэфирдиола и гликоля с диметилтерефталатом. Эти блок-сополимеры могут использоваться в качестве добавок, повышающих сродство полиэфирных волокон к красителям основного характера.

### 5. Блок-сополимеры, содержащие блоки сложных полиэфиров

Полиэфир (-COO-) — поликарбонатные, полиэфир (-COO-) — полиариленсульфоноксидные, полиэфир (-COO-) — полистирольные и полиэфир (-COO-) — полиэфирные (-О-) блок-сополимеры описаны выше.

Известны также регулярно-чередующиеся сополимеры, состоящие из блоков полиэтилентерефталата и полиамида 6<sup>168</sup> или полиамида 6,10<sup>169</sup>.

Блок-сополимеры получаются при взаимодействии олигоамиддикарбоновых кислот с олигоэфирдиолами<sup>168</sup> или при взаимодействии олигоамиддиаминов с олигоэфирдихлорангидридами<sup>169</sup>.

## В. Эластомерные блок-сополимеры

Эластомерные блок-сополимеры представляют собой сополимеры, состоящие из блоков гибких каучукоподобных полимеров. В настоящее время известно ограниченное число таких блок-сополимеров.

### 1. Полидиметилсилоксан — полиалкиленоксидные блок-сополимеры

Линейные полидиметилсилоксан — полиалкиленоксидные блок-сополимеры образуются при взаимодействии олигоалкиленоксиддиолов с олигодиметилсилоксанами, имеющими ацетокси-<sup>170</sup>, диалкиламино-<sup>171</sup> или изоцианатные<sup>172</sup> концевые группы. Эти блок-сополимеры широко используются в качестве стабилизаторов («силиконовые» поверхностно-активные вещества) полиуретановых пен, а также для обработки текстильных волокон (см.<sup>7</sup>, стр. 342).

### 2. Полидиметилсилоксан — полиэфирные(-COO-) блок-сополимеры

На основе олигодиметилсилоксана с концевыми хлор-функциональными группами, бутиленгликоля и дихлорангидрида себаценовой кислоты получены нерегулярные (ол+см+см-уц) полидиметилсилоксан — полибутиленсебацитатные блок-сополимеры, которые можно использовать в качестве разрыхляющего и выравнивающего агента в электрофотографических композициях<sup>173</sup>.

## В. ТРЕХТИПОВЫЕ И МНОГОТИПОВЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ

Трехтипные блок-сополимеры представляют собой сополимеры, состоящие из блоков полимеров, относящихся к трем различным типам (полиэфиры, полиорганосилоксаны, полидиены, поликарбонаты, полиамиды и т. п.).

В настоящее время имеются очень ограниченные сведения о блок-сополимерах этого вида; например, описан синтез пятиблочных трехтипных полистирол(А) — полибутадие(В) — полимочевинных(С) блок-сополимеров вида А—В—С—В—А<sup>174</sup>. Синтез многотиповых блок-сополимеров не описан. В будущем же синтез трех- и многотиповых блок-сополимеров поликонденсационного типа бесспорно будет иметь важное значение при создании полимерных материалов с заданным комплексом свойств.

## ЛИТЕРАТУРА

1. У. Бёрлент, А. Хофман, Привитые и блок-сополимеры, пер. с англ. под ред. Ю. М. Малинского, ИЛ, М., 1963.
2. Р. Цереза, Блок- и привитые сополимеры, пер. с англ. под ред. С. Р. Рафикова, «Мир», М., 1964.
3. Г. Баттерд, Д. У. Трегер, Свойства привитых и блок-сополимеров, пер. с англ. под ред. А. Г. Сироты, «Химия», Л., 1970.
4. Г. С. Колесников, Л. К. Ярилов, Успехи химии, 34, 454 (1965).
5. Block and Graft Copolymerization, v. 1, ed. R. J. Ceresa, London, Wiley, 1976.
6. Block and Graft Copolymerization, v. 2, ed. R. J. Ceresa, London, Wiley, 1976.
7. Block Copolymers, ed. D. C. Allport, W. H. Janes, London, Applied Science Publ., 1973.
8. A. Noshay, J. E. McGrath, Block Copolymers: Overview and Critical Survey, N. Y., Acad. Press, 1977.

9. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Неравновесная поликонденсация, «Наука», М., 1972.
10. В. А. Васнев, С. И. Кучанов, Успехи химии, 42, 2194 (1973).
11. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. О. Окулевич, Ю. Н. Перфилов, В. А. Васнев, Э. И. Федин, Изв. АН СССР, сер. хим., 7, 1629 (1972).
12. Энциклопедия полимеров, т. 1, «Советская энциклопедия», М., 1972, стр. 270.
13. Энциклопедия полимеров, т. 3, «Советская энциклопедия», М., 1977, стр. 392.
14. Д. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, «Химия», М., 1968.
15. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева, Структура и свойства полиуретанов, «Наукова думка», Киев, 1970.
16. П. Райт, А. Камминг, Полиуретановые эластомеры, пер. с англ. под ред. Н. П. Анухтиной, «Химия», Л., 1973.
17. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, Успехи химии, 46, 320 (1977).
18. О. Фукс, В. Шмидер, в кн. Фракционирование полимеров, ред. М. Кантов, «Мир», М., 1971, стр. 292.
19. А. Д. Литманович, Там же, стр. 321.
20. В. В. Коршак, Успехи химии, 42, 695 (1973).
21. В. В. Коршак, Разнозвенность полимеров, «Наука», М., 1977.
22. Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, О. В. Ноа, Макромолекулярные реакции, «Химия», М., 1977.
23. D. M. White, Пат. США 3703564 (1972); С. А., 78, 30559 (1973).
24. А. И. Якубчик, Б. И. Тихомиров, Ю. Н. Поляков, О. К. Трошкова, Высокомолекулярное соединение, АИИ, 2481 (1969).
25. H. Lohwasser, E. Radlmann, G. Nischk, Англ. пат. 1208825 (1970); С. А., 74, 42884 (1971).
26. D. C. Allport, Англ. пат. 1318892 (1973); С. А., 80, 15438 (1974).
27. B. R. Shephard, Англ. пат. 939514 (1963); С. А., 60, 1860 (1964).
28. A. Fukami, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 15, 1535 (1977).
29. P. C. Ashman, C. Booth, Polymer, 17, 105 (1976).
30. G. D. Cooper, J. G. Bennett, Polym. Prepr., 13, № 1, 551 (1972).
31. D. H. Coffey, T. J. Meyrick, Rubber Chem. Technol., 30, 283 (1957).
32. B. M. Grieverson, Polymer, 1, 499 (1960).
33. J. J. O'Malley, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 12, 381 (1974).
34. Y. Iwakura, Y. Taneda, S. Uehida, J. Appl. Polym. Sci., 5, № 13, 108 (1961).
35. J. J. O'Malley, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 13, 1353 (1975).
36. J. M. Pochan, D. F. Hinman, Там же, 13, 1365 (1975).
37. R. Gipp, E. Muller, W. Oberkirch, Пат. ФРГ, 2412727 (1975); С. А., 84, 18920 (1976).
38. P. J. Flory, Пат. США, 2691006 (1954); С. А., 49, 2120 (1955).
39. T. M. Laakso, D. A. Buckley, Англ. пат. 938788 (1963); С. А., 60, 1860 (1964).
40. R. H. Gobran, M. B. Berenbaum, in High Polymer, v. 23, Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers, N. Y., Wiley, 1969, pt. 2, p. 805.
41. K. Saotome, H. Komoto, J. Polym. Sci., A-1, 5, 107 (1967).
42. K. Saotome, K. Sato, Makromol. Chem., 102, 105 (1967).
43. P. W. Morgan, S. L. Kwolek, J. Polym. Sci., A, 2, 181 (1964).
44. S. D. Bruck, A. Thadani, Polym. Prepr., 10, № 2, 897 (1969).
45. J. C. Bollinger, C. Aubineau, J. Macromol. Sci.-Chem., A11, 1159 (1977).
46. J. C. Bollinger, C. Aubineau, Там же, A11, 1177 (1977).
47. E. E. Bostick, W. A. Fessler, Пат. США 3578726 (1971); РЖХим., 1972, 3С410.
48. A. K. Fritzsche, F. P. Price, Polym. Prepr., 10, № 2, 893 (1969).
49. Англ. пат., 1039445 (1966); С. А., 65, 20336 (1966).
50. L. B. Bruner, Пат. США 3105061 (1963); РЖХим., 1965, 12С233.
51. V. L. Metevia, Бельг. пат. 634971 (1964); С. А., 61, 16286 (1964).
52. R. C. Antonen, Пат. США 3294718 (1966); С. А., 66, 38459 (1967).
53. E. Muller, Angew. Chem., 64, 523 (1952).
54. Н. П. Анухтина, Э. Н. Сотникова, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 19, 661 (1974).
55. Polyurethane Technology, ed. P. F. Bruins, Wiley, N. Y., 1969.
56. Advances in Polyurethane Technology, ed. J. M. Buist, H. Gudgeon, Elsevier, London, 1970.
57. R. Bonart, Angew. Makromol. Chem., 58/59, 259 (1977).
58. D. Coleman, Англ. пат. 682866 (1952); С. А., 47, 7227 (1953).
59. M. D. Snyder, Пат. США 2744087 (1953).
60. D. Coleman, J. Polym. Sci., 14, 15 (1954).
61. O. Sangen, Y. Yamamoto, R. Imamura, J. Soc. Fiber Sci. Technol. Japan, 32, № 6, 64 (1976); РЖХим., 1977, 10С77.
62. M. Sumoto, H. Komagata, H. Matsumoto, H. Furusawa, Пат. ФРГ 1961005 (1970); С. А., 73, 78454 (1970).
63. M. P. C. Watts, E. F. T. White, Polym. Prepr., 19, № 1, 38 (1978).
64. G. K. Hoeschele, Пат. ФРГ, 2311849 (1973); С. А., 80, 71863 (1974).
65. J. R. Wolfe, Пат. США, 3775373 (1973); С. А., 80, 122131 (1974).

66. I. Goodman, R. H. Peters, V. T. J. Schenk, *British Polym. J.*, **7**, 329 (1975).
67. J. R. Wolfe, *Polym. Prepr.*, **19**, № 1, 5 (1978).
68. A. A. Nishimura, H. Komagata, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **1**, 617 (1967).
69. W. K. Witsiepe, *Polymer Prepr.*, **13**, № 1, 588 (1972).
70. W. K. Witsiepe, in *Polymerization Reactions and New Polymers*, ed. N. A. J. Platzer, Amer. Chem. Soc., Washington, 1973, p. 39.
71. G. K. Hoeschele, W. K. Witsiepe, *Angew. Makromol. Chem.*, **29/30**, 267 (1973).
72. W. H. Buck, R. J. Cella, E. K. Gladding, J. R. Wolfe, *J. Polym. Sci. Symposium*, **1974**, № 48, 47.
73. R. J. Cella, Там же, **1973**, № 42, pt. 2, 727.
74. J. C. West, A. Lilaonitkul, S. L. Cooper, *Polym. Prepr.*, **15**, № 2, 191 (1974).
75. R. J. Cella, W. H. Buck, Там же, **15**, № 1, 159 (1974).
76. G. K. Hoeschele, *Chimia*, **28**, 544 (1974).
77. A. Lilaonitkul, J. C. West, S. L. Cooper, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B12**, 589 (1976).
78. A. Lilaonitkul, S. L. Cooper, *Rubber Chem. Technol.*, **50**, № 1, 1 (1977).
79. N. K. Kalfoglou, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 543 (1977).
80. A. Lilaonitkul, G. M. Estes, S. L. Cooper, *Polym. Prepr.*, **18**, № 2, 500 (1977).
81. G. K. Hoeschele, *Angew. Makromol. Chem.*, **58/59**, 299 (1977).
82. A. M. North, R. A. Pethrick, A. D. Wilson, *Polymer*, **19**, 923 (1978).
83. K. H. Whitlock, *Plastica*, **26**, 438 (1973).
84. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Г. Ш. Папава, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1296.
85. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Г. Ш. Папава, П. Д. Цискаришвили, ДАН СССР, **156**, 368 (1964).
86. K. Riches, R. N. Haward, *Polymer*, **9**, 103 (1968).
87. Ю. К. Годоваский, Л. М. Брауде, Ю. Д. Шибанов, Е. И. Левин, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, *Высокомогл. соед.*, в печати.
88. S. H. Merrill, *J. Polym. Sci.*, **55**, 343 (1961).
89. S. H. Merrill, S. E. Petrie, *J. Polym. Sci.*, **A-3**, 2189 (1965).
90. E. P. Goldberg, *J. Polym. Sci.*, **C**, № 4, 707 (1963).
91. K. P. Perry, W. J. Jackson, J. R. Caldwell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 3451 (1965).
92. Е. И. Левин, И. П. Сторожук, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, А. С. Коган, А. К. Микитаев, В. А. Сергеев, Л. Б. Соколов, А. С. Ткаченко, Авт. свид. СССР 611911 (1976). Откр. Изобрет. 1978, № 23, 75.
93. D. C. Allport, Англ. пат. 1318892 (1973); С. А., **80**, 15438 (1974).
94. М. Е. Baguley, Англ. пат. 1134213 (1968); С. А., **70**, 29813 (1969).
95. Н. Kobayashi, K. Sasaguri, Y. Fujimoto, Япон. пат., 71-26979 (1971); С. А., **76**, 15680 (1972).
96. G. Deleens, P. Foy, E. Marechal, *Europ. Polym. J.*, **13**, 343 (1977).
97. G. Deleens, P. Foy, E. Marechal, Там же, **13**, 353 (1977).
98. R. J. Zdrachala, E. M. Firer, J. F. Fellers, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 689 (1977).
99. J. F. Fellers, Y.-D. Lee, S. C. Horne, *Polym. Prepr.*, **18**, № 1, 221 (1977).
100. J. F. Fellers, Y.-D. Lee, R. J. Zdrachala, S. C. Horne, *Polym. Eng. Sci.*, **17**, 506 (1977).
101. D. H. Richards, N. Szwarc, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 16 (1959).
102. Y. Shimura, W.-S. Lin, *J. Polym. Sci., A-1*, **8**, 2171 (1970).
103. Y. Shimura, T. Hatakeyama, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **13**, 653 (1975).
104. Y. Shimura, T. Hatakeyama, *Makromol. Chem.*, **176**, 2127 (1975).
105. G. Finaz, P. Rempp, J. Parrod, *Bull. soc. chim. France*, **1962**, 262; С. А., **57**, 1055 (1962).
106. G. Berger, M. Levy, D. Vofsi, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **4**, 183 (1966).
107. Y. Yamashita, M. Hirota, K. Nobutoki, Y. Nakamura, A. Hirao, S. Kozawa, K. Chiba, H. Matsui, G. Hattori, Там же, **8**, 481 (1970).
108. D. H. Richards, S. B. Kingston, T. Souel, *Polymer*, **19**, 68 (1978).
109. D. H. Richards, S. B. Kingston, T. Souel, Там же, **19**, 806 (1978).
110. H. W. Steinmann, *Polym. Prepr.*, **11**, № 1, 285 (1970).
111. S. Kim, V. T. Stannett, R. D. Gilbert, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **11**, 731 (1973).
112. S. Kim, V. T. Stannett, R. D. Gilbert, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **10**, 671 (1976).
113. M. Matzner, Пат. США, 3641200 (1972); С. А., **76**, 142100 (1972).
114. M. Matzner, Пат. США, 3639503 (1972); С. А., **76**, 142098 (1972).
115. Н. Kobayashi, K. Sasaguri, М. Makita, Япон. пат. 69—3000 (1969); С. А., **70**, 107323 (1969).
116. R. Foy, R. Kern, Пат. ФРГ 2616541 (1976); С. А., **86**, 17297 (1977).
117. S. Kaiyama, K. Iijima, Y. Kitsuda, T. Kusushita, Япон. пат. 73—24037 (1973); С. А., **80**, 84466 (1974).
118. Л. С. Кофман, Г. Н. Петров, А. Е. Калаус, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **19**, 676 (1974).
119. T. Shima, A. Asami, S. Yamashiro, Япон. пат. 70—12150 (1970); С. А., **73**, 56625 (1970).

120. W. L. Hergenrother, R. J. Ambrose, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 12, 343 (1974).
121. Ф. Б. Новоселок, Н. А. Рощина, Н. П. Анухтина, Г. П. Орленко, в кн. Синтез и свойства уретановых эластомеров, ред. Н. П. Анухтина, «Химия», Л., 1976, стр. 23.
122. J. V. Crivello, P. C. Juliano, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 13, 1819 (1975).
123. R. L. Merker, M. J. Scott, G. G. Haberland, J. Polym. Sci., A-2, 31 (1964).
124. H. M. Li, J. H. Magill, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 16, 1059 (1978).
125. H. M. Li, J. H. Magill, Polymer, 19, 829 (1978).
126. J. W. Dean, J. Polymer. Sci., B, 8, 677 (1970).
127. J. C. Saam, A. H. Ward, F. W. G. Fearon, In Polymerization Reactions and New Polymers, ed. N. A. J. Platzter, Washington, Amer. Chem. Soc., 1973, p. 239.
128. J. C. Saam, A. H. Ward, F. W. G. Fearon, Polym. Prepr., 13, № 1, 524 (1972).
129. J. C. Saam, F. W. G. Fearon, Пат. ФРГ 2142594 (1972); С. А., 77, 20367 (1972).
130. A. Noshay, M. Matzner, G. Karoly, G. B. Stampa, J. Appl. Polym. Sci., 17, 619 (1973).
131. H. A. Vaughn, Англ. пат. 989379 (1965); С. А., 63, 1904 (1965).
132. H. A. Vaughn, J. Polym. Sci., B, 7, 569 (1969).
133. R. P. Kambour, in Block Polymers, ed. S. L. Aggarwal, Plenum Press, N. Y., 1970, p. 263.
134. D. G. Le Grand, J. Appl. Polym. Sci., 20, 1573 (1976).
135. T. L. Magila, D. G. Le Grand, Polym. Eng. Sci., 10, 349 (1970).
136. W. J. Ward, S. G. Kimura, C. K. Neulander, Пат. ФРГ 1948645 (1970); С. А., 72, 133569 (1970).
137. W. J. Ward, W. R. Browall, R. M. Salemm, J. Membrane Sci., 1, № 1, 99 (1976).
138. W. Buechher, W. Noll, B. Bressel, Пат. ФРГ 2162418 (1973); С. А., 79, 92984 (1973).
139. S. W. Kantor, P. C. Juliano, Пат. ФРГ 2257206 (1973); С. А., 79, 67278 (1973).
140. M. Matzner, A. Noshay, J. E. McGrath, Polym. Prepr., 14, № 1, 68 (1973).
141. A. Noshay, M. Matzner, C. N. Merriam, Пат. США 3539656 (1970); РЖХим., 16С433 (1971).
142. A. Noshay, M. Matzner, C. N. Merriam, J. Polym. Sci., A-1, 9, 3147 (1971).
143. L. M. Robeson, A. Noshay, M. Matzner, C. N. Merriam, Angew. Makromol. Chem., 29/30, 47 (1973).
144. A. Noshay, M. Matzner, B. P. Barth, R. K. Walton, Adv. Chem. Ser., 1976, № 154, 302.
145. K. W. Krantz, Пат. США 3668273 (1972); С. А., 77, 76029 (1972).
146. T. J. Pacansky, Polym. Prepr., 17, № 2, 564 (1976).
147. J. J. O'Malley, W. J. Stauffer, Polym. Eng. Sci., 17, 510 (1977).
148. A. Noshay, M. Matzner, T. C. Williams, Ind. Eng. Chem. Prod. Research Development, 12, 268 (1973).
149. А. С. Рамиш, Е. А. Сидорович, В. В. Коршак, С. Б. Долгоплоск, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, А. И. Марей, ДАН СССР, 221, 361 (1975).
150. С. Б. Долгоплоск, В. П. Милешкевич, П. М. Валецкий, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Е. Ю. Пачогина, Н. Г. Свиридова, Г. В. Грязнова, Е. И. Левин, Л. Б. Широкова, Л. К. Еремина, Высокомол. соед., Б19, 748 (1977).
151. Ю. К. Годовский, И. И. Дубовиц, В. С. Папков, П. М. Валецкий, С. Б. Долгоплоск, Г. Л. Слонимский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, ДАН СССР, 232, 105 (1977).
152. И. А. Меткин, С. Б. Долгоплоск, В. П. Милешкевич, Е. Ю. Пачогина, К. В. Нельсон, Г. П. Никифорова, В. М. Неманов, Высокомол. соед., Б19, 572 (1977).
153. И. А. Меткин, С. Б. Долгоплоск, В. П. Милешкевич, К. В. Нельсон, Г. Н. Никифорова, В. И. Неманов, Там же, Б19, 340 (1977).
154. Е. А. Нехаенко, Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 38, 992 (1976).
155. S.-W. Chow, J. S. Vuck, Пат. США, 3562353 (1971); С. А., 74, 142637 (1971).
156. A. Berger, P. C. Juliano, Пат. США 4011279 (1977); С. А., 86, 140956 (1977).
157. H. Schnell, L. Bottenbruch, D. Michael, Бельг. пат. 672894 (1966); С. А., 66, 66114 (1967).
158. M. N. Berger, J. J. K. Boulton, B. W. Brooks, J. Polym. Sci., A-1, 7, 1339 (1969).
159. D. M. White, Пат. США 3875256 (1975); С. А., 83, 164839 (1975).
160. G. E. Barrett, N. S. McPherson, Англ. пат. 954500 (1964); С. А., 61, 3232 (1964).
161. J. E. McGrath, T. C. Ward, E. Shchori, A. J. Wnuk, Polym. Eng. Sci., 17, 647 (1977).
162. T. C. Ward, A. J. Wnuk, A. R. Henn, S. Tang, J. E. McGrath, Polym. Prepr., 19, № 1, 115 (1978).
163. D. M. White, Пат. США 3770699 (1973); РЖХим., 1974, 19С397.
164. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, И. П. Сторожук, П. М. Валецкий, Л. Б. Соколов, А. К. Микитаев, А. А. Аскадский, Ю. С. Кочергин, Г. Л. Слонимский, Л. Б. Широкова, Л. Ф. Небосенко, Н. Д. Журавлев, Пат. ФРГ 2648470 (1977); С. А., 87, 53842 (1977).
165. И. П. Сторожук, Л. Б. Широкова, П. М. Валецкий, Л. З. Роговина, Г. Г. Никифорова, С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, Высокомол. соед., в печати.

166. S. Katayama, H. Serita, Y. Takahashi, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 15, 2109 (1977).  
167. L. Bonnard, R. Pich, A. Palsky, Пат. США 3663509 (1972).  
168. K. Okazaki, T. Shimizu, Япон. пат. 71—35377 (1971); С. А., 76, 73610 (1972).  
169. K. Okazaki, T. Nakagawa, Япон. пат. 69—18931 (1969); С. А., 72, 13765 (1970).  
170. Голл. пат. 6409104 (1965); С. А., 63, 1963 (1965).  
171. B. Prokai, B. Kanner, Пат. ФРГ 2323398 (1973); С. А., 80, 134043 (1974).  
172. E. Windemuth, M. Dahm, M. Dietrich, P. Mueller, Пат. ФРГ 2558523 (1977); С. А., 87, 85883 (1977).  
173. J. D. Cawley, Пат. ФРГ, 3935154 (1976); РЖХим., 1977, 4С478.  
174. R. I. Ambrose, W. L. Hergenrother, J. Polym. Sci., Symposium, 1977, № 60, 15.

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