

УДК 541.64:539.2:547.1'128

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРНЫХ СИЛОКСАНКАРБОНАТОВ

*И. М. Райгородский, В. Н. Лебедев, В. А. Савин,
Г. П. Бахаева*

Метод рентгеновской дифракции показывает, что структурная упорядоченность сополимерных силоксанкарбонатов на основе 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана и бис-(хлорформиатоэтоксиметил)диметилсилоксанов обусловлена вкладом поликарбонатных фрагментов. При дополнительной кристаллизации исходных сополимеров для любого данного содержания в них кремния максимально достигнутая степень упорядоченности в структуре тем больше, чем больше длина силоксанового фрагмента в сополисилоксанкарбонате. Уменьшение упорядоченности в структуре имеет более резкое изменение для сополимеров, содержащих короткоцепочечные силоксановые фрагменты в элементарном звене. Исследована структурная упорядоченность сополимеров в зависимости от условий обработки исходных образцов и взаимосвязь структуры сополимеров с их свойствами.

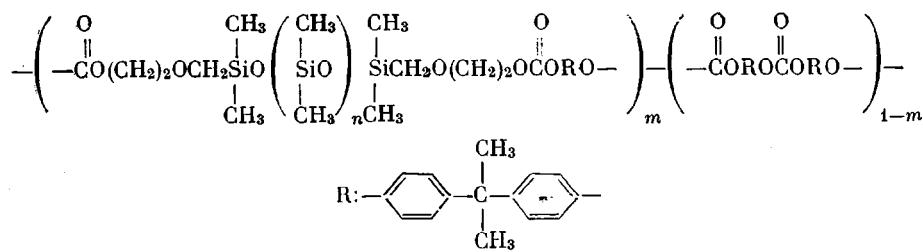
В настоящей работе представлены результаты исследования влияния химического строения элементарного звена сополимерных силоксанкарбонатов на основе 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана и бис-(β -хлорформиатоэтоксиметил)диметилсилоксанов (ПСК) на структуру сополимеров, а также рассмотрены вопросы взаимосвязи структур и свойств этих сополимеров.

В качестве изучаемой характеристики структуры ПСК использовали степень кристалличности. Определение степени кристалличности ПСК проводили рентгенофотографическим методом при комнатной температуре. Так как эта температура ниже температуры плавления кристаллитов гомополикарбоната (ПК) – 220–230° [1] и выше температуры плавления кристаллитов полидиметилсилоксанов – –43° [2], то в этих условиях могла кристаллизоваться только поликарбонатная составляющая ПСК.

Расчет величин степени кристалличности X проводили по методике [3]. Рентгенофотографические исследования порошкообразных образцов ПСК проводили на дифрактометре УРС-50ИМ в монохроматическом $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении. Вид «аморфного» рассеяния устанавливали путем снятия дифрактограмм для таблеток, полученных при 120° и давлении 10 кГ/см², после прогрева их при 230° в течение 15 мин. с последующим резким охлаждением в спирте с сухим льдом. Кристаллизацию ПСК проводили путем выдерживания исходных порошков в царах CCl_4 в течение 6 час. с последующим вакуумированием при комнатной температуре для удаления CCl_4 .

Рассчитанные значения степени кристалличности исследованных образцов представлены в таблице. Как видно, степень кристалличности исходных образцов ПСК уменьшается с увеличением концентрации силоксановой компоненты в сополимере. Происходит постепенная «аморфизаци» структуры сополимеров.

Такую закономерность в уменьшении упорядоченности структуры ПСК, вероятно, можно объяснить, рассмотрев строение изучаемых сополимеров [4]



где m — доля силоксанового фрагмента в сополимере. При наличии в сополимере звеньев Si—O—Si с высокой концентрацией ($m \rightarrow 1$) уменьшается число карбонатных фрагментов, участвующих в образовании упорядоченной структуры ПСК.

Структурные характеристики образцов ПСК

Образец ПСК	N^*	Исходная мольная доля силоксана m	$\eta_{\text{уд}}$ 1%-ного раствора со- полимера в CH_2Cl_2	Содержание Si, %		$X \pm 3\%$	
				найдено	вычислено	исходная	макси- мальная
ПК	0	0	--	--	--	40	50
I	1	0,25	0,40	1,59	2,72	20	45
II	1	0,50	0,36	4,12	5,43	25	30
III	1	0,65	0,29	5,56	7,05	25	25
IV	1	1,00	--	9,76	9,72	0	0
V	10	0,10	0,44	2,57	3,55	30	45
VI	10	0,25	0,45	9,93	11,21	15	25
VII	10	0,50	0,37	14,90	17,75	20	20
VIII	10	0,65	0,36	17,34	20,56	5	10
IX	10	1,00	--	28,90	24,50	0	0
X	56	0,10	0,58	13,23	17,38	0	20
XI	56	0,17	0,41	16,39	18,80	5	20
XII	56	0,25	0,35	23,18	26,60	0	20

* N — количество силоксановых звеньев в элементарном звене.

Необходимо учитывать также и то, что поликарбонаты медленно кристаллизуются при термообработке и легко — в присутствии растворителей [1]. Вследствие этого значения X в исходных порошках ПСК, полученных при переосаждении из реакционного раствора, могли иметь произвольную величину от 0 до X_{\max} в зависимости от различной способности ПСК к осаждению и набухаемости в растворителях. Поэтому после съемки дифрактограмм исходных порошкообразных образцов последние приводили к одинаковым условиям кристаллизации, способствовавшим достижению максимальных значений степени кристалличности.

На рис. 1 приведены рентгенограммы исследованных ПСК, а также ПК после дополнительной кристаллизации в парах CCl_4 с построенными под ними соответствующими кривыми «аморфного» рассеяния (пунктирные линии). Из сравнения картин рассеяния закристаллизованных и аморфизованных образцов различных ПСК видно, что «кристалличное» рассеяние имеет вид, характерный для гомополикарбоната, в то время как картина «аморфного» рассеяния ПСК является наложением соответствующих картин обоих компонентов. Ввиду резкого различия в положении главных максимумов «аморфного» рассеяния чистых полиорганосилоксанов и ПК картины рассеяния аморфизованных ПСК имеют сложный вид с двумя интенсивными максимумами.

Дополнительная кристаллизация исходных образцов ПСК почти всегда приводит к увеличению степени кристалличности (таблица). Характер изменения X с увеличением содержания кремния в сополимерах при до-

полнительной их кристаллизации для каждой серии опытов представлен на рис. 2. Наиболее резкое уменьшение упорядоченности в структуре наблюдается для сополимеров, содержащих одну группу SiOSi в элементарном звене. Более медленный спад X имеет место для сополимеров с силоксановым фрагментом ($n=9$), и постоянное значение максимальной степени кристалличности наблюдается у образцов ПСК с большой длиной силоксанового фрагмента ($n=55$).

Таким образом, для любого данного содержания кремния в сополимере максимально достигнутая степень кристалличности тем больше, чем боль-

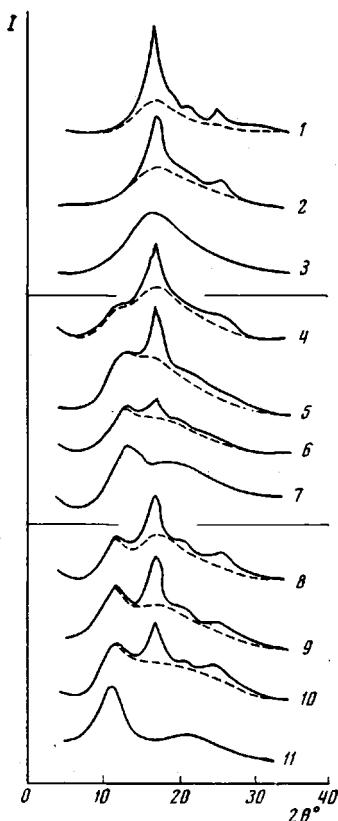


Рис. 1

Рис. 1. Рентгенограммы образцов ПК (1), ПСК после дополнительной кристаллизации (2–10) и бис-(β-хлорформиатоэтоксиметил)-полидиметилсилоксана ($n = 55$) (11)

2 — $n=0, m=0,5$; 3 — $n=0, m=1$; 4 — $n=9, m=0,25$; 5 — $n=9, m=0,5$; 6 — $n=9, m=0,65$; 7 — $n=9, m=1,0$; 8 — $n=55, m=0,1$; 9 — $n=55, m=0,17$; 10 — $n=55, m=0,25$

Рис. 2. Зависимость максимальной степени кристалличности от содержания кремния для ПСК с $n=0$ (1), 9 (2) и 55 (3)

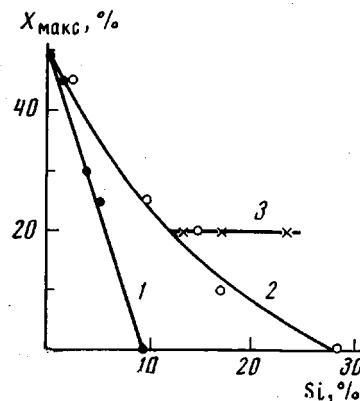


Рис. 2

шее длина силоксанового фрагмента. Этот факт становится понятным, если учесть, что принимать участие в кристаллизации могут лишь те карбонатные сегменты, длина которых превышает длину минимально кристаллизующегося сегмента [5].

Для исследуемых ПСК, чем меньше длина некристаллизующихся в данных условиях силоксановых фрагментов в сополимере, тем на большее число (менее короткие сегменты) «разбивается» кристаллизующаяся карбонатная часть макромолекул сополимера и тем меньше среди них обнаруживается сегментов достаточной для кристаллизации длины. При большой длине силоксановых фрагментов в сополимере ($n=55$) поликарбонатная часть макромолекул нарушается меньше, поэтому заметную способность к упорядочению структуры ПСК сохраняют до больших относительных содержаний кремния в сополимере. Температуры размягчения для исследованных образцов полимеров I, II, III, V, VI, VII, VIII, X, XI, XII составляют 205–208, 190–195, 165–175, 205–215, 190–200, 170–185, 170–175, 170–180, 200–205, 170–190° соответственно.

Как видно, по мере уменьшения упорядоченности структуры сополимеров температура размягчения понижается; при этом улучшается их растворимость.

При исследовании влияния различных растворителей на значения максимальной степени кристалличности при дополнительной кристаллизации было найдено, что X_{\max} практически не зависит от растворяющей способности использованного растворителя. Так, например, степень кристалличности предварительно аморфизированных образцов ПК после выдержки 5 час. при 60° в парах различных по силе растворителей — CCl₄, этилацетата, CHCl₃ и CH₂Cl₂ — достигала во всех случаях значения 54±4%. Для сополимеров ПСК с одной связью Si—O—Si в элементарном звене ($m=0,25$) и с 56 связями Si—O—Si ($m=0,17$), закристаллизованных в тех же условиях в парах CCl₄ и CH₂Cl₂, X_{\max} достигала также практически одинаковых значений: 46±2 и 22±2% соответственно.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт медицинских полимеров

Поступила в редакцию
18 III 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Шнелл, Химия и физика поликарбонатов, «Химия», 1967.
2. Ю. К. Годовский, В. Ю. Левин, Г. Л. Слонимский, А. А. Жданов, К. А. Андрианов, Высокомолек. соед., A11, 2444, 1969.
3. P. H. Hermans, H. Weldinger, Makromolek. Chem., 64, 135, 1963.
4. И. М. Райгородский, Г. П. Бахаева, Л. И. Макарова, В. А. Савин, К. А. Андрианов, Высокомолек. соед., A17, 84, 1975.
5. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1967, стр. 82.