

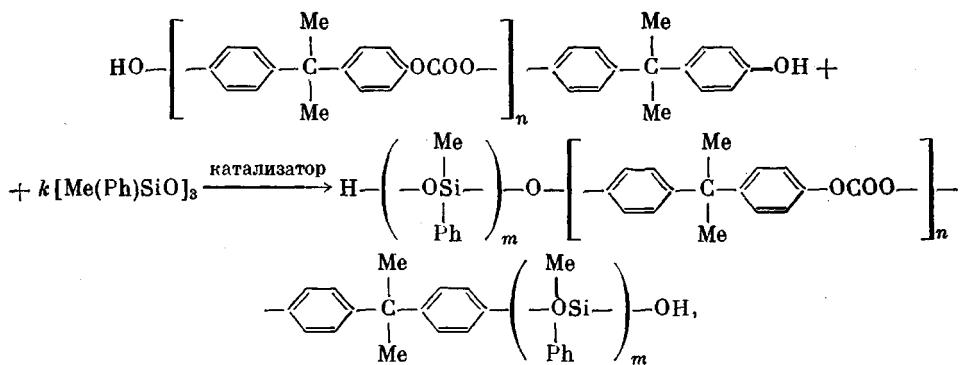
УДК 541.64:547.1'128

ПОЛИКАРБОНАТСИЛАЗАСИЛОКСАНЫ

*Жданов А. А., Котрелев Г. В., Левин В. Ю.,
Тебенева Н. А., Котрелев В. Н., Мартirosов В. А.,
Оболонкова Е. С.*

Изучена возможность синтеза поликарбонатсилазасилоксанов полимеризационной конденсации метилфенилцикlosилазанов с олигокарбонатсиландиолами, полученными в результате полимеризационно-обменной реакции олигокарбонатдиолов с метилфенилцикlosилоксантами. Показано, что наряду с реакциями раскрытия силазановых циклов и конденсации образующихся аминогрупп с гидроксильными, ответственных за рост цепей макромолекул, имеет место взаимодействие силаминов со сложноэфирной связью поликарбонатного блока с образованием уретановых и изоцианатных групп. Предварительные исследования свойств синтезированных поликарбонатсилазасилоксанов, проведенные с использованием электронной микроскопии, рентгенографии в больших углах, термомеханического и диэлектрического метода, показали, что при содержании поликарбоната в сополимере более 50% он характеризуется двухфазной структурой.

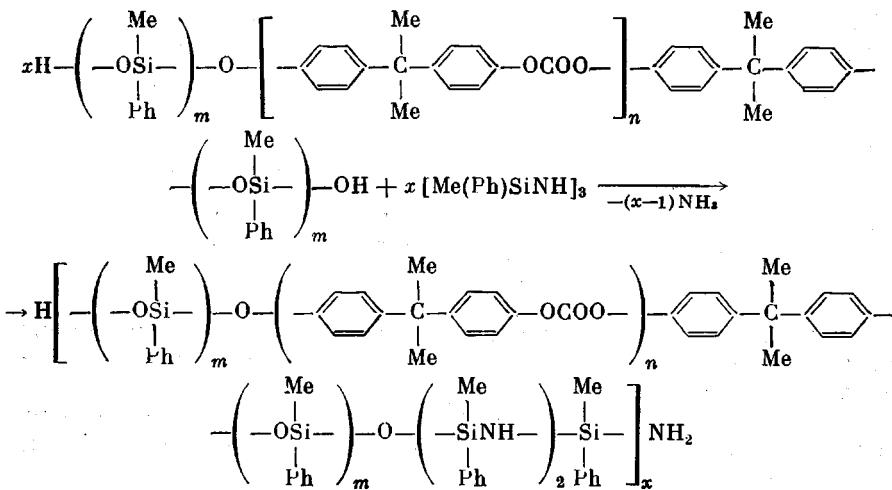
В работе [1] был предложен новый метод синтеза силоксанодержащих поликарбонатов, основой которого является обменно-полимеризационная реакция α,ω -дигидроксиолигокарбоната с органосилоксанными циклами



где $m = \frac{3}{2}k$.

Используемые в качестве инициаторов гидроокиси, силаноляты или силамиды щелочных металлов вступают в быстрый протон-катионный обмен с диолами, в результате чего происходит активация концевых групп олигокарбоната и присоединение к ним силоксанных циклов. Высокая скорость обменной реакции по сравнению с полимеризацией обеспечивает равномерный рост цепей олигомера по всем концевым группам. Получающиеся олигокарбонатсиландиолы (ОКСД) могут быть использованы для синтеза различных карбонатсилоксанных блок-сополимеров. Интересно было применить их для получения поликарбонатсилазасилоксанов (ПКСС)

по методу, описанному в работах [2, 3]



Реакцию олигокарбонатдиола (ОКД) ($M=2600$, $n=10$, содержание ОН-групп 1,307%) с trimетилтрифенилциклотрисилоксаном (I) проводили

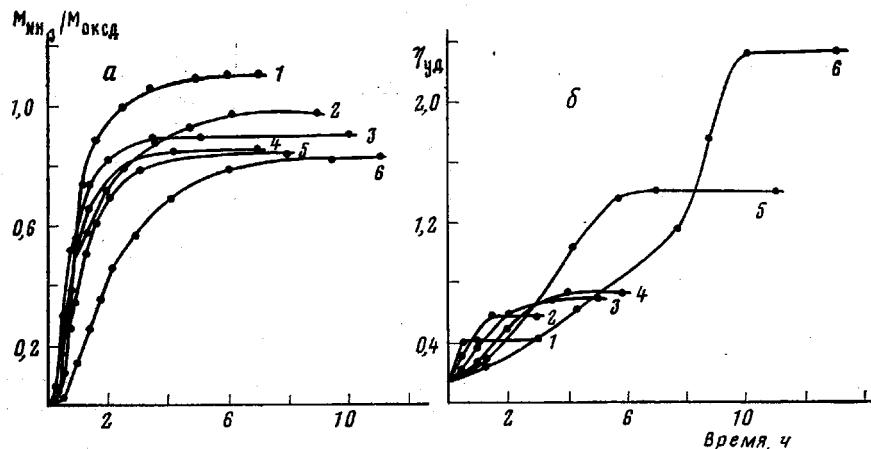
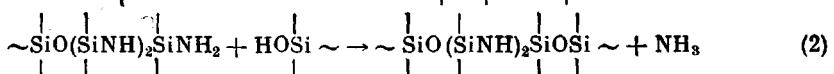
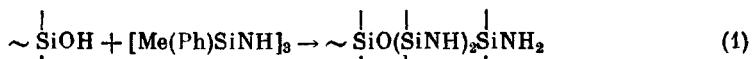


Рис. 1. Кривые выделения аммиака (а) и изменения удельной вязкости (б) в процессе полимеризационной конденсации ОКСД с соединением II. Здесь и на рис. 4 значения $2m$: 1 – 6, 2 – 12, 3 – 18, 4 – 30, 5 – 60, 6 – 120. M_{NH_3} и M_{OKSD} – число молей аммиака и олигокарбонатсилоксандиола соответственно

в расплаве при 513–523К в течение 20–30 мин в присутствии 0,001–0,01% (в пересчете на KOH) метилфенилолигосилазанов, содержащих группы $(=\text{Si})_2\text{NK}$ [4]. Образующийся ОКСД представляет собой вязкую или стеклообразную (в зависимости от соотношения исходных реагентов) прозрачную массу, легко растворимую в бензоле, толуоле, хлороформе и других органических растворителях. В ИК-спектрах этих олигомеров кроме полос поглощения, имеющихся в исходном ОКД и полиметилфенилсилоксане, найдена сильная полоса с максимумом 930 cm^{-1} , характерная для связи $\text{SiOC}_{\text{арил}}$. Химический анализ переосажденных из толуола гексаном ОКСД (выход ~80%) соответствует предложенной формуле. Так, при соотношении ОКД : I = 1 : 4 получен ОКСД с 0,775% OH-групп (вычислено: 0,803% OH).

Полимеризационную конденсацию ОКСД с trimетилтрифенилциклотрисилазаном (II) проводили в блоке при 453К до полного прекращения выделения аммиака. Кривые выделения аммиака и изменения удельной вяз-

кости в процессе реакции представлены на рис. 1. В таблице приведены некоторые свойства образующихся полимеров в зависимости от соотношения поликарбонатной и полисилоксановой части в ОКСД. Элементный анализ переосажденных полимеров соответствует предложенной формуле. Выделение аммиака свидетельствует о протекании следующих реакций:



Так как реакцию ОКСД с циклосилазаном проводили при равномольном соотношении исходных компонентов, то в пределе должен выделяться 1 моль NH_3 на 1 моль ОКСД.

Однако, как видно из рис. 1, *a*, количество выделяющегося аммиака зависит от длины силоксановой компоненты ОКСД, т. е. от разбавления си-

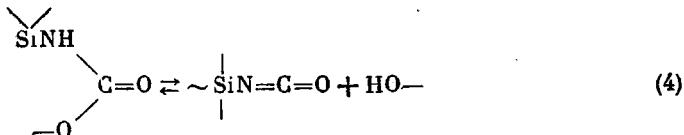
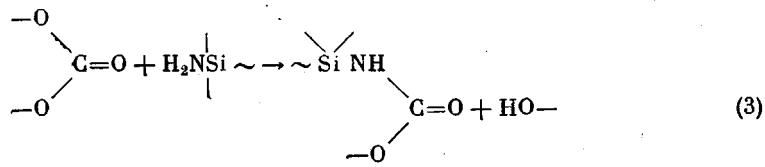
**Свойства поликарбонатсилазасилоксанов, полученных
при полимеризационной конденсации ОКСД и соединения II,
в зависимости от длины силоксанового блока**

| Число метил- фенилсилокси- звеньев $2m$ в ОКСД | Содержание поли- карбоната в ПКСС, % | Выход полимера, % | $[\eta]$ (толуол, 298К), дЛ/г |
|---|--|-------------------|----------------------------------|
| 0 | 86 | 79 | 0,24 |
| 6 | 69 | 86 | 0,43 |
| 12 | 57,5 | 76 | 0,62 |
| 18 | 49 | 74 | 0,66 |
| 30 | 39 | 74 | 1,10 |
| 60 | 24 | 70 | 1,50 |
| 120 | 14 | 69 | 1,65 |

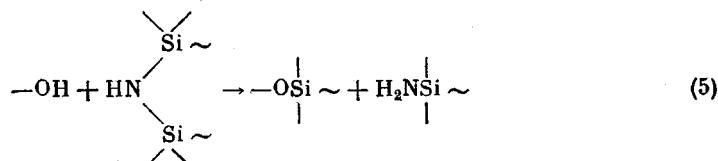
стемы метилфенилсилокси-звеньями. При высокой концентрации функциональных групп количество выделившегося аммиака больше расчетного, а при малой их концентрации конверсия по аммиаку равна 80–90 %. В то же время конечные молекулярные массы полимеров меняются антибатно конверсии по аммиаку в зависимости от длины силоксановой части элементарного звена макромолекулы. Обращает на себя внимание также тот факт, что реагирующая система при продолжительном прогревании при температуре реакции склонна к структурированию, причем эта тенденция проявляется в большей степени для полимеров с большим содержанием силоксановой компоненты. Так, полимер с $m=60$ переходит в неплавкое нерастворимое состояние через 14 ч после начала реакции.

Таким образом, реакции (1) и (2) не дают возможности полностью объяснить полученные экспериментальные данные. По-видимому, в системе протекает ряд других реакций, ответственных за регулирование ММ и структуры конечных продуктов. Изучение ИК-спектров, полученных полимеров показало, что в них имеются все характеристические полосы поглощения, которые можно было бы ожидать в соответствии со структурой элементарного звена макромолекул, образующихся при полимеризационной конденсации ОКСД с соединением II. Кроме того, были найдены полосы поглощения с максимумом 2285 cm^{-1} , характерные для изоцианатной группы, интенсивность которых быстро падает по мере роста m ; при $m=-15$ полоса отсутствует в спектре. При изменении m от 0 до 3 интенсивность полосы 2285 cm^{-1} уменьшается в 2 раза. Образование изоцианатных

групп в процессе реакции можно представить себе следующим образом:

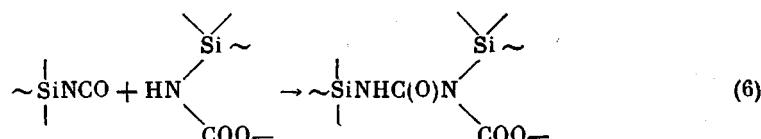


Равновесие реакции (4) будет сдвигаться вправо в том случае, если гидроксильные группы будут взаимодействовать с силазановой связью не только в цикле, но и в линейной цепи



Скорость реакции (5) существенно зависит, во-первых, от наличия катализатора анионного типа в системе и, во-вторых, от концентрации реагирующих групп. При малых m она довольно высока, что приводит к высокой конверсии по аммиаку и к повышенному содержанию концевых изопропиленовых групп в полимере. В случае больших m скорость реакции (5) значительно меньше, равновесие реакции (4) сдвинуто влево, в результате чего достигаются более высокие ММ конечных продуктов с преобладанием концевых гидроксильных групп. Конверсия по аммиаку занижена, так как часть атомов азота переходит в уретановую связь. Дальнейший рост ММ в данном случае возможен за счет конденсации гидроксильных групп.

Нетрудно представить себе механизм разветвления и спивок в реагирующей системе



Реакция (6) имеет больший удельный вес при больших m , так как в этом случае образуется значительное число уретановых связей и более ярко проявляется тенденция к структурированию.

Таким образом, полученные нами блок-сополимеры содержат не только поликарбонатные и полисилазасилоксановые блоки, но и уретановые связи и имеют разветвленную структуру макромолекул.

С целью предварительного описания синтезированных сополимеров было проведено исследование их некоторых физико-химических свойств. Прежде всего интересно было изучить морфологию ПКСС, химическая структура которых дает основание предположить возможность фазового расслоения по механизму, принятому для полиблочных сополимеров. Результаты электронно-микроскопического исследования, проведенного на микроскопе ЭМВ-100Л с использованием платино-угольных реплик с поверхности и со скола пленок (полученных поливом из 1%-ного раствора в толуоле), свидетельствуют о двухфазном строении ПКСС при опреде-

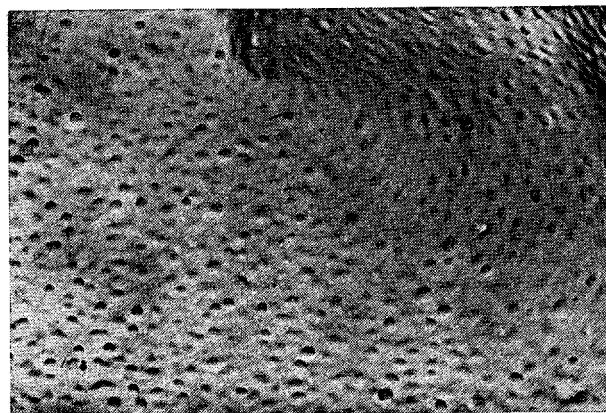


Рис. 2. Электронно-микроскопическая фотография ПКСС с содержанием ПК 57,5% ($\times 20\,000$)

ленном соотношении карбонатной и силоксановой компонент. На рис. 2 в качестве примера показана электронно-микроскопическая фотография ПКСС, содержащего 57,5% поликарбоната (ПК). Видно, что на фоне непрерывной матрицы хаотически расположены агрегаты, близкие по форме к сферической. Такая картина типична для двухфазных полиблочных сополимеров. Вызывает, однако, удивление неожиданно большой размер наблюдаемых сферических агрегатов ($\sim 50-60$ нм), которые, во-первых, существенно превышают обычно наблюдаемый для полиблочных сополимеров размер и, во-вторых, несопоставим с контурной длиной ни карбонатной, ни силоксановой компонент.

Рентгенографические исследования в больших углах также подтверждают двухфазное строение синтезированных ПКСС при определенном соотношении карбонатной и силоксановой компонент. Интерпретация результатов, полученных рентгенографическим методом, сопряжена с определенными трудностями. Дело в том, что основной дифракционный максимум аморфного ПК отвечает величинам $2\theta=2,97 \cdot 10^{-1}$ рад ($d=0,5$ нм), в то время как второй дифракционный максимум полиметилфенилсилоксана соответствует $2\theta=3,67 \cdot 10^{-1}$ рад ($d=0,42$ нм). Поскольку оба эти максимума достаточно широкие в силу их близости, возможно частичное наложение. Типичная дифрактограмма ПКСС (57,5% ПК) приведена на рис. 3. Как видно из рисунка, на дифрактограмме отчетливо проявляются основные дифракционные максимумы, характерные для силоксановой ($2\theta=1,75 \cdot 10^{-1}$ рад, $d \sim 0,8$ нм) и карбонатной ($2\theta \sim 2,97 \cdot 10^{-1}$ рад) компонент в аморфном (как это видно из общего характера дифрактограммы) блок-сополимере. Аналогичные дифрактограммы получены для всех синтезированных ПКСС. Величины межплоскостных расстояний, полученных на основании анализа дифрактограмм, приведены ниже.

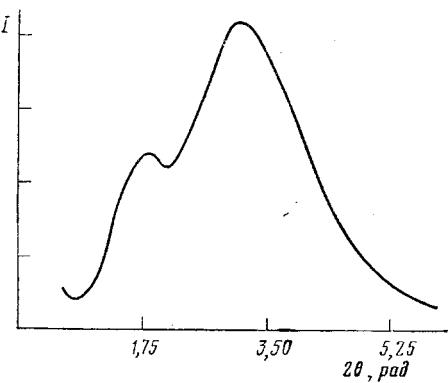


Рис. 3. Дифрактограмма ПКСС с содержанием ПК 57,5%

Интерпретация результатов, полученных рентгенографическим методом, сопряжена с определенными трудностями. Дело в том, что основной дифракционный максимум аморфного ПК отвечает величинам $2\theta=2,97 \cdot 10^{-1}$ рад ($d=0,5$ нм), в то время как второй дифракционный максимум полиметилфенилсилоксана соответствует $2\theta=3,67 \cdot 10^{-1}$ рад ($d=0,42$ нм). Поскольку оба эти максимума достаточно широкие в силу их близости, возможно частичное наложение. Типичная дифрактограмма ПКСС (57,5% ПК) приведена на рис. 3. Как видно из рисунка, на дифрактограмме отчетливо проявляются основные дифракционные максимумы, характерные для силоксановой ($2\theta=1,75 \cdot 10^{-1}$ рад, $d \sim 0,8$ нм) и карбонатной ($2\theta \sim 2,97 \cdot 10^{-1}$ рад) компонент в аморфном (как это видно из общего характера дифрактограммы) блок-сополимере. Аналогичные дифрактограммы получены для всех синтезированных ПКСС. Величины межплоскостных расстояний, полученных на основании анализа дифрактограмм, приведены ниже.

| Весовая доля ПК, % | 0 | 14 | 24 | 39 | 49 | 57,5 | 69 | 100 |
|---|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| Межплоскостные расстояния, отвечающие первому d_1 и второму d_2 дифракционным максимумам, нм: | | | | | | | | |
| d_1 | 0,83 | 0,80 | 0,74 | 0,73 | 0,83 | 0,83 | 0,83 | - |
| d_2 | 0,42 | 0,41 | 0,42 | 0,45 | 0,51 | 0,51 | 0,52 | 0,5 |

Как видно, ПКСС, содержащие 49% ПК и выше, характеризуются дифракционными максимумами, отвечающими основным дифракционным максимумам карбонатной ($\sim 0,5$ нм) и силоксановой (0,83 нм) компонент. Наличие этих двух максимумов позволяет считать, что ПКСС, содержащие выше 49% ПК, имеют двухфазную структуру.

Сделать какие-либо однозначные выводы о фазовом состоянии ПКСС, содержащих менее 49% ПК, затруднительно, поскольку основной дифракционный максимум, характерный для ПК, не проявляется. Возможно, он маскируется вторым дифракционным максимумом полисилоксановой компоненты или его нет вообще; смещение второго дифракционного максимума, свидетельствующее о проявлении основного максимума ПК, наблюдается для ПКСС с содержанием ПК 39%. В то же время основной дифракционный максимум силоксановой компоненты закономерно смещается от $2\theta = 1,83 \cdot 10^{-1}$ рад ($d=0,83$ нм) для полиметилфенилсилоксана до $2\theta = 2,27 \cdot 10^{-1}$ рад ($d=0,73$ нм) для ПКСС, содержащего 39% ПК. В области концентраций ПК $\sim 50\%$ происходит скачкообразное изменение положения основного дифракционного максимума силоксановой компоненты. При дальнейшем увеличении концентрации ПК положение максимума силоксановой компоненты остается постоянным ($d_1=0,83$ нм); начинает отчетливо проявляться дифракционный максимум, отвечающий ПК-компоненте.

На основании рассмотренных данных можно считать, что в области содержания ПК 40–50% происходит, по-видимому, изменение фазового состояния ПКСС. Можно также предположить, что при содержании ПК выше 50% непрерывная матрица построена из фрагментов, обогащенных карбонатной компонентой.

На рис. 4 представлена зависимость определенной термомеханическим методом [5] температуры стеклования синтезированных ПКСС от обратной величины молекулярной массы силоксановой компоненты. Видно, что при увеличении содержания в сополимере ПК температура стеклования увеличивается. В области 50%-ного содержания ПК, т. е. в той же области, где происходит качественное изменение характера дифрактограмм, наблюдается излом на зависимости температуры стеклования от обратной молекулярной массы силоксановой компоненты, свидетельствующий об изменении состояния сополимера. Существенно отметить, что на основании рассмотрения исходных термомеханических кривых, полученных для ПКСС, для каждого из них можно выделить только одну температурную область, характеризующую размягчение и относимую нами к процессу расстекловывания при повышении температуры. Для ПКСС с содержанием ПК 49% и выше это не представляется неожиданным, несмотря на полученные данные, свидетельствующие об их двухфазном строении. Размягчение образца происходит при расстекловывании непрерывной фазы, которой при таких концентрациях является ПК. Таким образом, можно считать, что приведенные на рис. 4 температуры стеклования ПКСС при концентрациях ПК от 49% и выше характеризуют температуру стеклования фазы, обогащенной карбонатными фрагментами. Наличие одной температуры стеклования ПКСС при содержании ПК ниже 50% позволяет предположить, что в этой области концентраций, по-видимому, не происходит фазового разделения. В пользу такого предположения свидетельствуют также полученные нами данные, описывающие температурную зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ (при 1000 Гц) отдельных образцов ПКСС при концентрациях ПК выше и ниже 50%.

На рис. 5 в качестве примера приведены температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ образцов ПКСС, содержащих 57,5 и 39% ПК. Как видно из приведенного рисунка, образец, содержащий 57,5% ПК, характеризуется двумя температурными областями релаксационных потерь: размораживание подвижности наблюдается при ~ 263 и ~ 323 К. Высокотемпературный максимум, отнесенный нами к размораживанию подвижности цепей в обогащенной карбонатным фрагментом фазе, коррелирует с температурой стеклования, определенной термомеханическим методом; низкотемпературный максимум связан, очевидно, с размораживанием подвижности в агрегатах,

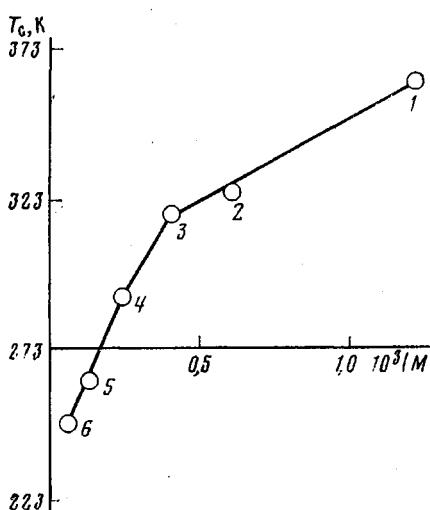


Рис. 4. Зависимость температуры стеклования ПКСС от обратной молекулярной массы силоксанового блока

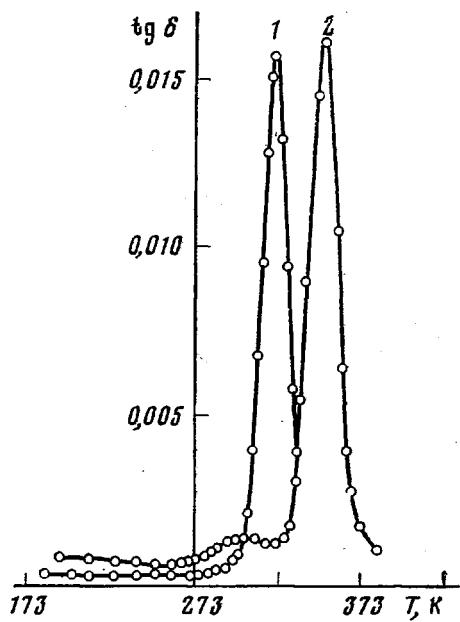


Рис. 5. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ПКСС, содержащих 39% (1) и 57,5% ПК (2)

образованных силоксановой компонентой в ПКСС. В то же время образец, содержащий 39% ПК, характеризуется одной температурной областью релаксационных потерь, что также свидетельствует в пользу ранее высказанного предположения об отсутствии фазового разделения в области низких концентраций ПК. Заметим, что начало проявления сегментальной подвижности также совпадает с температурой стеклования, определенной термомеханическим методом.

Поскольку в полиблочных сополимерах полного микрофазного расслоения, как правило, не происходит вследствие взаимопроникновения блоков на границе раздела микрофаз, температуры стеклования в блок-сополимерах несколько смешены: температура стеклования низкотемпературного блока выше, а высокотемпературного — ниже, чем у чистых компонентов. При этом если температура стеклования низкотемпературного (обычно высокоэластичного) блока изменяется на несколько градусов (например, T_g полидиметилсилоксана в блок-сополимерах его с полисульфоном [6], ПК [7], поли- α -метилстиролом [8]), то температура стеклования высокотемпературного жесткого блока может существенно (на несколько десятков градусов) уменьшиться с увеличением концентрации второго компонента (например, T_g полисульфона и ПК в блок-сополимерах с полидиметилсилоксаном) [6, 9]. Для синтезированных в настоящей работе ПКСС наблюдается несколько иная картина, а именно: изменение соотношения ПК и силоксановой компонент сопровождается существенным изменением тем-

пературы стеклования как ПК, так и полисилоксановой фаз. Так, температура стеклования ПК-фазы уменьшается от ~413К для гомо-ПК до 323К для ПКСС, содержащего ~50% ПК. В то же время температура стеклования полисилоксановой фазы в ПКСС, содержащем 57,5% ПК, составляет 263К, что на ~20К выше температуры стеклования гомополиметилфенилсилоксана. Наблюданное отличие от блок-сополимеров ПК и полидиметилсилоксана может определяться различием химического строения этих блок-сополимеров, а именно тем, что силоксановая компонента в ПКСС образована более жесткими фрагментами. Возможно, ПК лучше совмещается с полиметилфенилсилоксаном, чем с полидиметилсилоксаном, что может приводить как к лучшему взаимному проникновению фаз в случае фазового расслоения, так и к отсутствию фазового расслоения при определенных соотношениях карбонатной и силоксановой компонент.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. 654634 (СССР). Способ получения поликарбонатсилоксануретановых блок-сополимеров/Андранинов К. А., Котрелев В. Н., Котрелев Г. В., Тебенева Н. А., Кострюкова Т. Д.—Опубл. в Б.И., 1979, № 12, с. 109.
2. Elliot R. L., Breed L. W. Polymers from Cyclosilazanes and Organic Diols.— Polymer Preprints, 1964, v. 5, № 2, p. 587.
3. Андранинов К. А., Лекишвили Н. Г., Ногайдели А. И., Котрелев Г. В., Ткешалашвили Р. Ш. О полимеризационной поликонденсации органсилосилазанов с ароматическими диолами.— Высокомолек. соед. Б., 1974, т. 16, № 7, с. 497.
4. Андранинов К. А., Котрелев Г. В. О каталитической полимеризации trimetiltri-fenylcyclotrisilazana.— Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 4, с. 691.
5. Цеглин Б. Л., Гаврилов В. И., Великовская Н. А., Кочкин В. В. Прибор для исследования термомеханических характеристик полимеров.— Заводск. лаб., 1956, т. 22, № 3, с. 352.
6. Matzner M., Noshay A., Robeson L. M., Marriame C. N., Barclay R., Grath J. E. Block Copolymer Elastomers from Polysiloxanes and High Temperature Resistant Segments.— Appl. Polymer Symp., 1973, № 22, p. 143.
7. Beach B. M., Kambour R. P., Shultz A. R. Effect of short silicone blocks on the shear plasticity and low temperature toughness of BRA polycarbonate.— J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1974, v. 12, № 5, p. 247.
8. Noshay A., Matzner M., Karoly G., Stampa G. Poly(α -methylstyrene)-Poly(dimethylsiloxane) Block Copolymers.— J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, № 2, p. 619.
9. Kambour R. P. Structures and Properties of Alternating Block Polymers of Dimethylsiloxane and Bisphenol-A Carbonate.— Polymer Preprints, 1969, v. 10, № 2, p. 885.

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

Поступила в редакцию
14.V.1980

POLYCARBONATE SILAZOSILOXANES

Zhdanov A. A., Kotrelev G. V., Levin V. Yu.,
Tebeneva N. A., Kotrelev V. N., Martirosov V. A.,
Obolonkova Ye. S.

Summary

The possibility to synthesize polycarbonate silazosiloxanes by polymerizational condensation of methylphenyl cyclosilazanes with oligocarbonate siloxane diols being products of polymerization-exchange reaction of oligocarbonate diols with methylphenyl cyclosiloxanes has been studied. The interaction of silylamines with ester bond of the polycarbonate block resulting in the formation of urethane and isocyanate groups was shown proceeding side by side with reactions of opening of silazane cycles and condensation of formed amine groups with hydroxyls being responsible for the chain propagation. The preliminary studies of properties of synthesized polycarbonate silazosiloxanes using electronic microscopy, wide angle X-ray spectroscopy, thermomechanical and dielectrical methods demonstrated the two-phase structure of copolymer with the content of polycarbonate exceeding 50%.