

УДК 541.64:547.1'128:542.954

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИСИЛОКСАН-ПОЛИКАРБОНАТУРЕТАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ ГЕТЕРОФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

*Гольдберг Э. Ш., Райгородский И. М., Ковалев Г. Н.,
Эльцефон В. С., Коршак В. В., Кузаев А. И.,
Алексеева С. Г., Урман Я. Г., Слоним И. Я.*

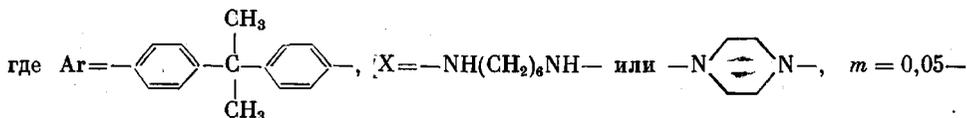
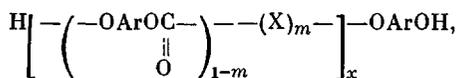
В условиях гетерофазной поликонденсации синтезированы новые полисилоксан-поликарбонатурановые блок-сополимеры, обнаруживающие двухфазную морфологию. При исследовании реакции исходных олигомеров в различных гетерофазных системах показано, что закономерности их взаимодействия носят диффузионный, а не кинетический характер. Полученные блок-сополимеры обладают высокими деформационно-прочностными свойствами, газопроницаемостью, термической и гидролитической устойчивостью.

В последние годы уделяется большое внимание изучению блок-сополимеров, которые в зависимости от природы блоков, их размеров и последовательности чередования проявляют свойства, существенно отличающиеся от свойств исходных компонентов. Особый интерес представляют блок-сополимеры с макромолекулами из гибких и жестких блоков, в частности содержащие полиорганосилоксановые [1].

Ранее были изучены полисилоксанкарбонатные [2, 3] и полисилоксануретановые [4, 5] сополимеры со статистическим распределением сомономерных звеньев в цепи, в которых обнаруживается однофазная морфология.

Цель настоящей работы — синтез в гетерофазных условиях и исследование свойств полисилоксан-поликарбонатурановых блок-сополимеров (ПСКУ) структуры $(AB)_n$ с регулярным распределением блоков в цепи.

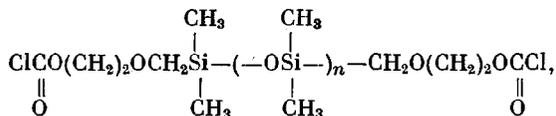
Олигокарбонатурановые олигомеры: (ОКУ) строения



$0,31$, $x = 2 \text{---} 10$, получали по методике [6]. Следует отметить, что даже при большом количестве диамина по условиям синтеза мочевинные связи в ОКУ не образуются.

Гексаметилендиамин и пиперазин очищали по методикам [7]. Константы их соответствовали литературным данным.

α, ω -Бис-(β -хлорформилатозтоксиметил)диметилсилоксаны (БХФС) формулы



где $n = 12 \text{---} 75$, получали фосгенированием соответствующих диолов [2]; содержание SOCl_2 -групп определяли потенциометрическим титрованием, оно соответствовало ММ указанных БХФС (1220—5910).

Хлористый метилен, хлороформ, ТГФ и триэтиламин очищали по стандартным методикам [8].

Свойства полученных ОКУ и БХФС приведены в табл. 1 и 2 соответственно. Раствор 2,96 г ОКУ в 30 мл хлороформа обрабатывали в течение 5 мин раствором 0,16 г NaOH в 20 мл дистиллированной воды, добавляли каталитическое количество триэтиламина и при интенсивном перемешивании быстро вводили раствор 3,72 г БХФС ($n=46$) в 20 мл хлороформа. Реакцию проводили до исчезновения СОСI-групп. По окончании реакции органический слой отделяли, подкисляли 10%-ным раствором HCl и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Сополимер из раствора в хлороформе высаждали в этанол; получили 4,6 г (70%) белого порошкообразного вещества ($\eta_{\text{лог}}=0,67$ дл/г, $M_w=75\ 000$).

Таблица 1

Свойства исходных ОКУ— $[(OAcOC)_x-(X)_m]_n$

m	x	Амин уретанового фрагмента	\bar{M}_n^*	Выход, %	$\eta_{\text{лог}}^{**}$ дл/г	$T_{\text{размягч}}^{***}$ °C
0,12	10,0	Гексаметилендиамин	2960	70	0,16	206–210
0,05	8,9	Пиперазин	2960	65	0,14	—
0,10	7,6	»	2250	70	0,12	186–188
0,24	6,1	»	1990	75	0,12	—
0,12	5,7	»	1760	75	0,13	180–185
0,13	3,0	»	1040	70	0,09	160–166
0,20	2,5	Гексаметилендиамин	950	85	0,06	90–102
0,21	2,2	Пиперазин	850	90	0,09	155–160
0,31	1,9	Гексаметилендиамин	830	85	0,04	108–115

* Рассчитана из данных ЯМР ¹H-спектров.
 ** В хлороформе при 25°.
 *** Определена в капилляре при скорости нагревания 1 град/мин.

Таблица 2

Свойства исходных БХФС

\bar{M}_n^*	Число SiO(CH ₃) ₂ -блоков	Содержание СОСI-групп, вес. %	n_D^{20}	Плотность, г/см ³	Динамическая вязкость (20°), сП
1220	12	10,4	1,4095	0,99	11,0
2960	36	4,29	1,4098	0,99	38,4
3720	46	3,41	1,4090	0,99	39,2
4700	59	2,70	1,4065	0,99	45,7
5920	75	2,16	1,4079	0,98	58,2

* Рассчитана по содержанию концевых групп.

По аналогичным методикам синтезировали ПСКУ, используя в качестве растворителя хлористый метилен и ТГФ.

Термомеханические характеристики снимали на весах Каргина при удельном давлении 98 кПа на образцах, предварительно спрессованных при 180° и 49 МПа, а также на пленочных образцах, полученных поливом из раствора в хлористом метиле, по методике [9].

Термогравиметрический анализ полимеров проводили на дериватографе (навеска образца 0,4 г, скорость нагревания 5 град/мин).

Физико-механические характеристики полимеров изучали на пленках, отлитых из раствора в хлороформе, на приборе «Инстрон» при 25° с постоянно приложенной нагрузкой 490 кПа и скоростью растяжения образцов 5 мм/мин.

Газопроницаемость пленок определяли газохроматографическим методом при 25° [10].

Спектры ЯМР ¹H (90 МГц) снимали на фурье-спектрометре WH-90 («Брукер») с накоплением (~100). Для съемки спектров готовили ~5%-ные растворы ОКУ и ПСКУ в CDCl₃. Для калибровки химических сдвигов использовали сигнал хлороформа ($\delta_H=7,24$ м.д. относительно тетраметилсилана).

ИК-спектры пленочных образцов блок-сополимеров снимали на спектрофотометре «Perkin – Elmer».

Гель-хроматографические исследования проводили на приборе «Уотерс», снабженном тремя последовательно включенными стирогелевыми колонками (элюэнт ТГФ, скорость его подачи 1 мл/мин, 25°) [11].

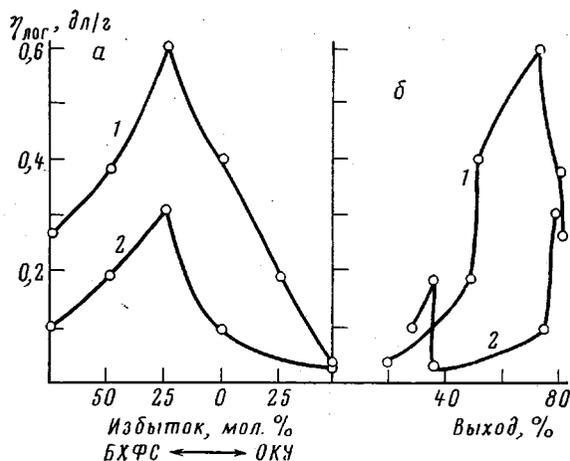
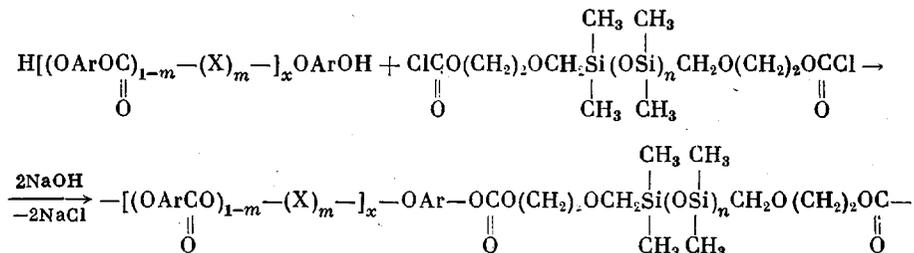


Рис. 1. Зависимость приведенной логарифмической вязкости ПСКУ (а) и выхода сополимера (б) от соотношения исходных олигомеров при поликонденсации в системе хлористый метилен – вода (1) и ТГФ – вода (2)

Подбор оптимальных условий для гетерофазной поликонденсации по схеме



проводили, используя ОКУ с $\bar{M}_n=1040$ и БХФС с $\bar{M}_n=3720$.

ПСКУ с максимальными вязкостями и выходами были получены при концентрациях исходных компонентов 0,02–0,04 моль/л.

Использование двукратного (по сравнению со стехиометрическим) избытка NaOH в качестве акцептора HCl позволяет получить сополимеры с высокими ММ ($\bar{M}_w=10^5$). Однако дальнейшее увеличение содержания акцептора в системе приводит к уменьшению вязкости (с 0,72 до 0,46 дЛ/г) и выхода (с 80 до 50%) образующихся ПСКУ, вероятно, вследствие щелочного гидролиза. Следует отметить, что при одном и том же количестве акцептора увеличение объема водной фазы способствует получению блок-сополимера с большей ММ, видимо, за счет уменьшения скорости гидролиза вследствие понижения концентрации NaOH в водной фазе, а также за счет улучшения растворимости низкомолекулярных продуктов реакции (NaCl, HCl) и отвода их из реакционной зоны. Так, при изменении отношения объема органической фазы к объему водной фазы с 5 : 1 до 2,3 : 1 вязкость ПСКУ возрастает с 0,56 до 0,72 дЛ/г.

Поскольку местонахождение зоны реакции определяет основные закономерности поликонденсации, была предпринята попытка оценить его в реальных условиях реакции образования ПСКУ в различных гетерофазных системах. В качестве органической фазы были использованы растворители, смешивающиеся (ТГФ) и несмешивающиеся (хлористый метилен) с водной фазой.

Результаты эксперимента, приведенные на рис. 1, показывают, что зависимость $\eta_{\text{лог}}$ от выхода носит сложный экстремальный характер, а при изменении соотношения олигомеров в реакционной системе максимальной ММ (вязкости) соответствует неэквимолярное соотношение исходных соединений.

Молекулярно-массовые характеристики блок-сополимерных ПСКУ

\bar{M}_n ОКУ	\bar{M}_n БХФС	Блок-сополимерные ПСКУ					
		Содержание Si(CH ₃) ₂ O-блоков, вес. %	Выход после переосаждения, %	$\eta_{\text{лог}}^*$ дл/г	$\bar{M}_w^{**} \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n^{**} \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n
830	3720	82	60	0,35	55	22,6	2,4
950	3720	80	60	0,50	64	30,0	2,1
1040	3720	78	55	0,24	49,8	17,8	2,8
1760	3720	67	60	0,81	109	53,4	2,0
2250	3720	62	70	0,59	110	32,5	3,4
2960	3720	56	70	0,67	75	37,0	2,0
1760	4700	73	70	0,40	—	—	—
1760	5920	77	95	0,48	—	—	—
2250	5920	73	65	0,43	55,5	19,0	2,9
2960	5920	67	70	0,43	—	—	—

* В хлороформе при 25°. ** По данным ГПХ.

Таблица 4

Термомеханические характеристики ПСКУ *

Образец, №	\bar{M}_n блоков		Содержание полидиметил-силоксанового блока, вес. %	Температуры стеклования, °С	
	поликарбонат-уретанового	полидиметил-силоксанового		T_{c1}	T_{c2}
1	1040	3720	78	-110	36
2	1760	3720	67	-105	42
3	2250	5920	73	-108	55
4	2540	2960	54	-108	70
5	2960	5920	67	-108	65

* Для полисилоксан-поликарбоната с ММ поликарбонатного блока 2500 и полидиметил-силоксанового блока 2960 $T_{c1} = -110$, $T_{c2} = 87^\circ$

сравнению с системой хлористый метилен — вода) связано с увеличением степени гидролиза БХФС при поликонденсации.

Строение полученных ПСКУ подтверждают данные ИК- и ЯМР ¹H-спектроскопии. Характерные полосы поглощения и отнесение сигналов ЯМР ¹H приведены на рис. 2.

Свойства синтезированных блок-сополимеров приведены табл. 3.

ММ блок-сополимеров, по данным ГПХ, достигает $\bar{M}_w = 11 \cdot 10^4$. Следует отметить, что полидисперсность блок-сополимеров составляет 2,0–3,4 и не зависит от ММ.

ММР носит унимодальный характер, что указывает на отсутствие низкомолекулярных примесей и непрореагировавших исходных олигомеров (рис. 3). Однако в некоторых случаях указанные примеси обнаруживаются при $V_R = 23-26$ (рис. 3, кривая 3). Поскольку ГПХ является весьма чувствительным методом и позволяет уловить следы исходных компонентов, их наличие, видимо, и приводит к уменьшению \bar{M}_n . В результате полидисперсность возрастает до 3,0–3,4. При этом полидисперсность не зависит от природы уретанового фрагмента и величины ММ исходных олигомеров.

На основании определенных ММ (табл. 3) были найдены значения коэффициентов K и α в уравнении Марка — Хаувинка для образцов ПСКУ

$$[\eta] = 1,8 \cdot 10^{-4} M^{0,7}$$

В табл. 4 приведены результаты термомеханических испытаний полученных блок-сополимеров. Как видно, ПСКУ характеризуются двумя релаксационными переходами, что свидетельствует о их структурной микрогетерогенности.

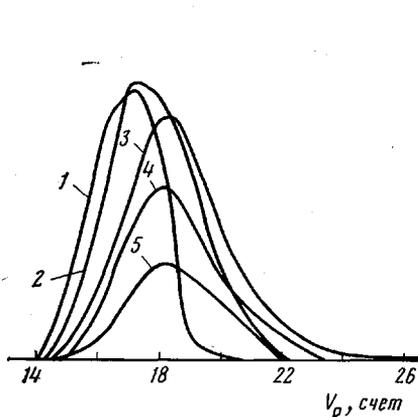


Рис. 3

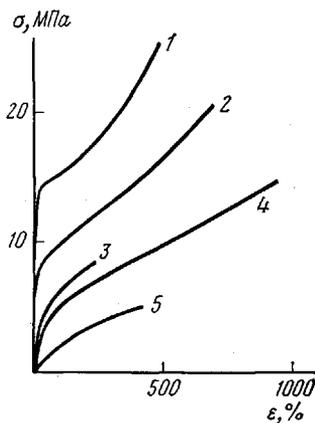


Рис. 4

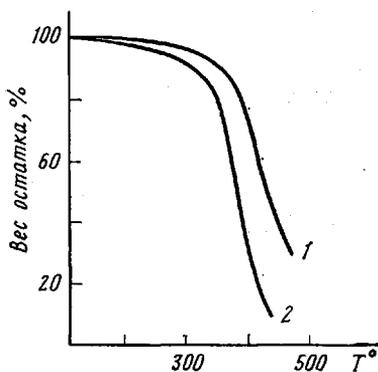


Рис. 5

Рис. 3. Хроматограммы ПСКУ. ММ блоков ОКУ и БХФС соответственно равны 1760 и 3720 (1), 2960 и 3720 (2), 2250 и 5920 (3), 1040 и 3720 (4), 830 и 3720 (5)

Рис. 4. Кривые растяжения ПСКУ. ММ блоков в ОКУ и БХФС соответственно равны 2960 и 3720 (1), 2250 и 3720 (2), 2960 и 5920 (3), 1760 и 3720 (4), 1760 и 5920 (5). Содержание $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ -блока в ПСКУ составляет 56 (1), 62 (2), 67 (3, 4) и 77 вес.% (5)

Рис. 5. Интегральные кривые потери веса ПСКУ. ММ блоков ОКУ и БХФС соответственно равны 2960 и 3720 (1), 1760 и 3720 (2)

Первый низкотемпературный переход ($-105 - -110^\circ$) относится к температуре стеклования полидиметилсилоксанового блока и мало зависит от его длины. Эти значения близки к T_g высокомолекулярного полидиметилсилоксанового каучука (-120°).

Температурный переход в области $36-70^\circ$ характеризует стеклование карбонатуретановой фазы и сдвигается в область более высоких температур с увеличением длины карбонатуретанового блока.

В области $-53 - -66^\circ$ во всем исследуемом интервале составов наблюдается слабо выраженный переход, который, вероятно, обусловлен кристаллизацией полидиметилсилоксановой фазы [13].

Поскольку вычисленные, согласно работе [14], параметры растворимости для поликарбоната на основе дифенилолпропана и поликарбонатуретана имеют практически одинаковые значения (10,9 и 11,0 соответственно), можно полагать, что морфология ПСКУ сходна с морфологией полисилоксан-поликарбонатных блок-сополимеров. В исследуемом интервале составов ПСКУ (>54 вес. % Si-блока) непрерывной фазой является полидиметилсилоксановая, в которой поликарбонатуретановый компонент распределен дискретно. Влияние длин обоих блоков на значение T_g у ПСКУ и полисилоксанкарбонатов идентично. Меньшее значение T_g для поликарбонатуретановой фазы по сравнению с поликарбонатной (70 и 87° соответственно) у сополимеров с одинаковым составом и длиной блоков, вероятно, связано с увеличением подвижности жесткого поликарбонатуретанового блока (табл. 4, образец 4 и образец, характеристика которого приведена в примечании).

Характер кривых растяжения пленок на основе ПСКУ, полученных из раствора хорошего для обоих блоков растворителя (хлороформа), типичен для термоэластопластов (рис. 4). Изменяя соотношение карбонатуретанового и силоксанового блоков, можно варьировать свойства ПСКУ в широ-

Влияние ММ поликарбонатуретанового и полидиметилсилоксанового блоков на коэффициент газопроницаемости пленок из ПСКУ

МокУ/МВХФС	Коэффициент газопроницаемости, моль·м/с·м ² ·Па		Селективность $P_{CO_2} : P_{O_2}$
	$P_{CO_2} \cdot 10^{13}$	$P_{O_2} \cdot 10^{13}$	
0,14	12,5	2,3	5,5
0,22	11,7	2,0	5,9
0,26	11,6	1,9	6,0
0,30	11,4	2,0	5,6
0,38	9,5	1,7	5,6
0,47	7,8	1,3	5,7
0,50	7,2	1,3	5,7
0,60	6,1	1,0	5,9
0,80	4,6	0,6	7,4

Таблица 6

Гидролитическая устойчивость ПСКУ

Среда	T_c	Экспозиция, ч	Потери веса, %
Вода	100	6	0
1%-ный раствор NaCl	37	4320	0,3
0,5%-ный раствор NaOH	100	6	0
5%-ный раствор NaOH	100	6	3
10%-ный раствор HCl	100	6	0,3

них пределах. Так, с увеличением длины жесткого блока разрушающее напряжение при разрыве пленок меняется от 6 до 25 МПа, а относительное удлинение при разрыве — от 1000 до 200%.

Прочность и деформация блок-сополимеров определяется как содержанием полидиметилсилоксанового блока, так и молекулярной массой ПСКУ. При одном и том же содержании полидиметилсилоксанового блока (67%) прочность сополимера с $M_w = 10,9 \cdot 10^4$ составляет 15 МПа (рис. 4, кривая 4), а для сополимера $M_w = 5,6 \cdot 10^4$ (рис. 4, кривая 3) лишь 8 МПа, деформация 1000 и 250% соответственно.

Определение коэффициента газопроницаемости P синтезированных ПСКУ проводили при 25° на пленочных образцах сополимеров с ММ поликарбонатуретанового блока 830–2960 и полидиметилсилоксанового — 3720–5920.

Поскольку температура измерения существенно превышает T_c гибкого силоксанового блока [15], ПСКУ, как и следовало ожидать, характеризуются высокими значениями газопроницаемости по кислороду и углекислому газу (табл. 5). Увеличение содержания поликарбонатуретанового блока, выделяющегося в отдельную малопроницаемую фазу, приводит к росту числа и размеров частиц ее в ПСКУ. Возникающие при этом дополнительные диффузионные затруднения обуславливают понижение коэффициента газопроницаемости.

По данным термогравиметрического анализа (рис. 5), блок-сополимеры устойчивы при нагревании на воздухе до 300° независимо от природы диамин в уретановом фрагменте и длины силоксанового блока.

Сравнение ИК-спектров исходных пленок ПСКУ со спектрами пленок, подвергнутых выдержке в различных средах (табл. 6), не обнаружило заметных изменений в структуре полимеров, причем незначительные (до 3%) потери веса наблюдались лишь при нагревании образцов в 5%-ном водном растворе гидроксида натрия.

Таким образом, синтезированные нами полисилоксан-поликарбонат-уретановые блок-сополимеры, обнаруживающие гетерофазность, обладают комплексом полезных свойств, в частности высокими прочностными характеристиками, газопроницаемостью, термической и гидролитической устойчивостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980, с. 30.
2. Райгородский И. М., Бахаева Г. П., Макарова Л. И., Савин В. А., Андрианов К. А. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 1, с. 84.
3. Райгородский И. М., Бахаева Г. П., Савин В. А., Шелудьяков В. Д., Мхитарян С. С., Жинкин Д. Я., Андрианов К. А., Макарова Л. И., Жигков В. И., Котрелев В. Н., Кострюкова Т. Д. А. с. 604855 (СССР). — Опул. в Б. И., 1978, № 16, с. 91.
4. Райгородский И. М., Гольдберг Э. Ш., Савин В. А., Алкаева О. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 8, с. 621.
5. Райгородский И. М., Урман Я. Г., Гольдберг Э. Ш., Алексеева С. Г., Савин В. А., Слоним И. Я. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 7, с. 1486.
6. Foldi V., Campbell T. J. Polymer Sci., 1962, v. 56, № 1, p. 1.
7. Стилл Дж., Кемпбел Т. Мономеры для поликонденсации. М.: Мир, 1976, с. 154.
8. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976, с. 437.
9. Кайминь И. Ф. Пласт. массы, 1966, № 9, с. 62.
10. Pasternak R., McNulty J. Mod. Packaging, 1970, v. 43, № 5, p. 89.
11. Кузаев А. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2082.
12. Соколов Л. Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М.: Химия, 1979, с. 172.
13. Tang S., Meinese F. Rubber Chem. and Technol., 1980, v. 53, p. 1160.
14. Ван-Кревелен Д. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, с. 135.
15. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974, с. 111.

Всесоюзный научно-исследовательский институт медицинских полимеров

Поступила в редакцию
28.X.1982

STUDY OF POLYSILOXANE-POLYCARBONATE URETHANE BLOCK COPOLYMERS SYNTHESIZED BY HETEROPHASE POLYCONDENSATION

Gol'dberg E. Sh., Raigorodskii I. M., Kovalev G. N., El'tsefon B. S., Korshak V. V., Kuzaev A. I., Alekseeva S. G., Urman Ya. G., Slonim I. Ya.

Summary

The new polysiloxane-polycarbonate urethane block copolymers having two-phase morphology have been synthesized by heterophase polycondensation. The study of the reaction of initial oligomers in various heterophase systems shows the diffusional, but not the kinetic character of regularities of their interaction. The obtained block copolymers have the high strain-strength properties, gas permeability, thermal and hydrolytic stability.