

Таблица 1

## Скорость сополимеризации при различных исходных мольных соотношениях мономеров

Образец, №	ВА : МА	$w \cdot 10^3$ , моль/л·с	ВА : ДМАЭМ	$w \cdot 10^3$ , моль/л·с
1			0,90 : 0,10	0,023±0,001
2	0,80 : 0,20	0,043±0,009	0,80 : 0,20	0,041±0,006
3	0,60 : 0,40	0,053±0,004	0,60 : 0,40	0,075±0,002
4	0,50 : 0,50	0,073±0,01	0,50 : 0,50	0,099±0,005
5	0,40 : 0,60	0,093±0,018	—	—
6	—	—	0,25 : 0,75	0,360±0,072
7	0,20 : 0,80	0,130±0,009	—	—
8	—	—	0,15 : 0,85	0,170±0,004

Таблица 2

## Константы сополимеризации ВА с МА и ДМАЭМ

Система мономеров	$r_1$		$r_2$	
	эксперимент	по схеме Q — e	эксперимент	по схеме Q — e
ВА — МА	0,2755±0,0634	0,0656	0,0031±0,0001	0,0034
ВА — ДМАЭМ	0,0301±0,0001	0,0328	0,0576±0,0001	18,91000

сообразование, возможность которого определяется строением исходных мономеров и реализуется в случае сополимеризации ВА с МА образованием устойчивых молекулярных комплексов с равновесной константой образования  $6 \cdot 10^{-2}$  л/моль [3]. В то же время имеющиеся экспериментальные данные не позволяют отдать предпочтение ни одной из предложенных схем [4], связанных с комплексообразованием, для следующей сополимеризации исследуемых систем мономеров.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В. А., Топчиев Д. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 6, с. 1324.
2. Алфрей Т. А., Борер Дж., Марк Г. Сополимеризация. М.: Изд-во иностр. лит., 1953. 265 с.
3. Шантарович П. С., Сосновская Л. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, № 2, с. 358.
4. Кузнецов А. А., Новиков С. Н., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2390.

Ярославский политехнический институт

Поступила в редакцию  
20.X.1982

УДК 541.64:547.1'128

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ  
ПОЛИСИЛОКСАН — ПОЛИКАРБОНАТНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ  
«КАРБОСИЛ»**

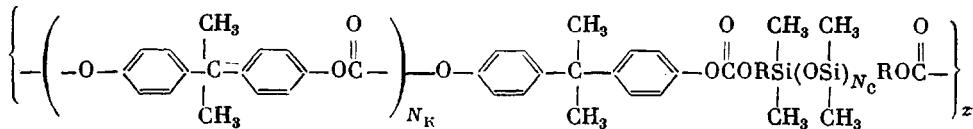
**Райгородский И. М., Ковалев Г. Н., Кобзева Г. Н.,  
Макарова Л. В., Эльцефон Б. С.**

Широкий спектр полезных свойств блок-сополимеров, содержащих ортосилоксановые фрагменты в макроцепи, обусловил возможность их различного применения [1], в частности, в медицине [2] и привлек большое внимание исследователей.

Ранее [3] были изучены силоксанкарбонатные статистические сополимеры с гидролитически устойчивой связью  $-\text{OSiROCO}-$ .



В данной работе на примере блок-сополимеров «Карбосил» строения



( $N_K$  — число карбонатных блоков,  $N_c$  — число силоксановых блоков,  $z$  — число пар блоков), полученных методом гетерофазной поликонденсации [4], сделана попытка проследить взаимосвязь молекулярных и структурных характеристик со свойствами сополимеров.

Строение и состав блок-сополимеров установлен исходя из особенностей их синтеза, а также данных ИК- и ПМР-спектроскопии. Температуры стеклования  $T_g$  определяли из термомеханических кривых на пленочных образцах, полученных испарением растворов блок-сополимеров в хлороформе, по методике работы [5]. Характеристики газового транспорта через пленочные образцы сополимера «Карбосил» изучали по методике работы [6]. Деформационно-прочностные свойства блок-сополимеров оценивали на приборе «Инстрон» при одноосном растяжении пленочных образцов с постоянно действующей нагрузкой 196 кПа и скоростью нагружения 22 мм/мин при  $25^\circ$ .

Некоторые характеристики синтезированных блок-сополимеров приведены в таблице. Из данных таблицы видно, что величины  $\bar{M}_w$  могут достигать значений  $2 \cdot 10^5$  со степенью полидисперсности  $M_w/M_n=2-3$ , что типично для поликонденсационных полимеров.

Структурные и молекулярные характеристики блок-сополимеров «Карбосил»

$N_K$	$N_c$	$(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ , вес.%	$[\eta]$ , дЛ/г (при $25^\circ$ в ТГФ)	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$T_{c1}^\circ$	$T_{c2}^\circ$
4	17	52,4	0,58	—	125,9 *	—	-110	+37
10	43	54,7	0,43	—	50,1 *	—	-110	+87
10	57	61,1	0,42	23	52	2,3	—	—
10	64	63,7	0,55	40,5	116,5	2,9	-110	+86
10	85	70	0,35	—	25,1 *	—	—	—
12	59	57,2	0,44	26,5	70	2,7	—	—
15	59	53,4	0,40	19	40	2,1	-110	+90
18	59	47,6	0,57	27,6	85,4	3,1	—	—
18	67	51,4	0,72	136,8	275,5	2,0	-110	+104

\*  $M_w$  найдено по логарифмической анаморфозе  $\lg [\eta] = f(\lg M)$ .

Наличие двух температур стеклования у полисилоксан — поликарбонатов свидетельствует о разделении системы на две фазы. Следует отметить, что величина  $T_{c1}$  для силоксановой фазы низка и не зависит от ММ силоксанового блока и соотношения  $N_K/N_c$ . Первую особенность можно связать с высоким уровнем сегментальной подвижности, начиная с низких значений ММ силоксанов, проявляющуюся и в высокомолекулярных диметилсилоксановых каучуках.

Вторая особенность свидетельствует о том, что в области исследуемых составов свойства силоксановой фазы практически не зависят от величины ММ поликарбонатного фрагмента. Такую ситуацию, по-видимому, можно ожидать при высокой степени фазового разделения системы, когда параметры взаимной растворимости б компонентов блок-сополимера существенно различны. В данном случае, согласно работе [7], величины б для карбонатных и диметилсилоксановых блоков равны 11 и 7 соответственно.

Наблюдаемое повышение  $T_{c2}$  для карбонатного фрагмента с ростом его ММ в блок-сополимере «Карбосил» не противоречит факту глубокого фазового разделения системы и аналогично закономерности повышения температуры стеклования у гомополикарбонатов с увеличением их ММ [8].

Независимость свойств силоксановой фазы в блок-сополимерах от молекулярных характеристик поликарбонатного блока подтверждается также и данными по изучению газопереноса. Из рис. 1 видно, что энергия активации проницаемости  $P$  для углекислого газа, а также селективность  $f=P_{CO_2}/P_O_2$  остается постоянной в области составов, соответствующих со-

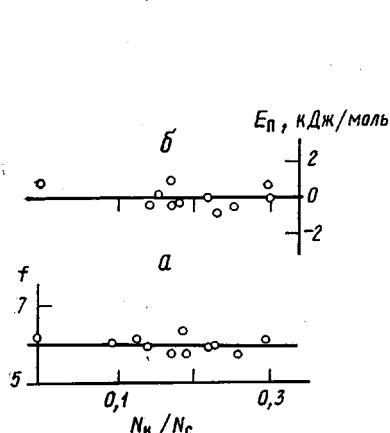


Рис. 1

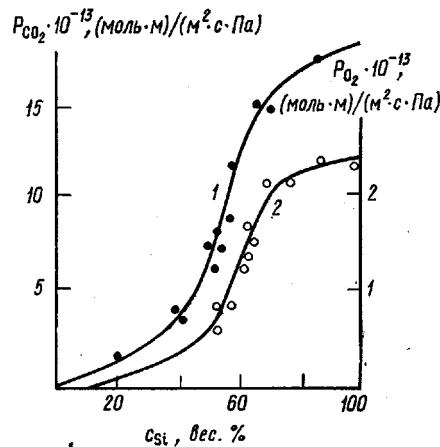


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость коэффициента селективности (а) и энергии активации проницаемости (б) от соотношения числа блоков в сополимере

Рис. 2. Зависимость коэффициента газопроницаемости  $CO_2$  (1) и  $O_2$  (2) от состава «Карбосила» при  $20^\circ$

держанию силоксанового фрагмента от 100 до 50 вес. % независимо от  $N_K/N_c$  и  $M_w$  блок-сополимера.

Более подробное изучение характеристик газопереноса в полисилоксан-поликарбонате состава  $N_{Si}=64$ ,  $N_k=10$  с величиной  $M_w=1,16 \cdot 10^5$  в интервале температур  $20-70^\circ$  позволило установить, что практическая независимость величины коэффициента газопроницаемости от температуры связана со взаимной компенсацией положительного температурного коэффициента процесса диффузии газа и отрицательного температурного коэффициента его растворения в блок-сополимере. Так, рассчитанная по уравнению Аррениуса энергия активации диффузии углекислого газа оказалась равной 4,6 кДж/моль (при предэкспоненциальному множителе  $7,2 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с), в то время как соответствующее значение для энталпии процесса сорбции — равным 6 кДж/моль (при предэкспоненциальному множителе  $6,4 \cdot 10^{-5}$  моль/м<sup>3</sup>·Па).

Общий характер изменения коэффициентов проницаемости газов от состава блок-сополимера показан на рис. 2. Так как, согласно сказанному выше, свойства силоксановой фазы в блок-сополимере «Карбосил» постоянны и близки к «чистому» полидиметилсилоксановому каучуку, уменьшение переноса газов с ростом доли жесткого блока следует трактовать, вероятно, как увеличение длины диффузионного пути, связанного с огибанием малопроницаемой карбонатной фазы. Область наиболее существенного изменения проницаемости от состава блок-сополимера (50 вес. % силоксана) соответствует области обращения фаз.

Изучение механических свойств полисилоксан — поликарбонатов показало, что разрушающее напряжение при разрыве уменьшается с увеличением содержания кремнийорганического компонента (рис. 3), что связано для блок-сополимеров «Карбосил» с переходом их от термопластов к эластомерам. Характер изменения деформационно-прочностных свойств полисилоксан — поликарбонатов приведен на рис. 4. Как видно, при большом содержании силоксанового компонента блок-сополимеры имеют довольно-

высокую обратимую деформацию и невысокий модуль, соответствующие эластомерам, причем на предельные значения напряжения и деформации (рис. 4, кривые 4–6) при одной и той же длине обоих блоков:

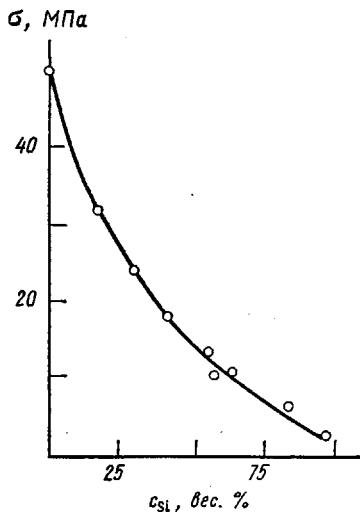


Рис. 3

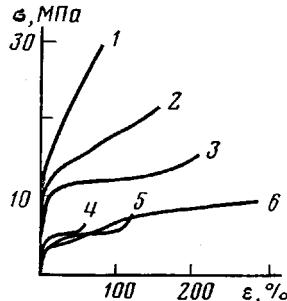


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении от содержания ди-метилсилоксановых блоков в сополимере

Рис. 4. Влияние состава (1–6) и ММ блок-сополимеров (4–6) на деформационно-прочностные свойства. Содержание полидиметилсилоксанового блока 25 (1), 51 (2), 54 (3), 64 вес. % (4–6);  $M_w=11,6 \cdot 10^4$  (4),  $7 \cdot 10^4$  (5) и  $4,7 \cdot 10^4$  (6)

существенное влияние оказывает также и ММ сополимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980, с. 387.
2. Полимеры медицинского назначения/Под ред. Сэноо Манабу-М.: Медицина, 1981, с. 40.
3. Райгородский И. М., Бахаева Г. П., Макарова Л. И., Савин В. А., Андрианов К. А. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 1, с. 84.
4. Райгородский И. М., Бахаева Г. П., Савин В. А., Шелудяков В. Д., Мхитарян С. С., Жинкин Д. Я., Андрианов К. А., Макарова Л. И., Житков В. И., Котрелев В. Н., Кострюкова Т. Д. А. с. 604855 (СССР). – Опубл. в Б. И., № 16, 1978, с. 91.
5. Кайминь И. Ф. Пласт. массы, 1966, № 9, с. 62.
6. Pasternak R. A., Mc'Nulty J. A. Modern Packaging, 1970, v. 43, № 5, p. 89.
7. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров, М.: Химия, 1976, с. 135.
8. Kambour R. P. J. Polymer Sci. B, 1969, v. 7, № 8, p. 573.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт медицинских полимеров

Поступила в редакцию  
28.X.1982