

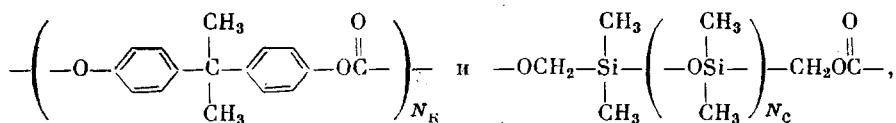
© 1990 г. И. М. Райгородский, Г. И. Листвойб, В. В. Киреев,
В. М. Копылов, Э. Ш. Гольдберг, Е. В. Бредина,
Б. Ю. Бронштейн, Г. В. Сункович, М. И. Школьник

ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ БЛОКОВ В ПОЛИКАРБОНАТ-ПОЛИСИЛКОСАНАХ НА ИХ ПРОЧНОСТНЫЕ И ДИФФУЗИОННЫЕ СВОЙСТВА

Рассмотрено влияние длины гибкого ПДМС-блока и распределения по длинам жесткого ПК-блока на прочностные и диффузионные свойства в блок-сополимерах ПК-ПДМС с числом силоксизвеньев в ПДМС-блоках $N_c=20$ и 30. Обнаружена экстремальная зависимость модуля упругости от состава, наиболее четко выраженная в блок-сополимере с $N_c=20$. Различие в длинах ПК-блоков для ПК-ПДМС с $N_c=30$ в отличие от их аналогов с $N_c=20$ практически не влияет на значение величин модуля упругости и проницаемости.

Имеющие важное практическое значение прочностные и диффузионные свойства полиоргано-полисилоксановых блок-сополимеров (БСПЛ) связаны со спецификой их фазовой структуры и определяются как брутто-составом, так и размерами блоков [1–4].

В настоящей работе проведено сопоставление свойств блок-сополимеров ПК-ПДМС одинакового брутто-состава, отличающихся длиной блоков и распределением жесткого ПК-блока по длинам. Макромолекулы блок-сополимера содержали блоки

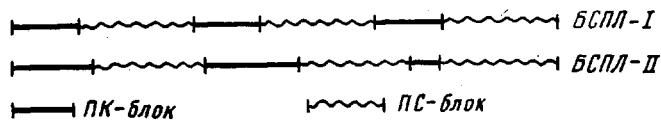


где N_K — число карбонатных звеньев, N_c — число силоксановых.

Физико-химические характеристики поликарбонат-полисилоксанов

Число силоксановых звеньев в гибком блоке N_c	Число карбонатных звеньев в жестком блоке N_K	Содержание ПДМС-блока, вес. %	Молекулярные характеристики БСПЛ (ГПХ)			Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
			$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n		
БСПЛ-I							
20	16	31	56	35,8	1,6	35	120
	11	39	—	—	—	30	100
	5	57	20,6	13,5	1,6	10	110
30	16	40	90,0	52,0	1,7	40	170
	11	48	100,2	55,8	1,6	35	290
	5	67	106,2	66,9	1,6	25	740
БСПЛ-II							
20	16	31	32,5	15,9	2,1	35	130
	11	39	32,5	19,0	1,7	25	60
	5	57	16,7	9,0	1,9	10	20
30	16	40	53,0	33,4	1,6	30	170
	11	48	50,8	29,0	1,8	20	120
	5	67	70,1	43,5	1,6	—	—

Схематически исследованные БСПЛ можно представить следующим образом:



БСПЛ-I с $N_c=20$ и 30 синтезировали из двух олигомеров по методике [5]. Различное распределение по длинам ПК-блоков в БСПЛ-II задавали условиями синтеза [6], в котором использовали два сомономера и один интермономер. Образцы ПК – ПДМС в виде пленок толщиной 50–60 мкм получали из растворов с последующей сушкой при 50° в течение 10 ч. Прочностные свойства пленок изучали на приборе UTS при скорости одноосного растяжения 20 мм/мин и 20°. Газопроницаемость БСПЛ определяли при 20° газохроматографически [7]. ММР сополимеров анализировали на приборе «Waters-150C» с набором четырех ультрастирогелевых колонок с пористостью 10⁵, 10⁴, 10³ и 500 Å. Элюент – ТГФ, скорость потока 1 мл/мин.

Как видно из таблицы, молекулярная масса БСПЛ-I выше, чем БСПЛ-II, причем распределение по длинам блоков не оказывает существенного влияния на ММР. Разрушающее напряжение при растяжении закономерно убывает с возрастанием содержания ПДМС-блока для разных длин ПК- и ПДМС-блоков и с различной последовательностью ПК-блоков по цепи.

Зависимость модуля упругости от состава БСПЛ носит сложный экстремальный характер (рис. 1). При содержаниях ПДМС-блока 10–30 вес. % наблюдается понижение модуля упругости по сравнению с гомополикарбонатом. В этом диапазоне составов, вероятно, возникает дефектность в непрерывной ПК-матрице и частичное выделение силоксановой фазы, о чем свидетельствует изменение температуры стеклования силоксанового блока T_{ci} от –63 до –70°.

Максимум значения модуля при $N_c=20$ и 30 может свидетельствовать об увеличении упорядоченности в поликарбонатной матрице за счет более полного выделения силоксановых блоков в отдельную фазу, происходящего раньше для БСПЛ-I ($T_{ci}=-90^\circ$)¹. Следует отметить, что при одинаковой длине силоксановых фрагментов в ПК – ПМДС значения модуля во всем диапазоне исследованных составов выше для БСПЛ-I.

Полученные данные показывают, что различия в механических свойствах наблюдаются как у БСПЛ одинакового брутто-состава с разными длинами обоих блоков, так и для БСПЛ с одинаковыми длинами гибких блоков, но различным распределением жесткого ПК-блока по длинам.

Исследование газопроницаемости БСПЛ по О₂ и N₂ показало, что по аналогии с работой [3] величины коэффициентов газопроницаемости закономерно выше для систем с большей длиной силоксанового блока в области непрерывной силоксановой фазы (более 40 вес. %). Следует отметить, что на величины коэффициентов проницаемости при $N_c=30$ характер распределения ПК-блоков по длинам не оказывает существенного влияния (малые различия между кривыми 3 и 4 на рис. 2).

Для БСПЛ с $N_c=20$ наблюдается резкое увеличение коэффициента проницаемости в области содержания кремнийорганического блока более 45 вес. %. Это связано с обращением фаз, что хорошо коррелирует с зависимостью модуля от состава (рис. 1, кривые 1 и 2). Фазовое же разделение для БСПЛ с $N_c=30$, по данным как диффузионных, так и механических испытаний, вне зависимости от чередования блоков по цепи происходит раньше (при 25–30%-ном содержании гибкого блока).

Для БСПЛ с $N_c=20$ характер зависимости коэффициентов газопроницаемости от состава сополимера различен. Так, для БСПЛ-I с содержанием силоксанового блока 25–45 вес. % коэффициенты проницаемости практически постоянны (рис. 2, кривая 1). В то же время для БСПЛ-II

¹ Дальнейшее понижение модуля, очевидно, связано с обращением фаз ($T_{ci}=-119^\circ$).

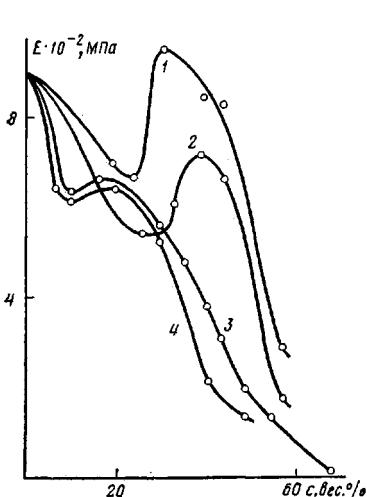


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость модуля упругости E_{25° БСПЛ-І (1, 3) и БСПЛ-ІІ (2, 4) от содержания силоксанового блока c . Здесь и на рис. 2 $N_c=20$ (1, 2) и 30 (3, 4)

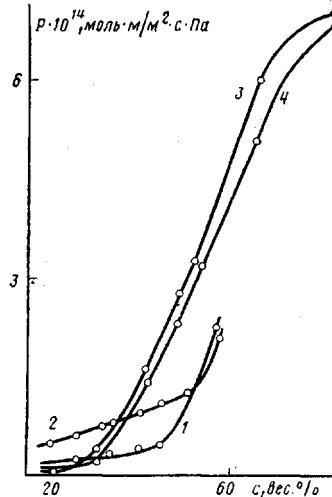


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость коэффициента газопроницаемости БСПЛ P по N_2 от содержания силоксанового блока c

коэффициенты проницаемости в этой области монотонно возрастают (рис. 2, кривая 2), что характерно для статистических сополимеров [8]. При 45–55%-ном содержании кремнийорганического блока (когда уже произошли процессы обращения фаз) значения коэффициентов проницаемости для обоих БСПЛ становятся близкими (рис. 2, кривые 1 и 2). Значения селективности газоразделения O_2/N_2 для БСПЛ-І и БСПЛ-ІІ близки (2,2–2,4 и 2,3–2,6 соответственно).

Таким образом, структурные особенности силоксан-поликарбонатных блок-сополимеров, связанные с длиной блоков и распределением их по длинам, обусловливают специфику прочностных и диффузионных свойств при наличии непрерывной поликарбонатной матрицы. При обращении фаз эти свойства преимущественно зависят от длины гибких блоков, а распределение ПК-блоков по длинам уже не оказывает существенного влияния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ношай А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М., 1980. 478 с.
2. Райгородский И. М., Гольдберг Э. Ш. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 11. С. 1893.
3. Крыкин М. А., Волков В. И., Сторожук И. П., Тимашев С. Ф., Сахаров С. Э., Панов В. А., Шапиро А. Б., Бурыгин Л. К., Валецкий П. М., Шелудяков В. Д. // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 7. С. 989.
4. Райгородский И. М., Листвойб Г. И., Киреев В. В., Копылов В. М., Гольдберг Э. Ш., Бронштейн Б. Ю., Бредина Е. В. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 5. С. 325.
5. Райгородский И. М., Ковалев Г. Н., Кобзева Г. Н., Макарова Л. В., Эльцефон Б. С. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 1. С. 25.
6. Райгородский И. М., Бахаева Г. П., Савин В. А., Макарова Л. И., Андрианов К. А. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 1. С. 84.
7. Pasternak R., Mc'Nulty J. // Morden Packing. 1970. V. 43. № 5. P. 89.
8. Чалых А. Е. Диффузия в полимерных системах. М., 1987. 311 с.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт медицинских полимеров

Поступила в редакцию
10.05.89