

УДК 541.64:547.1'128

ПОЛИОРГАНО-ПОЛИСИЛОКСАНОВЫЕ СОПОЛИМЕРЫ (ОБЗОР)

© 1995 г. И. М. Райгородский*, В. С. Рабкин**, В. В. Киреев***

*Государственный научно-исследовательский институт медицинских полимеров
113247 Москва, Научный пр., 10

**Научно-исследовательский институт пластических масс им. Г.С. Петрова
111024 Москва, Перовский пр., 35

***Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9

Поступила в редакцию 12.10.94 г.

В работе дан обзор последних исследований в области полиоргано-полисилоксановых блок-сополимеров, в частности, методов их синтеза в реакционных системах типа мономер-мономер, мономер-олигомер, олигомер-олигомер и других. Сравнительный анализ свойств блок-сополимеров проведен с учетом микрофазового разделения и распределения блоков по размерам. Рассмотрены возможные области биомедицинского использования указанных блок-сополимеров.

Еще в 60-е годы К.А. Андрианов подчеркивал [1], что "одним из направлений синтеза полимеров с органо-неорганическими цепями является регулярное чередование в макромолекулах органических и силоксанных групп, в которых было бы обеспечено резкое повышение сил межмолекулярного взаимодействия; ... они представляют интерес для получения волокнообразующих полимеров".

За прошедшие годы полиоргано-полисилоксановые блок-сополимеры (ПО-ПСЛ) выделились в новую, отдельную группу элементосодержащих ВМС, благодаря присущей им особенности – наличию различной степени микрофазового разделения, создающего многообразие их физико-химических свойств [2, 3].

ПО-ПСЛ представляют собой класс полимеров, в которых органические карбо- или гетероцепные фрагменты или блоки (полиолефиновые, полиамидные, полиуретановые, полимочевинные, полииминидные и другие) химически связаны с органосилоксанными блоками.

ПО-ПСЛ-сополимеры могут быть линейными, разветвленными или гребнеобразными, причем в последнем случае основной цепью может быть как углеродная, так и силоксановая.

Термодинамическая и механическая несовместимость органических и кремнийорганических блоков вызывает агрегацию каждого из них в отдельные фазы и возникновение двухфазной морфологии. При этом ПО-ПСЛ выступают как псевдоаполненные системы с дополнительной физической сеткой, играющей важную роль в формировании механических свойств сополимеров. Возможность образования сплошной фазы и степень микрофазового разделения зависят от

строения и состава блок-сополимера; степень разделения может существенно изменяться в зависимости от ММ (длины) блоков, ММР фрагментов по цепи, а также от склонности "жесткого" блока к кристаллизации.

Явление микрофазового разделения, характерное для блок-сополимеров, существенно влияет на фундаментальные свойства ПО-ПСЛ. При хорошем фазовом разделении, например, основные параметры мембранных материалов на основе ПО-ПСЛ (проницаемость, селективность, деформационные свойства) определяются тем фрагментом, который преобладает в составе сополимера. С уменьшением степени фазовой сегрегации эти свойства зависят от вклада обоих блоков; при этом ПО-ПСЛ могут обладать свойствами термопластов или термоэластопластов. В связи с указанным выше при решении конкретных задач практического использования ПО-ПСЛ чрезвычайно важно знать границы изменения их фазового состояния.

Одними из первых ПО-ПСЛ, нашедшими устойчивое применение, явились полиалкиленоксид-полисилоксаны (ПАВ для пенополиуретанов) и поликарбонат-полисилоксаны (ПК-ПСЛ) марки МЕМ-213 фирмы "Дженерал Электрик" (высокоэффективные газоразделительные мембранны). Традиционно обширна область применения ПО-ПСЛ в электротехнике и электронике в качестве покрытий, сохраняющих работоспособность при повышенных и низких температурах. Реализованы возможности прекрасных оптических и адгезионных свойств силоксансодержащих блок-сополимеров в слоистых прозрачных материалах.

Особый интерес ПО-ПСЛ представляют для биологии и медицины. Высокая гемосовместимость,

устойчивость в биологически активных средах и к различным способам стерилизации, оптическая прозрачность, паро- и газопроницаемость расширяют возможности медико-технических изделий (пленочных и трубчатых элементов для крови, пленок-покрытий для ран и ожогов, элементов для офтальмологии и т.д.). Весьма перспективны ПО-ПСЛ как среды-депо для дозированной доставки лекарственных препаратов в живой организм. Естественно, что столь широкие возможности силоксанодержащих сополимеров стимулировали большую активность научных и прикладных исследований [4 - 8]. Анализу последних достижений в области ПО-ПСЛ и посвящен настоящий обзор.

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ПО-ПСЛ

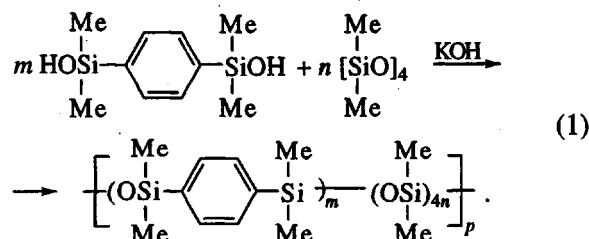
В зависимости от метода синтеза и реакционной системы могут быть получены различные классы сополимеров, включающие межблочные связи Si—O—Si; Si—N; Si—O—C; Si—C. Наибольшее распространение находят сополимеры со связями Si—O—C ввиду их невысокой стоимости и простоте синтеза. В случае высоких требований к гидролитической устойчивости блок-сополимеров используют более дорогие сополимеры с межблочными связями Si—C.

Исходные кремнийорганические соединения могут быть циклосилоксанами, непредельными силоксанами, кремний- или карбофункциональными силоксанами и могут содержать активные группы – галоген, гидроксил-, карбоксил-, амино-, алкокси-, ангидридные и другие.

Синтез ПО-ПСЛ включает стадии получения и комбинации систем мономер–мономер, мономер–олигомер, мономер–монармер–олигомер, олигомер–олигомер, олигомер–монармер–олигомер и олигомер–полимер. Рассматриваемые сополимеры могут быть синтезированы полимеризационным, полимеризационно–поликонденсационным и поликонденсационным методами.

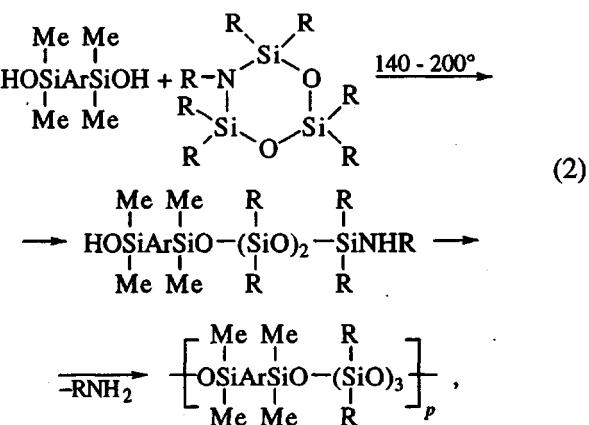
ПО-ПСЛ с силоксановой связью между блоками

Полимеризационно-поликонденсационным методом в системе мономер-мономер в присутствии уравновешивающих катализаторов в растворе при 50°C из 1,4-бис-(диметилгидроксилил)бензола и циклосилоксанов синтезировали полисил-фениленсилоксан-полисилоксаны [9].



В процессе реакции активные центры одновременно атакуют силоксановые связи как в цикле, так и в диоле. При достижении равновесия образуются ПО-ПСЛ со статистическим распределением блоков по цепи. Использование уравновешивающих катализаторов не обеспечивает достижения высоких молекулярных масс блок-сополимеров.

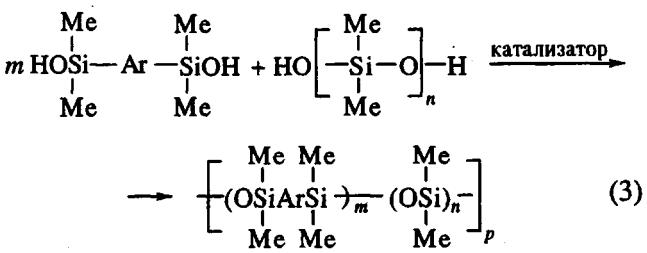
Предложен [10] интересный метод синтеза высокомолекулярных сополимеров, обладающих высокой термической и радиационной стойкостью



где R – алкил, Ar – арил, $n = 3 - 5$, $p = 25 - 3000$.

Реакция привлекательна тем, что конденсация происходит селективно по типу “голова к хвосту” и приводит к образованию строго чередующихся структур.

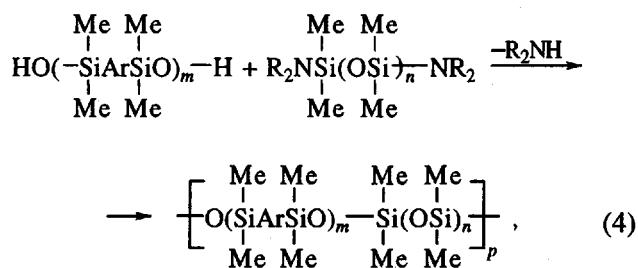
Если использовать систему мономер-олигомер и реакцию дигидроксисилариlena с олигосилоксандиолами проводить в ароматических углеводородах при повышенной температуре в присутствии катализатора, не вызывающего перераспределение силоксигрупп (например, *n*-гексиламин-2-этилгексоата), то при конденсации образуются упорядоченные высокомолекулярные сополимеры [11].



($\text{Ar} =$  или ).

Средняя длина блоков в сополимере зависит как от соотношения между исходными веществами, так и от ММ олигосилоксана; не исключена и возможность протекания гомоконденсации каждого из реагентов.

Возможен и третий путь синтеза таких сополимеров – в поликонденсационной системе олигомер–олигомер, где взаимодействуют α , ω -олигодигидрокситетраметилдисилилсилоксиарлен и α , ω -(диамино)олигодиметилсилоксан [12, 13]

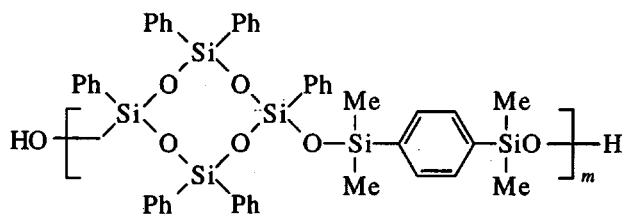


где $R = H, Me$; $Ar = -\text{C}_6\text{H}_4-$ или


Образующиеся высокомолекулярные ПО-ПСЛ чередующегося строения в зависимости от соотношения исходных олигомеров могут содержать концевые блоки одной или другой природы. Во избежание гомоконденсации по силиаминным группам необходимо в условиях поликонденсации исключить процесс их гидролиза.

В приведенном выше типе сополимеров, содержащих способные к кристаллизации силфениленовые блоки, происходит усиление за счет последних механических свойств гибкой силоксановой матрицы. В зависимости от состава деформационно-прочностные свойства достаточно высоки (предел прочности при разрыве до

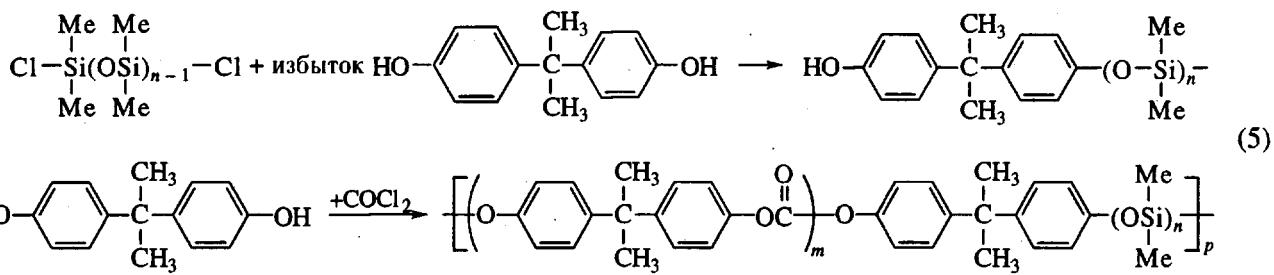
19 МПа, а разрывное удлинение до 1000%), что позволяет рекомендовать их в качестве материалов для мембран медицинского применения. Интересный тип ПО-ПСЛ, имеющих двухфазную морфологию, получен по схеме (4) поликонденсацией α , ω -олигодиаминосилоксанов с циклическими диолами [14]



($m = 4 - 16$).

Полиоргано-полисилоксаны со связью Si–O–C между блоками

Этот тип блок-сополимеров синтезируют в системах мономер–олигомер или олигомер–олигомер. Вероятно, одним из первых представителей таких ПО-ПСЛ явились поликарбонат-полисилоксаны ПК-ПСЛ, которые синтезировали, основываясь на ранних работах Гольдберга по модификации кремнийорганическими соединениями поликарбоната [15]. В дальнейшем ПК-ПСЛ были синтезированы [16] взаимодействием α , ω -дихлородиметилсилоксана с избытком дифенилолпропана (ДФП) в растворе в присутствии в качестве акцептора HCl третичных аминов и с последующим фосгенированием реакционной смеси



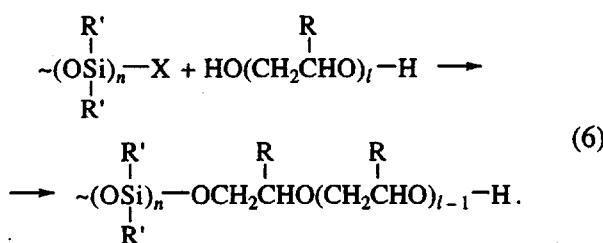
Структура сополимера состоит из статистического набора арилкарбонатных и диметилсилоксанных блоков, при этом общая степень полимеризации невысока. Подобным образом синтезируют смешанные полиэфир-полисилоксаны, заменяя часть фосгена на дихлорангидриды органических кислот.

При использовании в реакции (5) вместо ДФП олигокарбоната с концевыми группами OH (переход к системе олигомер–олигомер) образуются полиблочные сополимеры с чередующимися силоксанными и карбонатными блоками [17].

Для синтеза ПК-ПСЛ используют диоксиолигоарилкарбонаты, синтезируемые теломеризацией циклических карбонатов дифенолами [18]; ПК-ПСЛ имеют $M_n = 3.6 \times 10^4$ и образуют из расплава прозрачные прочные пленки.

Обширную группу сополимеров с межблочной связью Si–O–C составляют полиоксиалкилен-полисилоксаны, являющиеся отличными ПАВ [19]. Наличие в составе органосилоксана активных концевых функциональных групп Si–X ($X = Cl, H, OR, OC(O)R$), позволяет при взаимодействии с

полиоксиалкиленгликолями синтезировать данные сополимеры



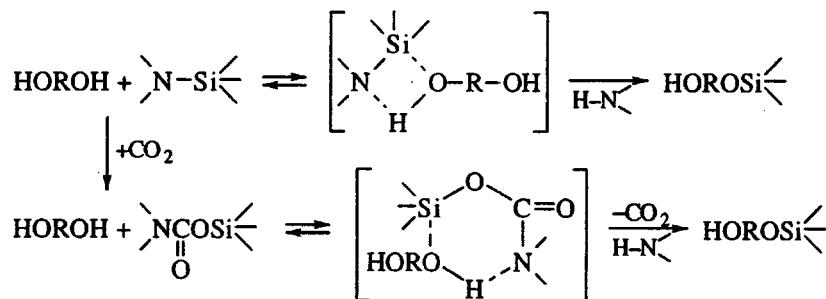
Описанные выше методы получения ПО-ПСЛ предусматривают, как правило, применение третичных аминов, следовые количества которых в образующихся сополимерах могут ускорять гидролитический распад лабильных связей Si—O—C. Поэтому в реакции олигосилоксанов с концевыми группами SiOC(O)R и олигодиолов (из сополимеров стирола, акрилонитрила, MMA, простых и сложных полиэфиров) предложено в качестве акцептора кислоты применять Na₂CO₃ [20].

Наиболее эффективным методом синтеза рассматриваемого типа ПО-ПСЛ является взаимодействие α , ω -бис-(диметиламино)олигодиметилсилоксанов с олигодиолами (схема (4)) в среде органических растворителей. Органические диолы и условия проведения реакций приведены в табл. 1.

Этим же методом получены и охарактеризованы полиэфиркетон-полисилоксаны [32].

Реакция по схеме (4) может быть использована для получения чередующихся сополимеров с блоками различной длины и природы. Выделяющийся диметиламин легко удаляется, хотя и может вызывать побочную реакцию аминолиза при синтезе сополимеров со сложнозифирными группами. Отмечено [21, 22], что при использовании исходных олигомеров с достаточно большой длиной цепи возникает проблема обеспечения эквимолярного соотношения реагентов, при несоблюдении которого образуются сополимеры с широким ММР и невысокими ММ. Постепенное дозирование одного из компонентов в зону реакции способствует образованию высокомолекулярных ПО-ПСЛ. Процесс можно осуществлять в течение нескольких часов и даже дней при 25–180°C.

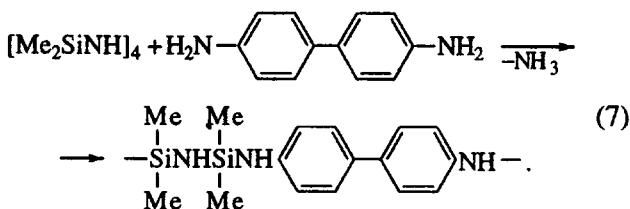
Скорость реакции зависит и от природы концевых групп в органическом олигомере – при переходе от спиртовых групп к фенольным скорость взаимодействия последних с силазановой связью оказывается выше. Низкая реакционная способность алифатических групп OH в конденсации с силиламинными группами может быть повышена введением катализатора – диоксида углерода. Вероятно, общий химизм реакции следующий:



Образование циклических переходных состояний такого типа характерно и для реакций дифенолов с циклосилазанами [23].

ПО-ПСЛ со связью Si—N между блоками

В основе синтеза сополимеров с такой связью лежит реакция переаминирования силазанов, которую К.А. Андрианов с сотр. [33] изучали на примере взаимодействия октаметилциклотетрасилазана с бензидином в блоке при 120°C



Дальнейший гидролиз лабильной связи SiNHSi с выделением аммиака приводит к образованию связи SiOSi и к полифениленамино-полисилоксансилиазанам, в которых группировка SiNHSi остается достаточно стабильной.

Описан синтез полиимид-полисилоксана взаимодействием бис-имидов тетракарбоновых кислот с α , ω -диаминоолигосилоксаном [34]

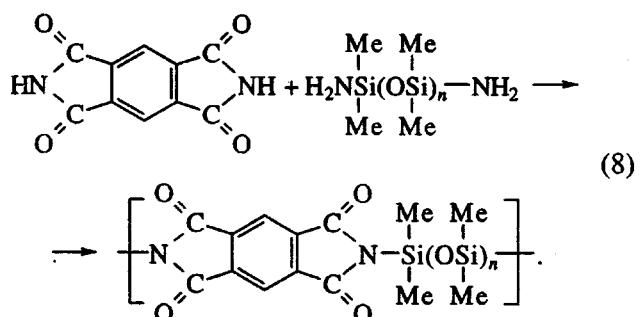


Таблица 1. Типы органических блоков и условия синтеза ПО-ПСЛ с межблочными связями Si—O—C

Органический блок	Формула олигодиола	ММ исходных олигомеров $M \times 10^{-2}$		Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	$\eta_{\text{пр}}^{25^\circ\text{C}}, \text{дл/г}$	Лите-ратура
		органи-ческого	силокса-нового				
Олигосульфон	<chem>HOAr-[O-phenyl-SO2-phenyl-OAr]_m-OH</chem>	47 - 93	35 - 250	ТГФ, хлорбензол	20 - 120	(238 000)	[24]
Олигоариленоксид	<chem>HO-Ph-phenylene-OH</chem>	30 - 50	40	<i>o</i> -Дихлорбензол	200	-	[25]
Олигоэтиленоксид	<chem>HO-[CH2CH2O]_m-H</chem>	-	-	Ароматические углеводороды	100 - 200	(250 000)	[26]
Олиго- α -метилстирол	<chem>HOC2H4-[C(CH3)CH2-]_m-C(CH3)C2H4OH</chem>	29 - 73	30 - 200	Хлорбензол	120 - 180	0.71	[27]
Олигокарбонат	<chem>HOAr-O-CO-phenyl-C(CH3)2-phenyl-OH</chem>	10 - 100	4 - 30	»	130	1.00*	[28, 29]
Олиготетраметилцикlobутиленкарбонат	<chem>HO-(CH(C(CH3)2)2O-CO-C(CH3)2O)4-H</chem>	64 - 80	75 - 97	»	180	1.17	[30]
Олигоарилаты	<chem>HORO-C(=O)-phenyl-C(=O)-ORO</chem> со значениями R: <chem>Ph-C(CH3)2-Ph</chem> тетраметилдиан <chem>n,n'-difenylenftalid</chem>	21 - 28 21 - 28 54	20 - 47 20 - 47 15 - 150	ТГФ, хлорбензол То же »	130 130 130	0.59 0.62 - 0.83 2.00 - 2.50*	[31]

* Характеристическая вязкость.

Таблица 2. ПО-ПСЛ с межблочкой связью Si-C на основе некоторых виниловых мономеров

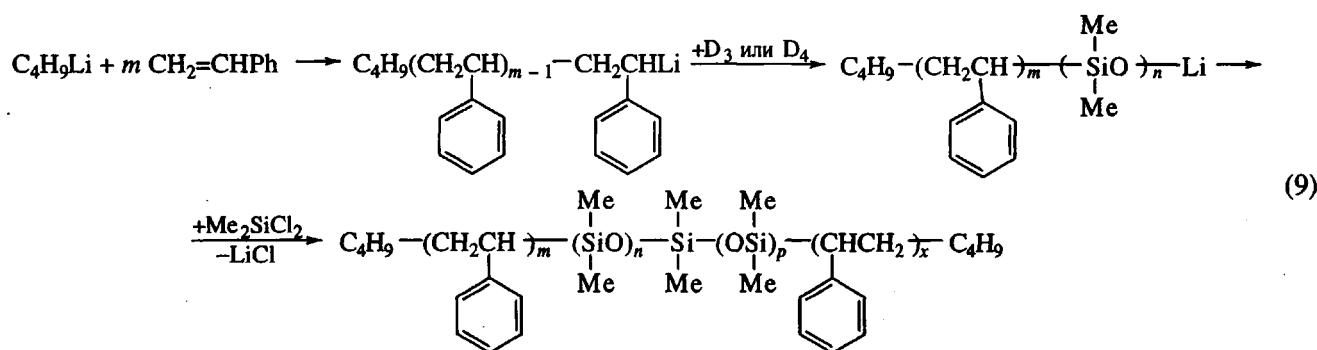
Виниловый компонент	Силоксановый компонент	Инициирующая система, условия реакции	ММ блока, $M \times 10^{-3}$		Тип блок-сополимера	Литература
			органического	силоксанового		
Изопрен	D ₄	К-нафталин; -80°C, ТГФ	50 - 300	25 - 425	ПСЛ-ПО-ПСЛ	[38]
Стирол	D ₄	На-нафталин; -80...0°C, ТГФ	56 - 165	80 - 465	ПСЛ-ПО-ПСЛ	[38, 39]
Стирол	D ₃	BF ₃ ; 25°C, ТГФ	7 - 300	7 - 300	ПО-ПСЛ	[36]
MMA	D ₃	Li-бензофенон; 0...-40°C, ТГФ	-	-	ПО-ПСЛ	[35]
ВТМС	D ₃	Бис-Li-нафталин, изобутиллитий; 35°C, ТГФ	200 - 1000	200 - 1000	ПО-ПСЛ	[40, 41]
Винилацетат	Силен, дисиленолятсилооксана	АИБН; 60°C, бензол	14 - 37	1.4	ПСЛ-ПО-ПСЛ	[42]
Стирол	α,ω -(трихлорацетоксиметилсилооксан)	Карбонил марганца; 60 - 80°C, толуол	13 - 53	2 - 4	(ПО-ПСЛ) _n	[43]
MMA	D ₃ ; метакрилоксисилен, триалкилсилен	Бутиллитий, силицированные ацетали кетонов	-	-	ПО-ПСЛ	[46]
Стирол, MMA, винилацетат	Полимерный АИБН силоксан	60°C	-	-	(ПСЛ-ПО) _n	[44, 45]

Такие сополимеры пригодны для изготовления термостойких клеев, герметиков и покрытий.

ПО-ПСЛ с межблочкой связью Si-C

При взаимодействии в системе мономер-мономер октаметилциклотетрасилюксана D₄ или гексаметилциклотрисилюксана D₃ с непредельными винильными соединениями преимущественно в условиях ионной полимеризацией по методу "живых" цепей синтезируют полиоргано-полисилюксаны (табл. 2). Описаны дублонные сополимеры ПО-ПСЛ, трехблочные ПСЛ-ПО-ПСЛ или ПО-ПСЛ-ПО, а также соответствующие полигублонные сополимеры.

Процесс образования таких ПО-ПСЛ включает анионную полимеризацию винильного соединения в среде углеводородов в присутствии инициатора и промотора до образования "живущего" макроиона; введение и полимеризацию на нем циклосилюксанов; соединение образовавшихся блоков между собой или дезактивацию их концевых активных центров. Полимеризацию винилового мономера на силоксановом макроионе провести не удается из-за малой его активности, если только не использовать амбидентный инициатор, обладающий двумя центрами активности — для силоксана и винилового мономера [35]. Синтез наиболее исследованных полистирол-полисилюксанов может быть представлен схемой [36]

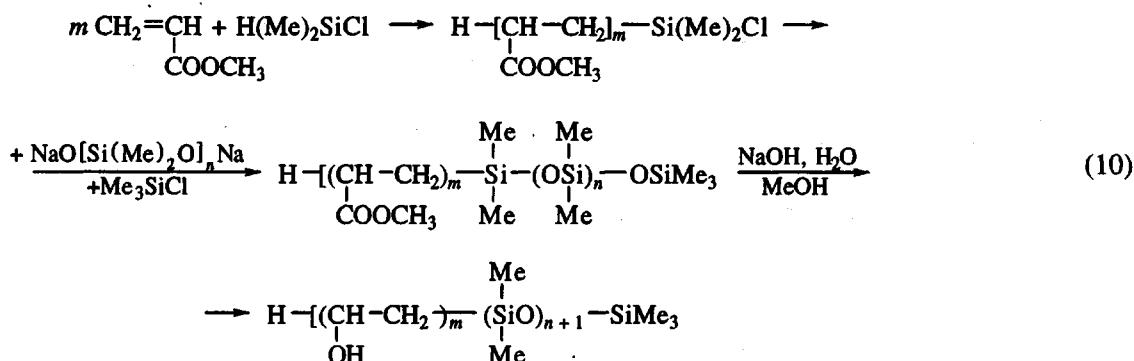


Если сравнить участие в процессе более активного D₃ и менее активного D₄, то преимущества первого очевидны. В случае D₃ образуются блок-сополимеры с $M = 3.0 \times 10^5$ с узким ММР (1.1 - 1.5), не содержащие практически гомополимеров и не-

прореагировавшего цикла. ПО-ПСЛ, полученный анионной полимеризацией стирола и D₄, содержит значительное количество циклосилюксанов и ПДМС, что отрицательно сказывается на механических свойствах блок-сополимеров [37].

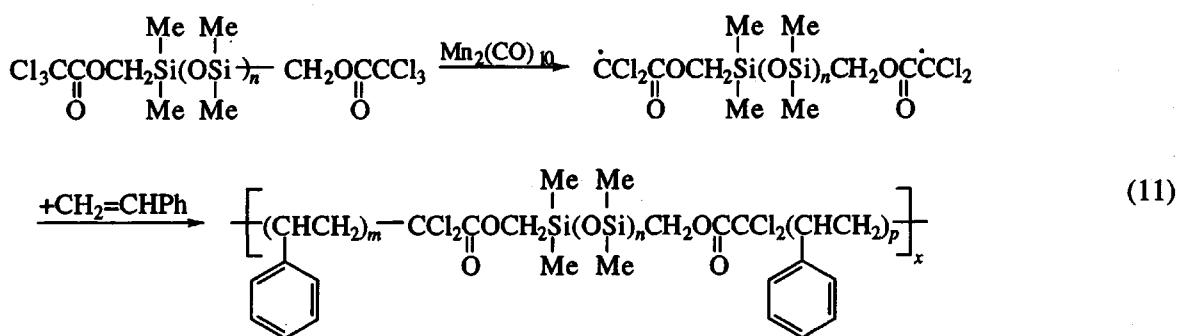
Аналогичное наблюдается и для сополимеризации винилтриметилсилана (**ВТМС**) с циклосилоксанами [40, 41]. Блок-сополимеры **ПС-ПВТМС-ПС** или **ПВТМС-ПС** на основе **ВТМС** и D_3 при высокой чистоте промотора (до 1% посторонней щелочности) образуются с молекулярной массой до 10^6 . Использование же D_4 приводит к образованию до 35% **ПДМС**.

Возможно также инициирование полимеризации виниловых мономеров и радикальным методом. Так, сополимер ПВС-ПДМС получен радикальной полимеризацией винилацетата в присутствии телогена $\text{Me}_2(\text{H})\text{SiCl}$ с последующей обработкой синтезированного предполимера полидиметилсилоксанолятом Na и гидролизом образовавшегося блок-сополимера щелочью [42].



Количество диметилхлорсилана регулирует длину ПВА-блоков с $M = 14600 - 37600$. Отмечено, что при щелочном опылении ацетатных групп происходит и частичная деструкция силоксановых связей.

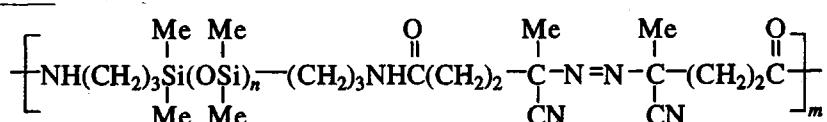
Применение в качестве инициирующего агента карбонила марганца в системе олигомерный бис-(трихлорацетоксиметил)диметилсилоксантистрол приводит к образованию блок-сополимеров с $M_w/M_n = 1.8 - 2.04$ [43].



Особенностью реакции является возможность участия в процессе инициирования нескольких атомов хлора, что на глубоких степенях превращения способствует образованию

СШИТЫХ СТРУКТУР.

Для радикальной сополимеризации со стиролом, ММА и винилацетатом используют полимерный инициатор с $M = (12 - 31) \times 10^3$ строения [44, 45]

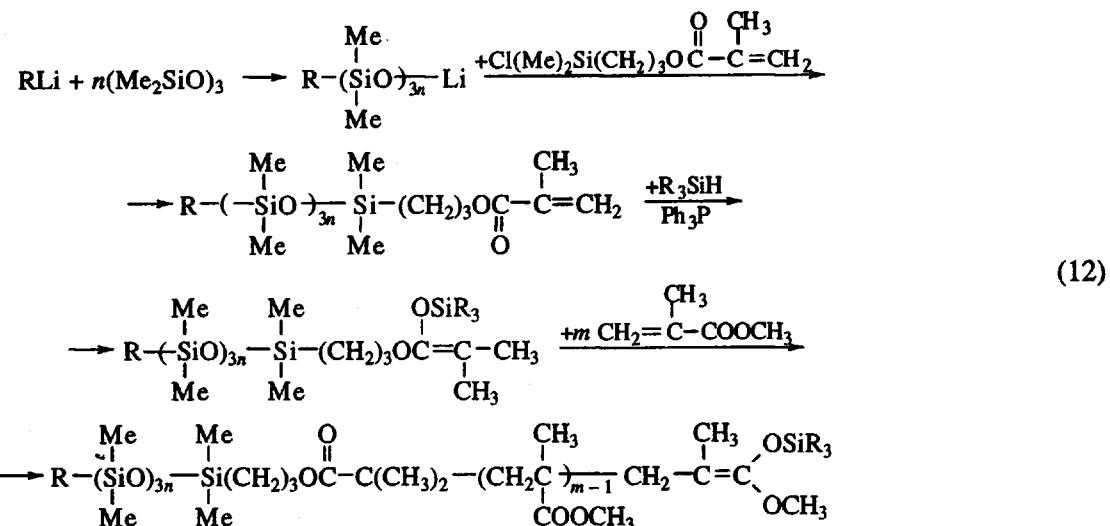


Известны поликонденсационные системы олигомер-олигомер, где взаимодействием олигосилоксанов с концевыми группами H, Cl или ClO_4 и олигостиролов (метилстиролов) с концевыми винильными или SiONa -группами соответственно.

получены полиблочные полистирол-полисилоксаны.

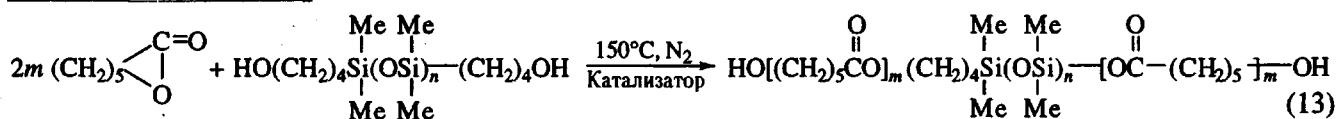
Весьма перспективным методом синтеза блок-сополимеров является инициирование полимеризации непрелельных органических соединений

при помощи силицированных ацеталей кетонов с переносом триметилсилильной группы [46].



Концевая группа сохраняет реакционную способность и может участвовать в дальнейших реакциях превращения. Процесс обладает всеми особенностями "живущей" полимеризации; образуются сополимеры с узким ММР и контролируемой структурой.

Широкую гамму ПО-ПСЛ с межблочкой связью.

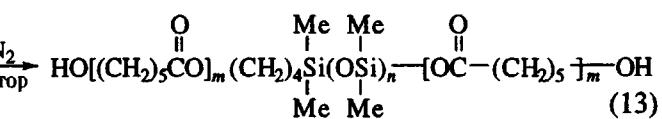


Образующиеся блок-сополимеры являются хорошими структурными модификаторами полиэфиров, полиамидов, полиуретанов.

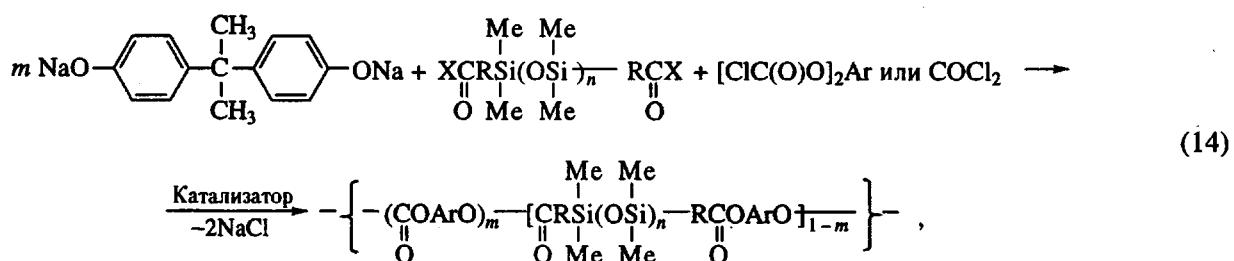
Поликарбонат-полисилоксаны в системе мономер-олигомер (ПК-ПДМС-І) синтезированы

зы Si-C составляют блок-сополимеры, образованные карбофункциональными силоксанами.

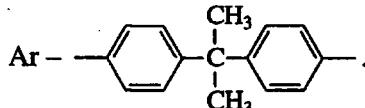
Полиэфир-полисилоксаны с $M_n \sim 1.7 \times 10^4$ получены в системе мономер–олигомер полимеризацией ε -капролактона в присутствии олигосилоксана ($M = (2 - 5) \times 10^3$) с концевыми гидроксибутильными группами [47].



взаимодействием дифенолов и α , ω -бис-(хлорформиатоалкил)- [48, 49] или α , ω -бис-(γ -карбокси-пропил)олигосилоксанов [50]: в первом случае – с бисхлорформиатом дифенилолпропана (**БХФД**), во втором – с фосгеном.



где X = OH, Cl; R = -(CH₂)₃- , -OCH₂- , -O(CH₂)₂OCH₂,



Реакцию проводят в гетерофазной среде CH_2Cl_2 – водная щелочь (для акцептирования HCl) и в присутствии катализаторов межфазного переноса. Для повышения выхода и M_M чередующихся

блок-сополимеров на основе гидроксиалкил- или карбоксиалкилсилоксанов необходим перевод этих групп в хлорангидридные [49, 50].

Микроструктура цепи (по значениям коэффициента микронеоднородности B из данных ЯМР-спектроскопии) ПК-ПДМС-І для реакционных систем ДФП или тетрабромдифенилопропана (ТБД) и бисхлорформиатосилоксанов (БХФС) или бисхлорформиатолиана зависит от условий

поликонденсации и способа введения реагентов [51]. При использовании в качестве интермомера ДФП или ТБД независимо от условий гетерофазной поликонденсации образуются сополимеры с четко выраженной блочной структурой; в растворе – преимущественно статистической. Микроструктура сополимера на основе ДФП-БХФС-ТБД определяется скоростью введения интермономера (БХФС) в зону реакции и изменяется от статистической в случае быстрого введения до блочной при медленном введении.

Кинетическое изучение модельной реакции БХФС + дифенол при обсчете на ЭВМ наиболее точно описывается уравнением формальной кинетики реакции первого порядка (табл. 3). Рост кислотности дифенола (pK_a) практически не влияет на значения эффективной константы скорости реакции, что свидетельствует о протекании этерификации в присутствии триэтиламина преимущественно по механизму нуклеофильного катализа с образованием ациламмониевого комплекса типа $\text{Si}(\text{R})\text{OC}(=\text{O})-\text{NR}_3^+$ и с последую-

щим взаимодействием его с дифенолятом Na^+ (схема (14)).

Гидролиз бисхлорформиатов является главной побочной реакцией, препятствующей образованию высокомолекулярных сополимеров; это превращение подробно исследовано в работе [52]. Эффективные значения E_a гидролиза невысоки (5 - 10 кДж/моль) и соизмеримы с соответствующими параметрами процесса образования сополимеров.

Олигомерные БХФС ($M = (1 - 5) \times 10^3$) были также широко использованы в реакционной системе олигомер-олигомер при синтезе полиблочных ПО-ПСЛ на основе олигоэфирарилендиленфенолов (в большинстве случаев – гетерофазно, иногда – в растворе). Таким образом получены

Таблица 3. Кинетические параметры реакции дифенолов с БХФС

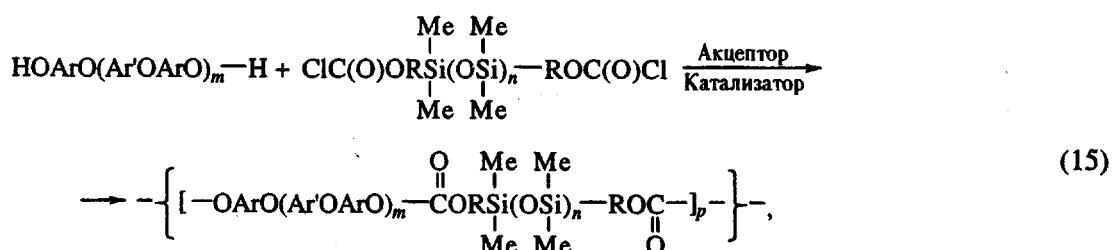
Дифенол	pK_a	БХФС- n^*	$k_{\text{эфф}} \times 10^3, \text{с}^{-1}$	Гидролиз БХФС, %
Дифенилолпропан	12.4	БХФС-1	4.72 ± 0.50	4.1
	12.4	БХФС-20	2.3 ± 0.20	2.0
3,5,3',5'-Тетрабромдифенилолпропан	9.3	БХФС-1	4.45 ± 0.50	9.0

* n – среднее число силоксановых связей в БХФС.

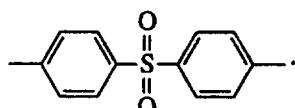
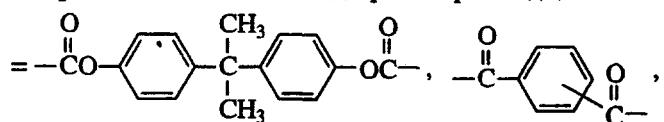
Таблица 4. Молекулярно-массовые характеристики и фракционный состав ОДОК и БХФС

Олигомер	M_w (по хим. анализу)	M_w/M_n (по ГПХ)	Фракция, №	Содержание фракции, %	M_w (по ГПХ)	Среднее число звеньев во фракции
ОДОК	1930	$\frac{3070}{1720}$	1	62	940	3
			2	26	2710	10
			3	12	4750	18
БХФС-20	2020	$\frac{3250}{2110}$	1	68	1100	12
			2	23	3400	43
			3	9	5600	71
БХФС-45	3480	$\frac{5600}{3600}$	1	54	1650	19
			2	36	5070	65
			3	10	8900	117

полиблочные ПК-ПДМС-II [53, 54], полиарилаты [55, 56] и полиариленсульфон-полисилоксаны [57] с размерами жестких блоков 1400 - 5500



где R – как в схеме (14), Ar – остаток дифенилолпропана или диоксидифенилфталида, $\text{Ar}' =$



Влияние побочных процессов (гидролиз бисхлорформиатов) при синтезе ПК-ПДМС типа I и II

отражается на увеличении неоднородности по составу, которая была количественно охарактеризована методом двухдетекторной ГПХ по параметру дисперсии D и усреднению по составу Y . Как правило, неоднородность по составу выше у ПК-ПДМС-I. С ее уменьшением происходит закономерное повышение прочностных свойств блок-сополимеров [58].

На процесс возникновения структурной неоднородности при получении ПК-ПДМС (схема (15)) влияют ММ и ММР исходных олигомеров (табл. 4) и образующихся сополимеров [59]. Полидисперсность олигомеров, ММ сополимеров (на примере ПК-ПДМС-II) удалось оценить и разделить их при помощи ГПХ. Различия же в молекулярных массах фракций внутри одного гомологического ряда исходных олигомеров и в скорости их взаимодействия приводят к возникновению структурной неоднородности с дизайном макромолекул в виде чередующихся коротких и длинных блоков.

Закономерности реакции образования блок-сополимеров близки к типовым для поликонденсации, протекающей на границе раздела фаз. Катализируемые олигомерные системы в ~20 раз увеличивают скорость реакции образования ПО-ПСЛ по сравнению с некатализируемыми. При одинаковых молекулярных массах олигомеров, содержащих концевые группы OH в жестких блоках, по скорости взаимодействия с БХФС их можно расположить в ряд: олигодиоксиариленкарбонатуретаны (**ОДКУ**) > олигодиоксиарилкарбонатуретансилоксаны > (**ОДКС**) > олигодиоксиарилкарбонаты (**ОДОК**) [60].

Для получения смешанных ПО-ПСЛ [61, 62] в системах олигомер-олигомер или олигомер-мономер в поликонденсации с бисхлорформиатами или дихлорангидридами используют олигомеры типа

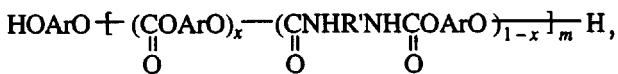
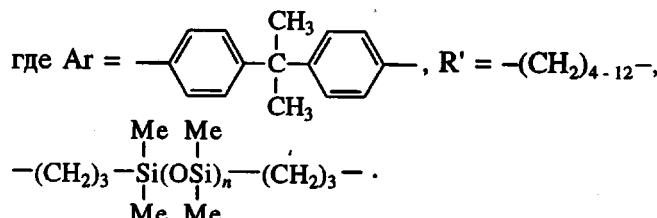


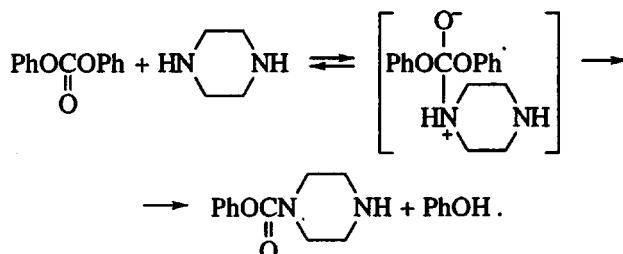
Таблица 5. Продукты реакции дифенилкарбоната с диаминами при соотношении 1 : 1 по данным ЯМР-спектроскопии [65]. Время реакции 7 ч, $T = 20^\circ\text{C}$

Диамин	pK_{a_1}	pK_{a_2}	Молярная доля связей, %	
			уретановых	мочевинных
Пиперазин	5.66	10.03	100	0
Гексаметилендиамин	9.83	10.93	40	60
Бис-(γ -аминопропил)-тетраметилдисилоксан	9.01	—	20	80

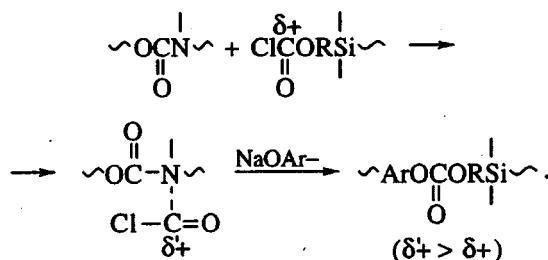


Синтез таких олигомеров осуществляют аминолизом полиорганокарбонатов диаминами, получая жестко-гибкие ОДКУ и ОДКС [63, 64].

Однако взаимодействие органокарбонатов с диаминами протекает неоднозначно и может приводить к появлению в цепях органокарбонатов не только уретановых групп, но и других структурных звеньев [65]. Содержание различных звеньев в реакционной смеси на примере модельной системы диамин-дифенилкарбонат приведено в табл. 5. Возможность преимущественного образования карбаматной, мочевинной или смешанной структур обусловлена не столько основностью диамина, сколько, вероятно, фактором стерической доступности реакционного карбонильного центра



В процессе синтеза смешанных ПО-ПСЛ [60] был обнаружен неизвестный ранее катализитический эффект – образование межмолекулярного ациламмониевого комплекса между уретановыми группировками ОДКУ или ОДКС и хлорангидридными группами

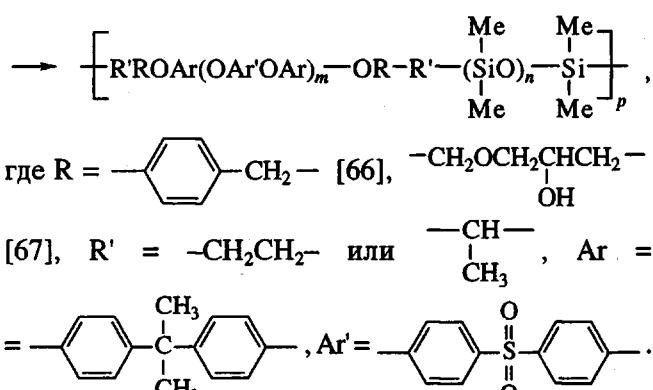
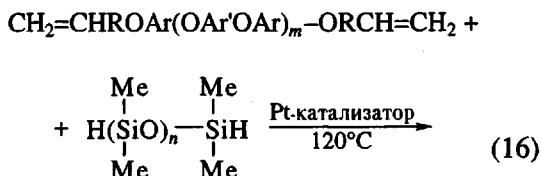


Примечательно, что образование такого комплекса (без использования традиционных катализаторов межфазного переноса) дает возможность получать высокомолекулярные сополимеры с $\eta_{in} = 0.60 - 0.82 \text{ дL/g}$ [62].

Уменьшение M_w поликарбонатуретан-полисилоксанов (с 60%-ным содержанием силоксанового блока) от 10^5 до 5.4×10^4 меняет их прочность и деформацию соответственно с 15 до 8 МПа и с 1000 до 250% [61].

Реакцией гидросилирования олигоэфириариленсульфонов, содержащих непредельные концы

вые группы, олигодигидридсилоксанами в присутствии катализатора Спайера синтезированы полиблочные полиэфирсульфон-полисилоксаны [66, 67]

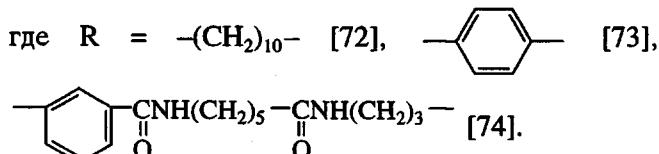
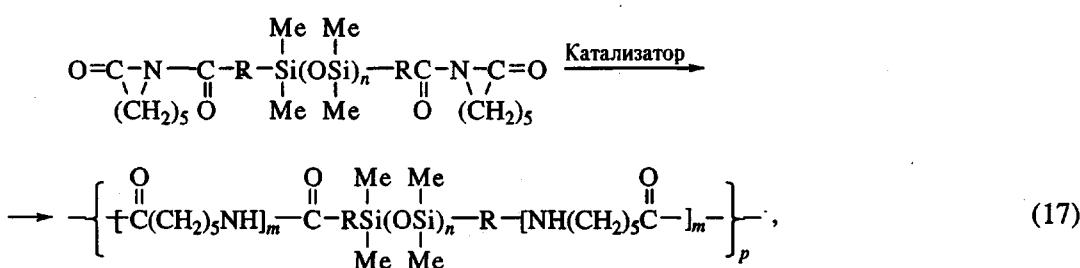


По данным ГПХ молекулярные массы сополимеров достигают лишь 5500 из-за резкого возрастания вязкости [67]. Невысокие ММ данного типа блок-сополимеров ($p_{\max} = 3$ в схеме (16)), синтези-

рованных также из диэпоксиорганилсилоксанов и олигодиоксиариленсульфонов [68], обусловлены несовместимостью исходных олигомеров даже в концентрированных растворах. Кроме того, при гидросилилировании в зависимости от концентрации катализатора вследствие изомеризации и реакции восстановления атомарным водородом непредельных связей происходит обрыв цепи. На основании этого сделан вывод о невозможности синтеза высокомолекулярных ПО-ПСЛ гидросилилированием по схеме (16) [69].

Запатентованы методы синтеза полиэфир-полисилоксанов с $M_w = 31 \times 10^3$ высокотемпературной поликонденсацией олигоэфиртерефталатов с концевыми группами $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ и олигоэпоксиалкилсилоксанами при $150 - 260^\circ\text{C}$ (катализаторы $\text{Ph}_3(\text{Et})\text{PCl}$ или $(\text{BuO})_4\text{Ti}$) [70, 71].

Полиамид-полисилоксаны в полимеризационной системе мономер-олигомер (в основном на основе ϵ -капролактама) получают двустадийно: вначале различными реакциями сочетания лактама с олигоорганосилоксанами синтезируют олигомеры с концевыми циклическими группами, а затем осуществляют ионную полимеризацию или сополимеризацию предполимера до образования блок-сополимера [72 - 75]



Последнюю стадию проводят при 130°C в расплаве, в толуоле или минеральном масле, инициируя полимеризацию литийалюминийгидридом [72] или гидридом натрия [73, 74]. При этом не наблюдается деструкции силоксановой связи [75]. Сополимеры, содержащие ~10 - 40% ПДМС-блока, растворимы в *m*-крезоле. Они уже при малом содержании в смеси с найлоном-6 или найлоном-66 понижают коэффициент трения, улучшают их влагостойкость.

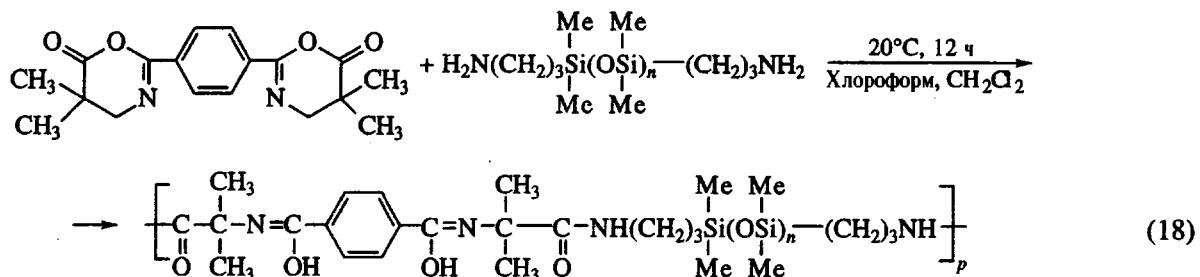
Полиоксазолин-полисилоксан-полиоксазолины [76, 77], используемые для модификации поверхностных свойств широкого круга полимеров, получают, например, взаимодействием ПДМС

($M_n = 2300$) с концевыми ClCH_2 -арилгруппами и с 2-этилоксазолина в присутствии NaI при 130°C [76]. Уже при этой ММ силоксанового олигомера наблюдается микрофазовое разделение. Введение 1 - 5 мас. ч. такого блок-сополимера в ПВХ или ПММА создает возможность регулирования смачиваемости и антистатических свойств.

Использование фенилен-бис-оксазолонов в реакции ацилирования бис-аминоорганил-олигосилоксанами приводит к образованию полиблочных ПА-ПДМС [78] (см. (18)).

Молекулярные массы дважды переосажденных сополимеров достигают 1.0×10^5 , ($M_w/M_n = 1.5$). При $n < 15$ наблюдается кристаллизация сополимеров и их высаджение из растворов.

Синтез полиблочных ПА-ПДМС в системе олигомер-мономер-сомономер предусматривает совместную поликонденсацию бис-аминоалкил [79] или бис-карбоксиалкил-олигосилоксанов [80]



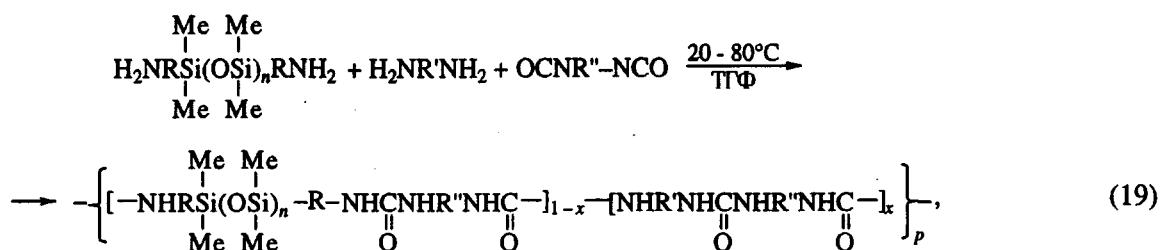
и органических диаминов с хлорангидридами карбоновых кислот. Длина полиамидного блока зависит от соотношения реагентов и условий проведения реакции. Используют аprotонные и полярные растворители; температура процесса 20 - 180°C.

ПА-ПДМС, подобный полипептидам и обладающий тромборезистентными свойствами, образуется при 20°C в хлороформе из α , ω -бис-(γ -аминопропил)олигодиметилсилоксанов и *D,L*-фенилаланина или γ -бензил-*L*-глутамина [81], а также из других α -аминокислот [82].

Кроме того, сopolимеры типа ПА-ПСЛ-ПА на основе γ -бензил-*L*-глутамина [83] с $M_w = (3.2 - 7.3) \times 10^4$ ММР = 1.8 (19 - 37% ПДМС-блока) и γ -ме-

тил-*L*-глутаматов [84], образующего статистические спирали, являются весьма перспективными материалами для газоразделения, особенно для пары газов O_2/N_2 (селективность газоразделения достигает 5.2).

Полимочевин-полисилоксаны (ПМ-ПСЛ), данные о которых в основном представлены в патентной литературе, являются продуктами взаимодействия бис-(аминоалкил)олигосилоксанов (возможно, в смеси с органическими диаминами) и дизоцианатов [85, 86] или олигосилоксанов с концевыми изоцианатными группами и диаминов [86]. Типичная схема получения ПМ-ПСЛ в системе олигомер-мономер-сомономер может быть представлена так [87]



где R – алкил, R' и R" – алкил, арил.

Формирование жесткого мочевинного блока можно проводить и двустадийным методом, который используют в синтезе полиуретанов из дизоцианатов и гликолей. Вначале при взаимодействии избытка изоцианата с органическим диамином синтезируют макроизоцианатмочевину, а затем вводят в реакцию диаминосилоксан. Поскольку реакционная способность диаминов по отношению к дизоцианатам много выше, чем диолов, в случае синтеза ПМ-ПСЛ нет необходимости в применении катализаторов.

Температурный интервал поликонденсации в растворах должен быть ниже 80°C, так как при 90°C и выше образуются биуретовые и аллофанические структуры; выход сopolимеров почти количественный. Применяемые растворители – те же, что и для синтеза полиуретанов: ДМАА, ДМФА, ДМСО, ТГФ и другие.

Исключительно высокая доля водородных связей и сильные межмолекулярные взаимодей-

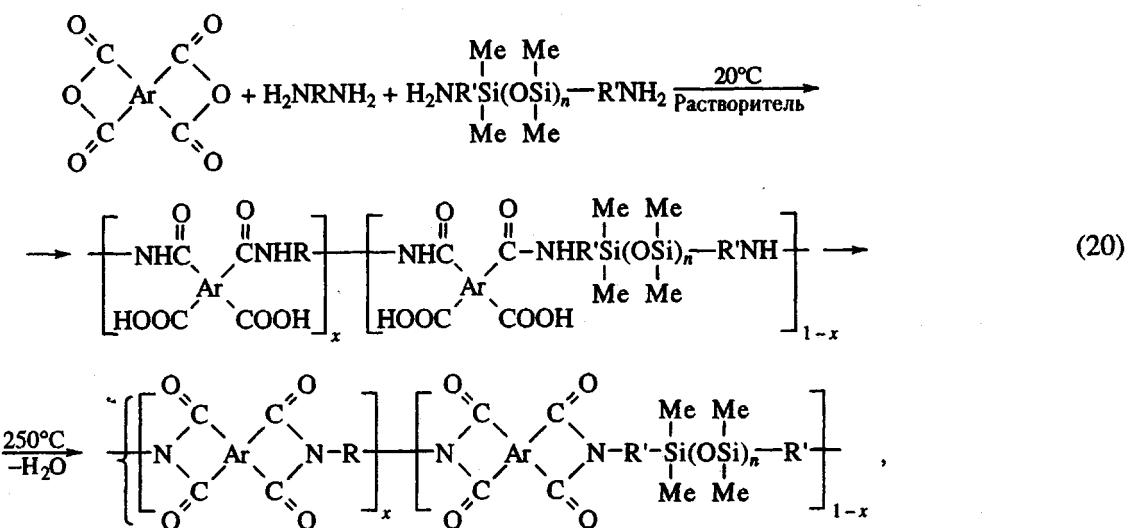
ствия в ПМ-ПСЛ обусловливают уже при 6%-ном содержании мочевинных блоков наличие микрофазового разделения [88].

Высокие физико-механические показатели и газопроницаемость ПМ-ПСЛ, регулируемые составом и длиной блоков, способствуют созданию на их основе эффективных мембранных материалов [86, 89].

Полиимид-полисилоксаны (ПИ-ПСЛ) с межблочной связью Si-C и дисилоксановыми фрагментами в цепи были синтезированы впервые Нишизаки [90] из бис-хлор(бром)метилтетраметилдисилоксана и пиромеллитимида, а также Гребером [91] из бис-аминопропил(фенил)тетраметилдисилоксана и пиромеллитового ангидрида с целью модификации и повышения растворимости полиимидов. В дальнейшем блок-сополимеры ПИ-ПСЛ получили большое развитие [92], особенно после разработки доступных методов синтеза промышленных аминоорганичесилоксанов.

ПИ-ПСЛ в системе олигомер-мономер-сомономер синтезируют в две стадии: первая – получение

при 20°C полиамидокислоты; вторая – высокотемпературная (150 - 250°C) имидизация [93 - 96]



где Ar – четырехвалентные ароматические радикалы, R – n- или m-фенилен, R' – алкил, арил.

Взаимодействие аминоорганических кислот с диангидридами ароматических кислот осложняется из-за плохой совместимости данных реагентов в растворе [94]. Поэтому используют сорасторители ТГФ, толуол или диглигидрофuran с ДМФА, ДМСО, ГМФА, N-метилпирролидоном и др. Со-расторители выполняют также роль азеотропного агента – способствуют удалению воды на второй стадии процесса образования ПИ-ПСЛ.

Значения констант скорости реакции ацилирования в системе N-метилпирролидон–толуол в 2 раза выше, чем в одном только амидном растворителе. А переход от ароматического к более активному аминоалкилсилоxану способствует повышению скорости этой реакции в ~100 раз [97].

Свойства ПИ-ПСЛ практически не зависят от способа имидизации, но значительно изменяются в зависимости от состава сополимеров [93].

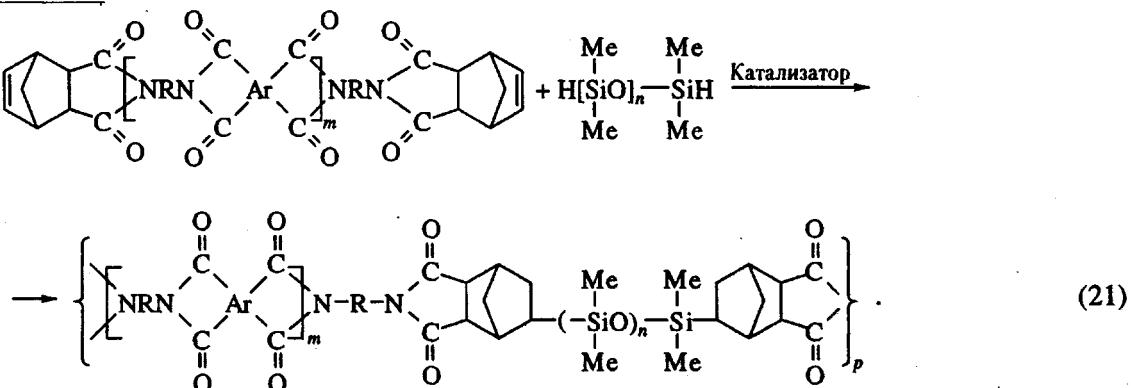
Использование кардовых диаминов, содержащих фталидиную или флуореновую группировки, улучшает растворимость ПИ-ПСЛ даже с малым содержанием силоксановой компоненты в сопо-

лимерах [98]. Ступенчатый метод формирования сначала силоксанамидокислотных, а затем ариленамидокислотных фрагментов (при медленной дозировке к раствору диангидрида в N-метилпирролидоне силоксандиаминов в ТГФ при 20°C с последующим добавлением карбового диамина) привел в присутствии уксусного ангидрида и пирацетина к образованию высокомолекулярных ПИ-ПСЛ с $M_w = (87 - 137) \times 10^3$, хорошо растворимых в хлоруглеводородах.

Путем химических превращений олигосилоксандиолов в промежуточные макродиизоцианаты, а затем реакцией последних с 4,4'-диаминодифениловым эфирем получены соответствующие диаминооргансилоксаны и на их основе (по схеме (20)) – соответствующие ПИ-ПСЛ [99].

ПИ-ПСЛ синтезируют и из диангидридов карбофункциональных силоксановых тетракарбоновых кислот и обычных диаминов [100]. Процесс принципиально не отличается от проводимого по схеме (20).

Реакция гидросилилирования была использована в системе олигомер–олигомер для синтеза полиблочных ПИ-ПСЛ на основе олигонорбореноимида и α , ω -дигидроолигометилсилоxана



Если эту реакцию проводить сначала в избытке дигидридсилоксана, а затем осуществить соконденсацию образовавшегося продукта с α , ω -дигидроксиолигосилоксаном в присутствии катализаторов дегидроконденсации, то образуются блок-сополимеры типа ПСЛ-ПИ-ПСЛ [101].

Полиблочный ПИ-ПСЛ торговой марки SIM-2000 по термостабильности почти не уступает традиционным полиимидам: начало разложения порошкообразного ПИ-ПСЛ 300°C (10 град/мин, N₂); при 600°C потеря массы составляет 80% [102].

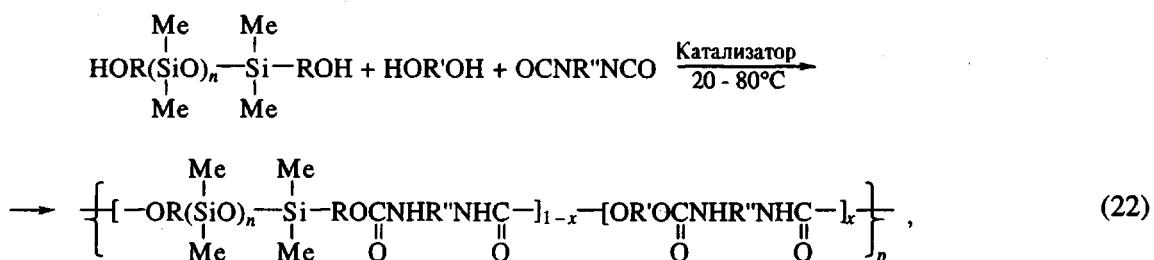
Полиуретан-полисилоксановые (ПУ-ПСЛ) сополимеры получили свое развитие в значительной степени благодаря работам К.А. Андрианова с сотр. по синтезу и исследованию органофункциональных силоксандиолов и полиуретанов на их основе [103, 104].

Основными методами синтеза ПУ-ПСЛ с $M = (20 - 50) \times 10^3$ в конденсационной системе моно-

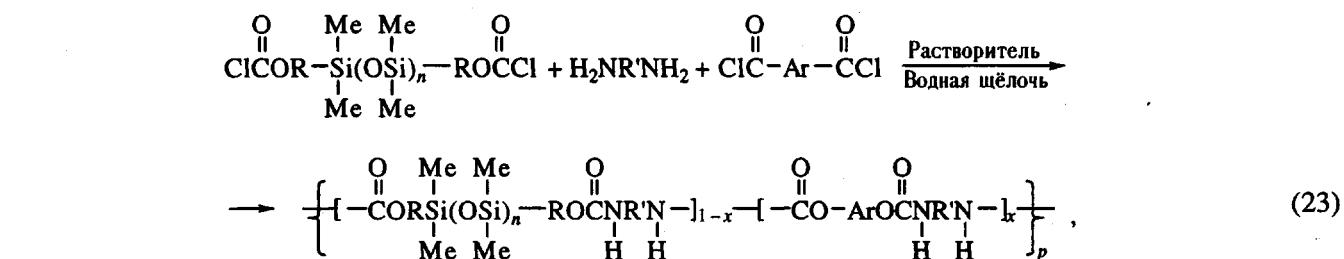
мер-олигомер-сомономер являются "изоцианатный" [105] и "безизоцианатный" [106].

По первому методу линейные ПУ-ПСЛ получают в массе или в растворе (ТГФ, ДМАА, хлоруглеводороды) из бифункциональных диоксиорганилолигосилоксанов, дизоцианатов и сомономеров (удлинителей цепи) – низкомолекулярных диолов [107 - 109] или диаминов [110]. По второму способу эти блок-сополимеры синтезируют в гетерофазной системе органический растворитель – водная щелочь из олиго-БХФС, диаминов и *бис*-хлорформиатов, формирующих жесткий уретановый блок [111, 112].

Оба варианта синтеза ПУ-ПСЛ можно проводить по одностадийному способу – введением всего количества дизоцианатов в смесь диолов или введением смеси *бис*-хлорформиатов к водно-щелочному раствору диамина



где R = $-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_4-$; R' = $-(\text{CH}_2)_4-$, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_l-$; R'' – ароматические радикалы.



где R = $-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_4-$;

R' – алкил, арил; Ar =

Взаимодействие диоксиорганил-олигосилоксанов с фенилизоцианатом при 40 - 60°C [113] с 4,4'-дифенилметандизоцианатом (МДИ) при 90 - 130°C [114], а также дизоцианатоалкилдисилоксанов с этиленгликолем при 50 - 150°C [115], катализируемое дибутилдилауратом олова, подчиняется закономерностям реакции второго порядка; энергия активации процесса 41.8, 40.1 и 26.3 кДж/моль соответственно. Температурные пределы образования уретановых связей для окси-алкилсилоксанов 12 - 50°C; при 80 - 140°C происходит образование аллофанатных структур [116].

Относительная реакционноспособность силоксандиолов в реакции с изоцианатами находится на уровне полиэтиленгликольдипината эквивалентной ММ. В то же время кремнийсодержащие алкилизоцианаты обладают большей реакционной способностью, чем их просто алифатические аналоги, но меньшей, чем ароматические изоцианаты. Кроме того, γ -изоцианатопропилсилоксаны более активны, чем изоцианатометилпроизводные [117].

Влияние условий синтеза (порядок и скорость введения реагентов, реакционная среда) на строение образующихся по схемам (22) и (23) ПУ-ПСЛ проявляется в различном чередовании уретаносилоксанных и органоуретановых блоков. Распределение их в сополимере, определяемое из ЯМР-спектров, может быть охарактеризовано вероят-

ностным коэффициентом нерегулярности B : область значений $0 < B < 1$ относится к блок-сополимерам; предел $1 < B < 2$ соответствует чередующимся блок-сополимерам, а для статистических $B = 1$.

На степень блочности структуры сополимеров ПУ-ПСЛ в условиях одностадийной гетерофазной поликонденсации оказывает влияние зона протекания реакции (рис. 1).

При недостатке акцептора HCl или большом его избытке (высаливающий эффект) зона реакции находится практически в растворе и поэтому распределение звеньев в сополимере стремится к статистическому. При промежуточных концентрациях акцептора (межфазная зона) обнаруживается тенденция к более блочному строению ПУ-ПСЛ. Блочность структуры ПУ-ПСЛ повышается и с увеличением длины силоксанового фрагмента в бисхлорформиате [106].

ПУ-ПСЛ более упорядоченной структуры образуются по схеме (22) в случае предварительного формирования уретанового блока путем взаимодействия избытка изоцианата с одним из олигодиолов (формирование предполимера) с последующим добавлением недостающего диола [118].

Как и в случае ПИ-ПСЛ, здесь возникает проблема совместимости олигомеров, поэтому высокомолекулярные ПУ-ПСЛ удается получить при проведении поликонденсации в среде общего растворителя — ксиола. Такие блок-сополимеры в своем составе содержат два "гибких" протяженных блока; поэтому несмотря на наличие полярных уретановых группировок, механические свойства их находятся на уровне кремнийорганического каучука.

Возможность повышения механических свойств и получения термоэластопластичных ПУ-ПСЛ создает использование в синтезе этих сополимеров диоксиолигокарбонатов [119] или диоксиолигоариленсульфонов [120]. Так, полисилоксануретанкарбонаты с $M_n = (25 - 51) \times 10^3$ и $M_w/M_n = 2.3 - 2.8$, содержащие в составе олигокарбонатдиольные блоки с $M_n = 2400$ и 6800 , обладают пределом прочности при разрыве 40 МПа и относительным удлинением до 200% .

Сетчатые ПУ-ПСЛ образуются при УФ-воздействии на предполимерные бис-акрилатуретансилоксаны [121]; для отверждения используют до 1% бензоинового эфира в качестве фотосенсибилизатора.

Блок-сополимеры с ММ до 25×10^3 типа ПСЛ-ПУ-ПСЛ синтезированы в смеси ТГФ-ДМАА при 50°C в присутствии 1% октоата олова и 1% триэтиламина из оксиорганических силоксанов с первичными и вторичными группами OH ($M_n = 2200 - 6800$) и предполимера на основе МДИ и 1,4-бутандиола [122]. Сополимеры обладают высокой прочнос-

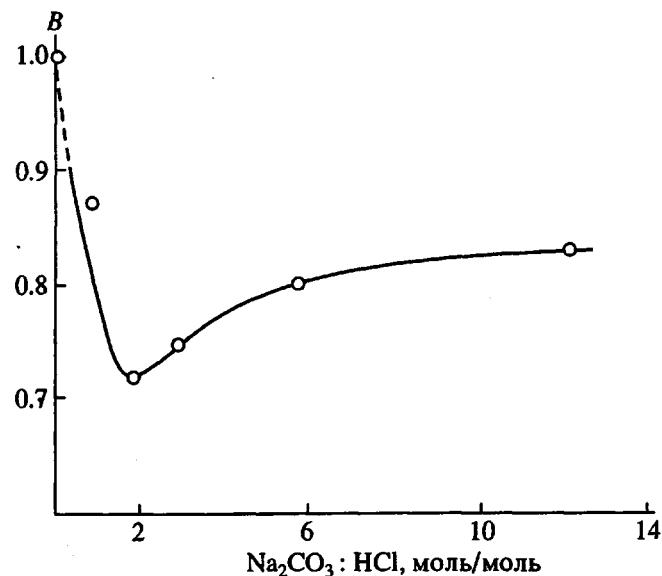


Рис. 1. Зависимость коэффициента нерегулярности от концентрации акцептора HCl в водной фазе при синтезе ПО-ПСЛ на основе бис-хлорформиатоалкилсилоксанов (межфазный метод).

тью, биосовместимостью, теплостойкостью и хорошими криогенными свойствами.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ, СВОЙСТВ И ОБЛАСТИ МЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИОРГАНО-ПОЛИСИЛОКСАНОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Фазовое состояние и надмолекулярная структура ПО-ПСЛ

ПО-ПСЛ являются гетерогенными системами и из-за термодинамической несовместимости различных по химической природе блоков (A и B) отличаются значительной степенью микрофазового разделения. Морфология их, как правило, двухфазна и степень разделения фаз зависит от соотношения блоков и условий приготовления образца.

Параметры взаимодействия фаз Флори-Хаггинаса χ_{AB} были определены с использованием методов построения фазовых диаграмм, ОГХ и равновесной сорбции [124 - 126].

Так, анализ фазовых диаграмм системы сополимер полиарилат-ПДМС-хлороформ показал, что значения χ_{AB} возрастают с увеличением совместимости полимеров при уменьшении их ММ и концентрации, а также избирательности растворителя. Это приводит к значительному взаимопроникновению блоков в полиблочных структурах даже при высокой их несовместимости [126]. Методом ОГХ были определены параметры Флори-Хаггинаса для блок-сополимеров типа ПВТМС-ПДМС и ПВТМС-ПДМС-ПВТМС [127].

Для ПК-ПДМС значения χ_{AB} уменьшаются с увеличением температуры, а максимальное взаимодействие блоков наблюдается в области средних составов [128].

Широко распространенным параметром полу-количественной характеристики композиционной несовместимости системы является разница в параметрах растворимости Гильденбрандта $\Delta\delta$: чем она больше, тем значительнее степень фазового разделения в ПО-ПСЛ [2, 3].

Майер [129] впервые рассмотрел проблему частичной совместимости фаз в связи с вопросом о границе раздела фаз в блок-сополимерах. Был сделан важный вывод: если ММ блоков высоки и велик параметр χ_{AB} , то доля материала в переходном слое пренебрежимо мала. И наоборот, если ММ и χ_{AB} малы, то переходный слой занимает значительный объем. Этот подход оказался весьма эффективным для качественной оценки фазовой сегрегации в ПО-ПСЛ.

Результаты исследования надмолекулярной структуры ПО-ПСЛ методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, расстояния рентгеновских лучей под большими и малыми углами, диффузионными и другими методами позволили определить размеры, форму агрегатов (доменов), расстояние между ними, природу межфазных границ и, наконец, предположить морфологические модели ПО-ПСЛ.

Структурная модель ПО-ПСЛ, содержащих аморфные жесткие блоки: поликарбонатный [130, 131], полиарилатный [132], полистирольный [36, 133] полиимидный и полиамидный [134], может быть представлена в виде состоящих из этих блоков доменов, распределенных в гибкой силоксановой матрице. В таких сополимерах возможно взаимопроникновение фаз. Когда жестких блоков мало, они образуют дискретную фазу; при промежуточном содержании оба блока находятся в непрерывной фазе; при высоком содержании органического блока дискретную фазу образуют ПДМС-агрегаты [130].

В то же время если жесткий блок обладает способностью к кристаллизации, как это имеет место в сополимерах полисилфенилен-ПДМС, то морфологическая модель состоит из кристаллизующихся ламелей, а аморфная ПДМС-фаза и отдельные силфениленовые звенья полностью исключены из кристаллической решетки [135].

В зависимости от состава и природы ПО-ПСЛ, условий получения образцов размеры доменов меняются в пределах 30 - 350 Å, а расстояние между ними - 300 Å; число же блоков в домене может достигать 800 [136].

С учетом важности регулирования степени фазового разделения интересным представляются исследования температурных переходов в ПО-ПСЛ.

О величине фазовой сегрегации судили в основном по изменению температур стеклования T_c в зависимости от длины блоков и состава блок-сополимера. При этом T_{c1} силоксанового блока в большинстве случаев оказывались близкой T_c гомо-ПДМС (-123°C), что связывали с высокой подвижностью силоксанового сегмента [2, 3].

Однако в ряде работ [137 - 142] были обнаружены аномалии проявления релаксационных переходов в ПО-ПСЛ: характер и положение температур переходов отличались для гомо-ПДМС и ПДМС-фазы в сополимерах. Если повышение T_{c1} может быть связано как с изменением характера упаковки ПДМС-блока, так и с высокой степенью взаимопроникновения фаз, то некоторое уменьшение T_{c1} [140, 141] по сравнению с гомо-ПДМС связывают с особенностями и общей природой переходов в линейных гибкоцепных полимерах.

Причиной снижения T_{c1} при увеличении содержания жесткого блока является уменьшение плотности упаковки сегментов и возникновение повышенного свободного объема ПДМС-фазы вследствие вероятного различия коэффициентов термического расширения жесткого и гибкого блоков. Для полистирол-ПДМС эффект понижения T_{c1} наблюдали до 28%-ного содержания ПДМС-блока, причем величина этого понижения составляет 6°C [142], а для объектов, описанных в работах [139 - 141] - 3 - 13°C. Полагают [143], что уменьшение T_{c1} происходит в системах с небольшими включениями.

На степень фазового разделения ПО-ПСЛ могут влиять не только причины, связанные с термодинамической несовместимостью системы (χ_{AB}), но и ее композиционная неоднородность [144].

Так, у ПК-ПДМС одинакового химического состава, но различной структурной упорядоченности (ПК-ПДМС-I и ПК-ПДМС-II) различен и характер изменения T_c (рис. 2), что свидетельствует о разной степени сегрегации. В ПК-ПДМС-II разброс жестких блоков по длинам существенно выше, а T_{c1} гибкой фазы ниже, чем у гомо-ПДМС. Это, видимо, обусловлено небольшим содержанием гибкой фазы в жесткой матрице и большей неоднородностью. Более высокие значения T_{c2} в сополимере ПК-ПДМС-II (рис. 2, кривая 2) по сравнению с ПК-ПДМС-I связаны с наличием более длинных последовательностей ПК-звеньев.

Механические свойства

При близком содержании силоксанового блока в сополимере деформационно-прочностные свойства определяются природой жесткого фрагмента (табл. 6).

Влияние природы органического блока наглядно прослеживается (табл. 6) из сравнения ме-

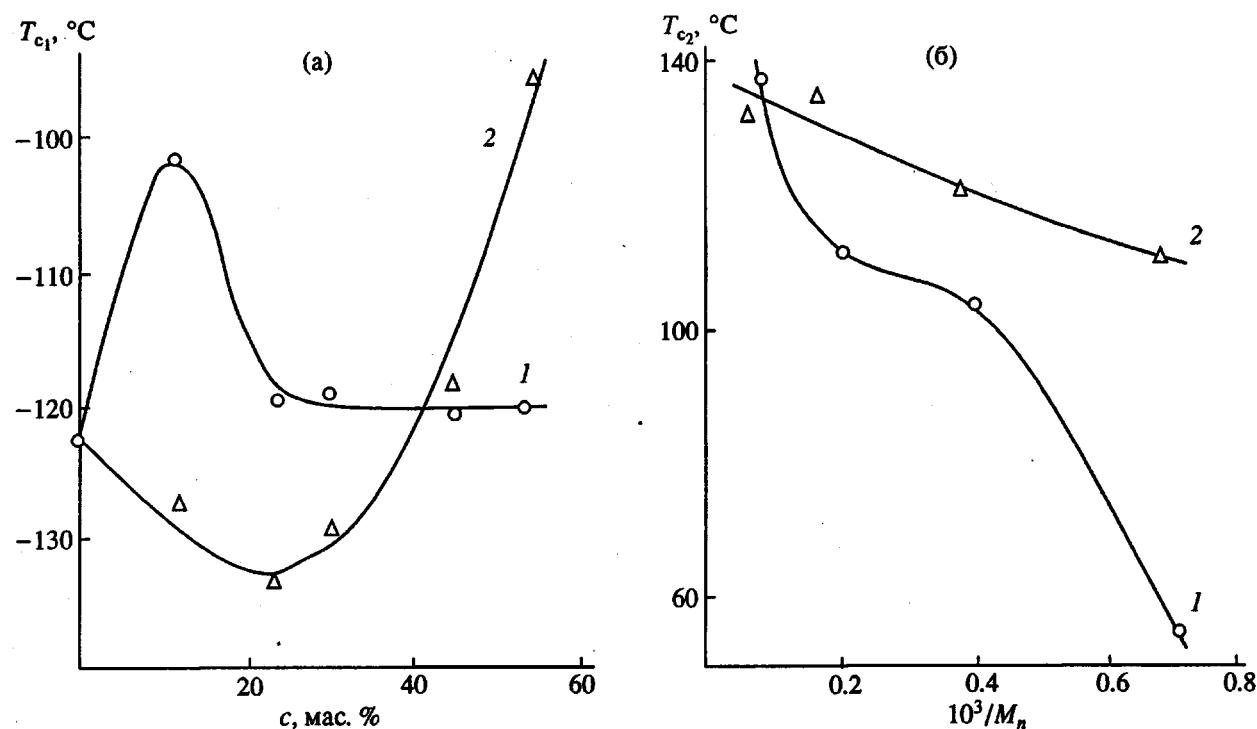


Рис. 2. Зависимость T_{c1} от концентрации ПДМС-блока (а) и T_{c2} от обратной молекулярной массы ПК-блока (б). 1 – ПК-ПДМС-І, 2 – ПК-ПДМС-ІІ.

хнических свойств полиимид-, полиамид- и полимочевино-полисилоксановых систем: по мере увеличения степени межмолекулярного взаимодействия в ПО-ПСЛ за счет водородных связей возрастает прочность и модуль Юнга. Для большинства силоксансодержащих сополимеров при увеличении доли гибкого блока в ПО-ПСЛ наблюдается уменьшение величины σ_p и повышение значения $\epsilon_{отн}$.

Сопоставление механических свойств ПК-ПДМС-І и ПК-ПДМС-ІІ, отличающихся длиной обоих типов блоков и распределением ПК-блоков по длинам, показало [145], что их деформационно-прочностные свойства зависят от состава, длин блоков в сополимере, порядка их чередования и меняются в широких пределах: σ_p от 45 до 10 МПа при $\epsilon_{отн}$ от 20 до 740%.

Термоокислительная устойчивость

ПО-ПСЛ обладают высокой термической и термоокислительной устойчивостью на воздухе и теряют 10% в весе при 350°C и выше [3]. Последние работы связаны с анализом продуктов деструкции методом ГЖХ и изменений в структуре сополимеров методами спектрального анализа.

Например, для ПУ-ПДМС при термодеструкции в аргоне методом ГЖХ были обнаружены CO₂, CO, H₂, CH₄. Кривые ТГА для этих сополимеров имеют ярко выраженный двухступенчатый

характер. Первая ступень (180 - 290°C) связана с деструкцией уретановых групп. Вторая ступень (320 - 405°C) относится, вероятно, к разложению гликольных и силоксановых фрагментов [123].

Таблица 6. Механические свойства силоксансодержащих сополимеров [3, 80, 109, 134]

Жесткий блок	Содержание силоксанового блока, %	σ_p , МПа	$\epsilon_{отн}$, %	E , МПа
Олигоимидный	85	1	800	5
Олигоамидный	85	3	500	30
Мочевинный	82	11	600	35
Олигосилариленовый	50	13	750	1000
Олиго- α -метилстирольный	52	13	370	500
Олиготриазинуретановый	51	15	70	–
Олигоарилатный	60	15	180	–
Олигосульфоновый	55	17	350	140
Олигофениленоксидный	49	18	450	–
Олигокарбонатный	51	21	150	–
Олигокарбонатуретановый	56	25	500	–
Олигоарамидный	54	41	18	690

Для полисиларилен-полиорганосилоксанов, содержащих фторалкильные заместители при нагревании на воздухе, также наблюдается двустадийный процесс термоокисления, хотя в азоте он одностадийный. Продукты термолиза – фторсилликаты сложной структуры. Наличие винильных групп в составе блок-сополимера сказывается на повышении их термостабильности при 300°C на воздухе и при 350°C в азоте, вероятно, вследствие структурирующих процессов [147].

Основным продуктом деструкции ПК-ПДМС является CO₂, который выделяется в первую очередь при распаде граничных карбонатных звеньев, а затем и из ПК-блока. В интервале 220 - 300°C устойчивость этих звеньев изменяется в ряду $-\text{C}(\text{O})\text{OArO}- > \text{SiCH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{OAr} > \text{SiCH}_2\text{OC}(\text{O})\text{OAr}$. Отмечено, что возможность перерабатываемости ПК-ПДМС со звеньями SiCH₂ $\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \text{OAr}$ из расплава ограничена узким тем-

пературным интервалом [148, 149].

Кинетические закономерности и математическое описание термоокислительной деструкции ПК-ПДМС при 250°C также подтверждают протекание реакции ее инициирования на межблочных связях. Установлено, что термически более уязвимыми являются, судя по повышению скорости выделения CO₂ и падению содержания групп CO(O), сополимеры с четко выраженным микрофазовым разделением [150].

Проницаемость ПО-ПСЛ

Наличие в сополимерах высокопроницаемого силоксанового блока создает возможность для решения разнообразных задач газоразделения. К числу основных проблем относятся разделение углекислого газа и кислорода; разделение кислорода и азота; разделение углеводородов; выделение агрессивных газов.

Разделение кислорода и углекислого газа необходимо в медицине для использования в оксигенаторах крови [151]. Хорошие массообменные свойства по данным газам нужны при длительном хранении овощей и фруктов [152]. ПО-ПСЛ показали себя весьма эффективными материалами в этих областях, особенно сополимеры, содержащие 50 - 70% силоксанового блока.

Интервал селективности разделения $\alpha_{\text{CO}_2/\text{O}_2} = 4 - 7$ при проницаемости $P_{\text{CO}_2} = (2 - 8) \times 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ см}/\text{см}^2 \text{ см рт. ст.}$ [153]. Такой разброс обусловлен [154] нелинейной зависимостью проницаемости по CO₂ и свидетельствует о взаимодействии данного газа с сополимером. Вместе с тем тепловые эффекты взаимодействия малы, что указывает на достаточно слабую связь пенеранта с матри-

цией, при этом тепловые флуктуации могут ее разрушить и создать условия для перемещения молекул CO₂ [155]. Высокая проницаемость CO₂ обусловлена также повышенной его растворимостью ($S_{\text{CO}_2} = 23.3 \times 10^{-3} \text{ см}^3/\text{см}^3 \text{ см рт. ст.}$); коэффициент диффузии $D_{\text{CO}_2} = 8.5 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ [156].

Очевидно, что для высокоэффективного разделения газовой пары CO₂/O₂ необходимо использовать материалы с повышенным содержанием силоксановой компоненты. Ограничением для этого повышения может быть падение механической прочности мембранных элементов на основе ПО-ПСЛ.

Проблема эффективного разделения кислорода и азота с помощью ПО-ПСЛ представляется весьма сложной из-за невысокой избирательности разделения даже для ПДМС ($\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2} = 2.0$). Повысить ее можно изменением фазового состояния материала. Однако как правило получать хорошее сочетание проницаемости и селективности разделения не удавалось, вероятно, из-за большой разницы в параметрах растворимости, входящих в сополимер блоков. Тем не менее проницаемость длинноблочных сополимеров (при одинаковом составе) выше, чем короткоблочных; однако это не приводит к увеличению избирательности разделения [146]. Для ПСФ-ПДМС даже при содержании ПДМС в блок-сополимере 20% избирательность разделения пары O₂/N₂ невелика (2.4 - 2.6), что свидетельствует о преимущественном массопереносе по гибкой фазе [157]. Хотя есть данные [158], что при содержании ПДМС 24% такого же рода блок-сополимеры имеют характеристики массопереноса, как и полиэфирсульфон. Можно полагать, что сравниваемые сополимеры имеют разную композиционную неоднородность. Это приводит к присутствию или отсутствию проходных путей, образованных силоксановыми фрагментами. Тем не менее в обоих случаях не удалось получить усредненных для этих блоков характеристик массопереноса, что указывает на хорошее фазовое разделение в таких системах.

Была сделана попытка увеличить степень фазового смешения в ПИ-ПДМС за счет введения коротких диметилсилоксановых фрагментов [159]. При этом получена хорошая избирательность разделения $\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2} = 4.3$. Однако коэффициент проницаемости по O₂ составлял лишь $1 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ см}/\text{см}^2 \text{ см рт. ст.}$

Было показано [160], что P_{O_2} падает при замене метильных групп у атома кремния на более длинные алкильные при сохранении селективности. Когда же одним из заместителей является арильная группа, то P_{O_2} падает в 30 раз, а селек-

тивность α_{O_2/N_2} растет на 40%. Наличие *n*-силфениленовых групп повышает селективность разделения, а введение *n*-триметилсилильных групп резко увеличивает P_{O_2} , но понижает селективность разделения. Введение силметиленовых групп также способствует понижению P_{O_2} и повышению α_{O_2/N_2} .

Регулирование массообменных характеристик ПО-ПСЛ можно осуществить при помощи модификации их поверхности [161, 162]. Так, добавление 1% перфторалкилакрилата в ПК-ПДМС приводит к изменению угла смачиваемости поверхности блок-сополимера, а также к одновременному увеличению как P_{O_2} , так и α_{O_2/N_2} . Этот эффект связывают с концентрацией доменов на поверхности ПО-ПСЛ. Массообменные свойства ПК-ПДМС удалось значительно повысить добавлением небольших количеств ПАВ из привитых сополимеров ПС- или ПММА-ПДМС [162].

Разделение углеводородов весьма актуально в нефтепереработке и металлургии для создания экологически чистых и экономичных производств [163 - 165].

Влияние химической природы силоксансодержащих полимеров, имеющих T_c от -123 до -18°C, на проницаемость углеводородов при 10, 35 и 55°C и различном давлении показало, что по величине проницаемости они располагаются в ряд $C_3H_8 > C_2H_6 > CO_2 > C_2H_4 > CH_4 > O_2 > N_2$. Интересно, что рост проницаемости сопровождается падением D из-за увеличения размеров пенетранта. Здесь в процессе проницаемости определяющую роль играет растворимость S газов и паров. Наличие объемных заместителей у атомов кремния влияет на уменьшение S , но в меньшей степени, чем на D . Зависимость проницаемости от температуры отражает разнонаправленное влияние на этот параметр D и S : при понижении температуры преобладающим является уменьшение растворимости пенетранта; при увеличении – определяющим становится рост D . Значения энергии активации диффузии E_D находятся в интервале 9.2 - 45.7 кДж/моль [165].

Проницаемость *n*-алканов через ПВТМС-ПДМС также повышается с увеличением длины алкильной цепи молекул углеводородов. Существует область составов (10 - 2 мас. % ПДМС), в которой избирательность разделения углеводородов для ПВТМС-ПДМС растет с увеличением дли гибкого блока [164].

Выделение агрессивных газов с помощью мембран из ПО-ПСЛ связано с их химической стойкостью в кислых и щелочных средах. Наиболее перспективными материалами здесь являются блок-сополимеры с межблочной связью Si-C [3].

Коэффициенты проницаемости по NH_3 и H_2S с ростом T_c сополимеров уменьшаются и в меньшей степени зависят от давления, чем для углеводородов [166].

Мембрана из блок-сополимера полиарилат-ПДМС ("Силар") использована для очистки аргона от примесей метана, пропана и углекислого газа. Коэффициенты разделения не зависят от концентрации примесного компонента в диапазоне $2 \times 10^{-5} - 1$ об. % [167]. При помощи мембранны ПВТМС-ПДМС проводили разделение смеси аргон-криптон.

Таким образом, ПО-ПСЛ могут быть использованы для разделения большой гаммы газовых смесей. Однако для получения эффективных элементов необходима информация о структуре сополимера, его фазовом состоянии и композиционной неоднородности.

Области медицинского применения полиоргано-полисилоксанов

В медицине предпосылки использования таких материалов особенно велики, если учитывать, что в отличие от чисто силоксановых эластомеров ПО-ПСЛ не требуют введения усиливающих наполнителей, которые резко ухудшают тромбо-резистентность материала.

ПО-ПСЛ в настоящее время используют для получения материалов с повышенной гемосовместимостью и изделий из них; газопроницаемых мембран для оксигенации крови; офтальмологических изделий; материалов для стоматологии; "дышащих" покрытий для искусственной кожи.

Материалы с повышенной гемосовместимостью. Вопросы био- и гемосовместимости являются основными для материалов медицинского назначения, контактирующих с кровью. Несмотря на то, что реальные условия тромбообразования на поверхности материала и связь его со структурой полимера еще недостаточно хорошо изучены и требуют фундаментальных исследований, можно выделить ряд факторов, создающих возможности для предсказания антитромбогенности материала: тромборезистентными могут являться полимеры, обнаруживающие микрофазовое разделение микрообластей с размерами, близкими к размерам надмолекулярных структур элементов крови; тромборезистентными могут быть поверхности, обладающие невысоким критическим углом смачиваемости; полимерная поверхность с невысокой поверхностной энергией ($2 - 3 \times 10^{-4}$ Н/см) должна создать условия для конформационно-благоприятного расположения на ней определенной группы белков плазмы крови, препятствующих дальнейшему процессу тромбообразования.

Сополимеры ПО-ПСЛ потенциально удовлетворяют этим критериям отбора, что позволяет

Таблица 7. Сополимеры ПО-ПСЛ с повышенной гемосовместимостью [169]

Тип сополимера	Области использования
Сополимер полисилоксана и полиуретана "Авкотан"	Контейнеры для хранения крови, вспомогательные устройства для поддержания сердечной деятельности, внутриаортальные баллоны, насосы для обеспечения циркуляции крови
Блок-сополимер полисилоксана, полиуретана и поли- α -алкиленоксида	Поверхности для контакта с кровью, композиции для покрытия поверхности кардиологических инструментов, вводимых в аорту
Блок- и привитые сополимеры полисилоксана и поли- α -аминоокислот	Пленки и покрытия для контакта с кровью
Сополимер полисилоксана и поливинилового спирта	Покрытия для контакта с кровью
Сополимер полисилоксана, гидроксиэтилметакрилата и N-винилпирролидона	То же
Блок-сополимер полисилоксана и полиуглеводородов	»
Блок-сополимеры полисилоксана и полисилфенилена	Адгезивы медицинского назначения
Блок-сополимер полисилоксана и поли- α -метилстирола	Герметик для контакта с живыми тканями
Сополимер полисилоксана с хлорметилстиролом с последующей иммобилизацией гепарина	Имплантаты; системы экстракорпоральной циркуляции крови
Сополимер полисилоксана с гепарином	Катетеры, контейнеры для хранения крови, шприцы

использовать их в качестве био- и гемосовместимых материалов.

Как видно из табл. 7, для этих целей применяют разнообразные силоксансодержащие сополимеры, из которых изготавливают всевозможные изделия, контактирующие с кровью.

Одним из основных и первых представителей силоксансодержащих сополимеров медицинского назначения явился "Авкотан" [170]. Структурные образования в "Авкотане" близки по размерам к морфологическим образованиям белков крови (30 - 100 Å). Этот сополимер используют в аппарате "искусственное сердце", что, по-видимому, связано с достаточной технологичностью его синтеза и высокими деформационно-прочностными характеристиками. Устойчивость "Авкотана" к биодеструкции обеспечивает надежность работы изделий из него. С точки зрения клинического применения данный материал сочетает благоприятные физико-химические свойства в жидкой фазе с оптимальными свойствами поверхностного слоя в пленке и показывает при этом высокую степень совместимости с кровью. Прочностные характеристики "Авкотана" таковы: прочность 43 МПа, относительное удлинение при разрыве 580%, твердость по Шору (шкала А) 72, сопротивление раздиранию 9 МПа.

В последнее время появился ряд новых материалов, предназначенных для контакта с кровью, наряду с полидиметилсилоксановым блоком содержащие полиуретановые, полиалкиленоксидные, полиаминокислотные и другие органические фрагменты [171 - 173]. Характерной особен-

ностью таких систем является существенная зависимость их тромборезистентных свойств от состава сополимеров, который можно варьировать в широких пределах.

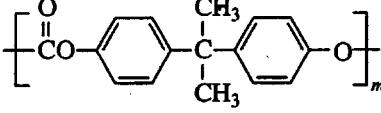
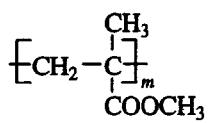
В то же время заметное влияние на агрегатогенные свойства материала оказывает микрофазная структура поверхностного слоя, также существенно зависящая от состава сополимера. Так, адгезия тромбоцитов к поверхности блок-сополимера полисилоксана с гидроксиэтилметакрилатом зависит в большой степени от формы и размеров доменов, причем поверхность сополимера способна ингибировать изменение формы и агрегацию адсорбированных тромбоцитов [174].

Сополимеры такого типа могут быть использованы в составе полимерных композиций для покрытий, соприкасающихся с кровью поверхностей медицинских инструментов и биомедицинских приборов; необходимый эффект достигается при введении малых добавок сополимеров (1 - 5%) [175].

Адгезивы и герметики медицинского назначения на основе блок-сополимеров ПДМС с полисилфениленом [176] и поли- α -метилстиролом [177] обладают высокой эластичностью и прочностью, адгезией к коже и другим "живым" тканям. Эти сополимеры используют для защиты ран, крепления послеоперационных дренажей.

Перспективным представляется введение в состав кремнийорганического сополимера гепарина, химически связанного с полимерной матрицей [178]. Получаемый сополимер используют для изготовления искусственных внутренних

Таблица 8. Силоксансодержащие сополимеры в стоматологии

Тип сополимера	Структура силоксанового блока	Структура жесткого блока	Применение
Блок-сополимер	$\text{[}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\text{]}_n$	$\text{[}(\text{CH}_2)_5\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \text{O}\text{]}_m$	Зубопротезирование
Блок-сополимер	$\text{[}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\text{]}_n$		Зубопротезирование
Привитой сополимер	$[\text{RSiO}_{1.5}]_n$, с $\text{R} = \text{HC}(\text{R}')\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}=\text{CH}_2$		Составы для пломбирования зубов

органов, систем экстракорпоральной циркуляции крови и других медицинских приспособлений, например катетеров, контейнеров для хранения крови и шприцев.

Газопроницаемые мембранные для оксигенации крови. Еще одним свойством, выгодно отличающим силоксановые сополимеры, является их способность к высокоеффективному селективному газоразделению. В сочетании с хорошими деформационно-прочностными свойствами это позволяет использовать их в качестве плоских или волоконных мембранных элементов оксигенаторов крови различных конструкций. Наибольшее распространение в качестве силоксансодержащих материалов для таких мембран получили поликарбонат-полисилоксаны и полиарилат-полисилоксаны.

Такие материалы могут быть использованы и в составе композиционных мембран, полученных путем нанесения ПО-ПСЛ на поверхность гидрофильной пористой подложки. Поверхность подложки, контактирующая с кровью, закрывается пленкой полимера, частично проникающего вглубь пор, что обеспечивает надежное соединение пленки полимера с подложкой [179]. Различные области применения мембранный оксигенации крови подробно рассмотрены в работе [180].

Офтальмологические изделия. Высокие оптические свойства некоторых силоксансодержащих сополимеров открывают перспективы для их использования в качестве офтальмологических материалов — глайдов, линз для очков и особенно для контактных линз.

Как известно, существуют три основные категории контактных линз: твердые линзы, гидрофобные гибкие линзы и мягкие гидрогели. Твердые линзы имеют относительно низкую проницаемость кислорода, например ПММА и его различные модификации, получаемые путем прививки и сшивки. Гидрофобные гибкие контактные линзы обычно сделаны из композиций на основе силиконового каучука и обеспечивают высо-

кую проницаемость по кислороду, но очень плохо смачиваются слезной жидкостью и неудобны для длительного ношения на роговице. Компромиссным решением проблемы явилось создание целого ряда гидрофильных материалов на основе привитых силоксансодержащих полимеров [169].

Большой выбор исходных мономеров и олигомеров позволяет широко варьировать функциональные свойства линз.

Мягкие гидрофильные водопоглощающие эластичные гидролитически стабильные и биологически инертные контактные линзы, не содержащие наполнителей, пропускают кислород в количестве, достаточном для нормального функционирования роговой оболочки глаза, и высокопроницаемы по метаболитам слезной жидкости. Степень набухания таких сополимеров в зависимости от состава от 1 до 99%. Их можно также использовать для изготовления других оптических изделий, например внутриглазных трансплантов.

Весьма перспективным представляется использование для линз, корректирующих астигматизм, линейного блок-сополимерного поликарбонат-полисилоксана. В этом случае варьирование функциональных свойств достигается за счет изменения состава сополимера [181].

Для защиты эндотелия роговицы глаза при внутриглазных операциях успешно применяют твердые протекторы-глайды, представляющие собой тонкие, оптически прозрачные полимерные пленки определенной конфигурации и жесткости, изготовленные из силоксансодержащих блок-сополимеров. Использование глайдов при экстракции катаракты, трансплантации искусственного хрусталика позволяет существенно понизить операционные и послеоперационные осложнения и сократить сроки реабилитации больных.

Материалы для стоматологии. Несмотря на то, что данные об использовании силоксансодержащих сополимеров в стоматологии ограничены патентной информацией, можно отметить ряд

направлений (табл. 8), где возможно их использование: зубопротезирование, составы для пломбирования зубов [169].

“Дышащие” защитные покрытия на кожу. Примером может служить паропроницаемый, но водонепроницаемый материал, представляющий собой ткань, на одну или обе стороны которой нанесено равномерное непористое покрытие из гидрофильно-гидрофобного силоксансодержащего сополимера. Материал используют для перевязки ран, ожогов и в качестве полупроницаемых мембран [182].

Изложенное выше позволяет заключить, что новая группа элементоорганических полимеров – полиблочные полиоргано-полисилоксаны – имеет хорошую перспективу развития и практического использования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрианов К.А. Методы элементоорганической химии. Кремний. М.: Наука, 1968. С. 623.
2. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980.
3. Райгородский И.М., Гольдберг Э.Ш. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 11. С. 1893.
4. Шелудяков В.Д., Горлов Е.Г., Мхитарян С.С., Миронов В.Ф. Методы синтеза и прикладные свойства кремнийсодержащих карбонатов. М.: НИИТЭХим, 1976. Вып. 14. С. 92.
5. Райгородский И.М., Гольдберг Э.Ш. Блок-сополимеры на основе олигосилоксанов и области их медицинского применения. М.: Центральное бюро научно-технической информации медицинской промышленности, 1984. № 4. С. 35.
6. Кузнецова В.П., Ласковенко Н.Н., Запунная К.В. Кремнийорганические уретаны. Киев: Наукова думка, 1987.
7. Копылов В.М., Школьник М.И., Благова Л.В., Сырцова Ж.С. Карбофункциональные олигосилоксаны и блок-сополимеры на их основе. М.: НИИТЭХим, 1987. С. 82.
8. Kilic S., Summers J., Elsdernd C., Arnold C., Pullockaren J., McGrath J. // J. Polym. Mater. Sci. and Eng. 1987. V. 56. P. 852.
9. Андрианов К.А., Гальперина В.М., Пахомов В.И. Изв. АН СССР. Отд. хим. 1965. С. 487.
10. Пат. 3344127 США. НКИ 526 - 304.
11. Merker R., Scott M. // J. Polym. Sci. 1964. V. 31. P. 15.
12. Андрианов К.А., Ногайдели А.И., Ткешелашвили Р.Ш. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 8. № 11. С. 1947.
13. Nagase Yu., Masubuchi T., Ikeda K., Sckine Y. // Polymer. 1981. V. 22. P. 1607.
14. Мукбаниани О.В., Ачелашивили В.А., Левин В.Ю., Хананашвили Л.М. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 275.
15. Goldberd E., Powers E. // J. Polym. Sci. B. 1964. V. 2. № 8. P. 835.
16. Vaughn H. // J. Polym. Sci. B. 1969. V. 7. № 8. P. 569.
17. Nisnik G., Legrand D. // J. Polym. Sci. C. 1970. V. 60. P. 97.
18. Пат. 4920183 США. МКИ СО8F 283/02.
19. Северный В.В., Уклонский Д.А., Будько Т.И., Владова В.А., Козлова Л.А. Методы получения, свойства и области применения полиоксиалкиленсилоксановых блок-сополимеров. М.: НИИТЭХим, 1986. С. 46.
20. Заявка 3606984 ФРГ. МКИ СО8J 81/02.
21. Noshay A., Matzner M. // J. Appl. Polym. Sci. 1977. V. 17. P. 819.
22. Долгоплоск С.Б., Милешкевич В.П., Валецкий П.М., Коршак В.В., Виноградова С.В., Пачогина Е.Ю., Свиридова Н.Г., Грязнова Г.В., Левин Е.Ю., Широкова Л.Б., Еремина Л.К. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 11. С. 748.
23. Андрианов К.А., Лекишвили Н.Г., Ногайдели А.И., Котрелев Г.В., Ткешелашвили Р.Ш. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 7. С. 497.
24. Noshay A., Matzner M., Merriam C. // J. Polym. Sci. A-1. 1971. V. 9. № 11. P. 3147.
25. Juriano A., Mitchell // J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1980. V. 21. № 2. P. 72.
26. Пат. 3792073 США. НКИ 556-446.
27. Noshay A., Matzner M. // J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1972. V. 13. P. 292.
28. Riffle J. Dissert abstrs. inter. B. 1981. V. 42. № 3. P. 1042.
29. Haken J., Narahap N., Burford R. // J. Chromatogr. 1990. V. 50. P. 367.
30. Matzner M., Noshay A., Roberson L., Merriam C., Barclay R., McGrath J. // Appl. Polym. Symp. 1973. № 22. P. 143.
31. Рамиш А.С., Сидорович Е.А., Коршак В.В., Долгоплоск С.Б., Валецкий П.М., Виноградова С.В., Марей Н.И. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 221. № 2. С. 361.
32. Corfield G., Wheatley G. Spec. Polym.'88. Int. Conf. New. Polym. Mater. Programme and Abstrs Book. Cambridge, 1988. P. 68.
33. Андрианов К.А., Кураков Г.А., Хананашвили Л.М., Ломоносова Т.А. // Журн. общ. химии. 1963. Т. 33. № 4. С. 1294.
34. Пат. 3736290 США. МКИ СО8F 11/04.
35. Пат. 3663650 США. МКИ СО8J 47/10.
36. Saam J., Cordon D., Lindsey S. // Macromolecules. 1970. V. 3. № 1. P. 1.
37. Saam J., Ward A., Fearon F. // Polym. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. 1972. V. 13. № 1. P. 524.
38. Morton M., Rembaum A., Bostick E. // J. Appl. Polym. Sci. 1964. V. 8. № 6. P. 2753.
39. Jones F. // Eur. Polym. J. 1974. V. 10. P. 249.
40. Дургарьян С.Г., Филиппова В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 329.
41. Иевлев А.Л., Тепляков В.В., Дургарьян С.Г., Наметкин Н.С. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264. № 6. С. 1421.
42. Tezuka Y., Imai K. // Makromol. Chem., Rapid. Commun. 1984. V. 5. № 9. P. 559.
43. Школьник О.В., Федотов А.Ф., Блохина Е.И., Магомедов Г.К-И., Копылов В.М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1759.

44. Inene H., Ueda A., Nagai S. // J. Polym. Sci. 1988. V. 26. № 4. P. 1077.
45. Inene H., Ueda A., Nagai S. // J. Appl. Polym. Sci. 1988. V. 35. № 8. P. 2039.
46. Pan R., Xia H. // J. Appl. Chem. 1987. V. 4. № 3. P. 1.
47. Пат. 4663413 США. МКИ С08J 77/42.
48. Бахаева Г.П., Райгородский И.М., Савин В.А. А.с. 449078 СССР // Б.И. 1974. № 41. С. 40.
49. Райгородский И.М., Бахаева Г.П., Макарова Л.И., Савин В.А., Андрианов К.А. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 1. С. 84.
50. Riffle J., Freelin R., Banthia A., McGrath J. // J. Macromol. Sci. A. 1981. V. 15. № 5. P. 967.
51. Урман Я.Г., Райгородский И.М., Алексеева С.Г., Гольдберг Э.Ш., Лугина Е.В., Слоним И.Я. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 5. С. 255.
52. Гольдберг Э.Ш., Райгородский И.М. // Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. № 10. С. 2312.
53. 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 // Б.И. 1978. № 16.
54. Райгородский И.М., Ковалев Г.Н., Кобзева Г.Н., Макарова Л.В., Эльцефон Б.С. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 1. С. 25.
55. Бурыгин Л.К., Шелудяков В.Д., Егоршин В.И., Федотов Н.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1984. Т. 27. № 6. С. 704.
56. Тагиров А.Я., Еременко М.Г., Нанушьян С.Р., Шелудяков В.Д. // Химия кремнийорганических соединений. М.: НИИТЭХим, 1988. С. 146.
57. 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.
58. Листвойб Г.И., Райгородский И.М., Гольдберг Э.Ш., Киреев В.В., Копылов В.М., Бредина Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 4. С. 280.
59. Райгородский И.М., Листвойб Г.И., Гольдберг Э.Ш., Киреев В.В., Копылов В.М. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 12. С. 893.
60. Гольдберг Э.Ш., Райгородский И.М., Киреев В.В., Новожилова Т.Н. // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по химии, технологии производства и практическому применению кремнийорганических соединений. М., 1990. Ч. I. С. 181.
61. Гольдберг Э.Ш., Райгородский И.М., Ковалев Г.Н., Эльцефон Б.С., Коршак В.В., Кузаев А.И., Алексеева С.Г., Урман Я.Г., Слоним И.Я. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1369.
62. Райгородский И.М., Гольдберг Э.Ш., Киреев В.В., Копылов В.М. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 3. С. 180.
63. Райгородский И.М., Гольдберг Э.Ш., Алексеева С.Г., Урман Я.Г., Слоним И.Я. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 991.
64. Райгородский И.М., Гольдберг Э.Ш., Копылов В.М., Травкин А.Е., Алексеева С.Г., Урман Я.Г., Слоним И.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 10. С. 752.
65. Райгородский И.М., Гольдберг Э.Ш., Копылов В.М., Киреев В.В., Алексеева С.Г., Урман Я.Г., Слоним И.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 1. С. 55.
66. Wu J., Aumah B., Shneider H., Canton H.-J., Perecic V. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1986. V. 7. № 5. P. 303.
67. Gagnebien D., Madec P., Marechal E. // Eur. Polym. J. 1985. V. 21. № 3. P. 301.
68. Gagnebien D., Madec P., Marechal E. // Eur. Polym. J. 1985. V. 21. № 9. P. 289.
69. Torres G., Madec P., Marechal E. // Makromol. Chem. 1989. B. 190. № 11. S. 2789.
70. Пат. 4927895 США. МКИ С08F 20/00.
71. Пат. 4894427 США. МКИ С08J 77/04.
72. Owen M., Thompson J. // Brit. Polym. J. 1972. V. 4. P. 297.
73. Пат. 4668754 США. МКИ С08J 77/42.
74. Stehlíček J., Turar Z., Kasmierski K., Sebenda J., Chojnowski J. // Eur. Polym. J. 1990. V. 26. № 5. P. 509.
75. Policastro P., Hernandez P. // Polym. Bull. 1986. V. 16. № 1. P. 43.
76. Пат. 4659777 США. МКИ С08F 8/00.
77. Kazama H., Ono T., Tezuka Y., Imai K. UPAC 32nd Int. Symp. Macromol. Prepr. Kyoto, 1988. P. 134.
78. Policastro P., Hernandez P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1987. V. 25. № 10. P. 2819.
79. Vilgor I., Lee B., Steckle W., Riffle J., Tyagi D., Wilkes G., McGrath J. // Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1983. V. 24. № 2. P. 35.
80. Kakimoto N., Kajiyama M., Imai Y. // Polym. J. 1986. V. 18. № 12. P. 935.
81. Lee S., Kim J., Kim K. // Polimero. 1985. V. 9. № 2. P. 156.
82. Kumaki T., Sisido M., Imanishi Y. // J. Biomed. Mater. Res. 1985. V. 19. № 7. P. 785.
83. Kugo K., Nishioka H., Nishina J. // Chem. Express. 1987. V. 2. № 1. P. 21.
84. Nakashima T., Kinoshita T., Takizawa A., Tsujita Y. // Kobunsi robumsiu. 1990. V. 47. № 5. P. 415.
85. Vilgor I., Wilkes G., McGrath J. // J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1983. V. 24. № 2. P. 80.
86. Пат. 4493714 США. МКИ В01D 53/42.
87. Заявка 59-87004 Японии. МКИ В01D 13/00.
88. Tyagi D., Wilkes G., Vilgor I., McGrath J. // Polym. Bull. 1983. V. 8. № 11/12. P. 543.
89. Tyagi D., Vilgor I., McGrath J., Wilkes G. // Polymer. 1984. V. 25. № 12. P. 1807.
90. Nishizaki S., Furukami A. // J. Chem. Soc., Ind. Chem. Sec. 1965. V. 68. № 2. P. 383.
91. Greber J. // Angew. Makromolek. Chem. 1968. № 4. S. 212.
92. Lee Cung J. // J. Electron Mater. 1989. V. 18. № 2. P. 313.
93. Arnold C., Summers J., Chen D., Chen Y., McGrath J. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1988. V. 29. № 1. P. 349.
94. Johnson B., Vilgor I., McGrath J. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1984. V. 25. № 2. P. 54.
95. Summers J., Arnold C., Bott R., Taylor L., Ward T., McGrath J. // Polym. Prepr. 1986. V. 27. № 2. P. 403.
96. Заявка 59-04623 Японии. МКИ С08G 73/06.

97. Светличная В.М., Архипова Е.В., Светличный В.М., Рейхсфельд В.О. // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по химии, технологии производства и практическому применению кремнийорганических соединений. М., 1990. Ч. I. С. 256.
98. Выгодский Я.С., Чурочкина Н.А., Дубровина Л.В., Брагина Т.П., Павлова С.-С.А., Виноградова С.В., Травкин А.Е., Копылов В.М., Школьник М.И. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2372.
99. Бережнова С.К., Макарова Л.И., Выгодский Я.С., Чурочкина Е.А., Жубанов Б.А. // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по химии, технологии производства и практическому применению кремнийорганических соединений. М., 1990. Ч. I. С. 189.
100. Пат. 4795680 США. МКИ B32B 7/00.
101. Заявка 59-184258 Японии. МКИ B01D.
102. Sun S., Murarka S. // J. Vacuum. Sci. and Technol. B. 1988. V. 6. № 6. P. 1763.
103. Андрианов К.А., Макарова Л.И. // Докл. АН СССР. 1959. Т. 127. № 6. С. 1213.
104. Андрианов К.А., Макарова Л.И. // Докл. АН СССР. 1960. Т. 135. № 3. С. 595.
105. Мисина В.П. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1980.
106. Гольдберг Э.Ш. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1983.
107. Андрианов К.А., Мисина В.П., Макарова Л.И., Слонимский Г.Л., Любавская Е.А., Бокарева О.И., Левин В.Ю., Савин В.А., Райгородский И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 6. С. 471.
108. Shaabai A., McCarthney S., Patel N., Vilgor I., Riffle J., Dwight D., McGrath J. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1983. V. 24. № 2. P. 130.
109. Кутепов Д.Ф., Коригодский А.Р., Ковылина Н.Н., Бессонова Н.П., Годовский Ю.К., Тарасов А.В., Каракевичев В.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 10. С. 744.
110. Андрианов К.А., Макарова Л.И., Мисина В.П., Богдан Ж.Г., Райгородский И.М., Левин В.Ю., Слонимский Г.Л., Любавская Е.А., Савин В.А., Лившиц Б.Р. А.с. 653271 СССР // Б.И. 1979. № 11.
111. Райгородский И.М., Гольдберг Э.Ш., Савин В.А., Алкаева О.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 8. С. 621.
112. 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.
113. Макарова Л.И., Мисина В.П., Чернявская Н.А., Евреинов В.В., Андрианов К.А., Жданов А.А. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. по химии и физикохимии олигомеров. Черноголовка, 1979. С. 204.
114. Vilgor I., Wilkes G., McGrath J. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1982. V. 23. № 1. P. 286.
115. Сметанкина Н.П., Ласковенко Н.Н., Карбовская Л.Е. // Журн. общ. химии. 1974. Т. 44. № 12. С. 2684.
116. Котомкин В.Я., Ясникова Т.Е., Керча Ю.Д. // Тез. докл. V Всесоюз. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений. М., 1980. С. 250.
117. Сметанкина Н.П., Ласковенко Н.Н., Карбовская Л.Е. // Журн. общ. химии. 1977. Т. 47. № 3. С. 614.
118. Милишкевич В.П., Новикова Н.Ф., Карлин А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 9. С. 682.
119. Левин В.Ю., Слонимский Г.П., Жданов А.А., Макарова Л.И., Оболонкова Е.С., Мартirosов В.А., Мисина В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 3. С. 163.
120. Guodong Z., Jing H., Nanan L., et al. // Polym. Commun. 1985. № 2. P. 150.
121. Chiang W-Y., Shu W-J. // Appl. Polym. Sci. 1988. V. 36. № 8. P. 1889.
122. Kazama H., Oto T., Teruka Y., Imai K. // Polymer. 1989. V. 30. № 3. P. 553.
123. Мисина В.П., Толчинский Ю.И., Размерова М.В. // Тез. докл. V Всесоюз. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений. М., 1980. С. 496.
124. Чалых А.Е., Авдеев И.Н. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2467.
125. Сангалов Ю.А., Ниттельбаум Ю.Я., Прокофьев И.К., Садыков Р.А., Шишилов Н.М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 583.
126. Роговина Л.З., Чалых А.Е., Адамова Л.В., Алиев А.Д., Нехаенко Е.А., Валецкий П.М., Слонимский Г.Л., Тагер А.А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 2. С. 428.
127. Калюжный И.Э., Ямпольский Ю.П., Дургарьян С.Г. // Тез. докл. I Всесоюз. конф. "Смеси полимеров". Иваново, 1986. С. 89.
128. Ward T., Shehy D., McGrath J., Riffle J. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1981. V. 22. № 1. P. 187.
129. Meier D. // J. Polym. Sci. C. 1969. V. 3. № 26. P. 81.
130. Legrand D. // Polym. Sci. and Technol. 1973. № 1. P. 81.
131. Legrand D. // J. Appl. Polym. Sci. 1976. V. 20. P. 1573.
132. Иванов П.И., Левин Е.И., Долгоплоск С.Б., Виноградова С.В., Коршак В.В., Зеленев Ю.В., Валецкий П.М. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 221. № 4. С. 842.
133. Pochan J., Pacansky I., Hinman D. // Polymer. 1976. V. 19. P. 432.
134. Tyagi D., Vilgor I., Wilkes G., McGrath J. // Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1983. V. 24. № 2. P. 39.
135. Li H., Magill J. // Polymer. 1978. V. 19. P. 829.
136. Tung S. // Diss. Abstrs Int. B. 1981. V. 42. P. 1043.
137. Жданов А.А., Котрелев Г.В., Левин В.Ю., Тебенева Н.А., Котрелев В.Н., Мартirosов В.А., Оболонкова Е.С. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2478.
138. Maung W., Chua K., Ng T. // Polym. End. and Sci. 1983. № 8. P. 439.
139. Мартirosов В.А., Квачев Ю.Н., Литвинов В.М., Макарова Л.И., Слонимский Г.Л., Жданов А.А., Левин В.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 256. № 3. С. 688.
140. Берштейн В.А., Егоров В.М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2440.
141. Берштейн В.А., Егоров В.М., Емельянов Ю.А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2451.
142. Krause S., Wang B. MACRO'87. 32st. IUPAC Macromol. Symp. Merseburg, 1987. P. 273.
143. Шibanov Ю.Д., Годовский Ю.К. // Успехи химии. 1987. Т. 57. № 10. С. 1713.
144. Листвойб Г.И. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева. 1992.

145. Райгородский И.М., Листвойб Г.И., Киреев В.В., Копылов В.М., Гольдберг Э.Ш., Бредина Е.В., Бронштейн Б.Ю., Сункович Г.В., Школьник М.И. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 4. С. 263.
146. Hammouda B., Yelon W., Lind A., Hausen F. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 1. P. 418.
147. Dvornic P., Perpall H., Uden P. // J. Polym. Sci. A. 1989. V. 27. № 10. P. 3503.
148. Блюменфельд А.Б., Левантовская И.И., Драмлюк Г.В., Гурьянова В.В., Аришава Б.М. // Тез. докл. VIII конф. по старению и стабилизации полимеров. Черноголовка, 1989. С. 35.
149. Левантовская И.И., Блюменфельд А.Б., Гурьянова В.В., Наринян Ц.А., Аришава Б.М., Драмлюк Г.В. // Пласт. массы. 1989. № 10. С. 23.
150. Горелик Б.А., Райгородский И.М., Гольдберг Э.Ш., Листвойб Г.И., Киреев В.В., Григорьев А.Г., Дубинская О.В. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 5. С. 24.
151. Эльцефон Б.С., Дургарьян С.Г. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1985. № 4. С. 68.
152. Стрельцов Б.И. М.: Колос. 1983. № 1. С. 10.
153. Тепляков В.В., Иевлев А.Л., Дургарьян С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 25. № 4. С. 813.
154. Николаев Н.И. Диффузия в мембранных. М.: Химия. 1980.
155. Карпова А.Л., Розанова Е.А., Островский В.Е., Тимашев С.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 1. С. 15.
156. Тепляков В.В., Дургарьян С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1498.
157. Роговина Л.З., Долгоплоск С.Б., Валецкий П.М., Чалых А.Е., Нехаенко Е.А., Мелишкевич В.П., Виноградова С.В., Слонимский Г.Л., Коршак В.В. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей. Владимир, 1977. С. 226.
158. Robeson L., Noshay A., Matzner M., Merriani C. // Angew. Makromol. Chem. 1973. B. 29/30. S. 47.
159. Tsutsumi N., Tsuyi A., Horie C., Kivotsukuri T. // Eur. Polym. J. 1988. V. 24. № 9. P. 837.
160. Lee C., Chapmn H., Cifuentes M., Lee K., Merrill L., Ultman K., Venkataraman K. // J. Membr. Sci. 1988. V. 38. № 1. P. 55.
161. Крыкин М.А., Сахаров С.Э., Тимашев С.Ф., Ляпунова А.Я., Панов В.А., Сторожук И.П., Ломакин В.В., Бессонова Н.П. // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 2. С. 272.
162. Kawaksni Y., Aoki Y., Yamaghita Y. // Polym. Bull. 1987. V. 17. № 3. P. 293.
163. Дургарьян С.Г., Ямпольский Ю.П., Платэ Н.А. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 6. С. 974.
164. Ямпольский Ю.П., Гладкова Н.К., Филиппова В.Г., Дургарьян С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1917.
165. Stern S., Shah V., Hardy B. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1987. V. 25. P. 1263.
166. Stern S., Pride B. // J. Appl. Polym. Sci. 1989. V. 38. № 11. P. 2131.
167. Девятых Г.Г., Воротынцев В.М., Дроздов П.Х., Носырев С.А. // Высокочистые вещества. 1987. № 4. С. 71.
168. Иевлев А.Л., Тепляков В.В., Дургарьян С.Г., Наметкин Н.С. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264. № 6. С. 1421.
169. Райгородский И.М., Гольдберг Э.Ш. Силоксанодержащие сополимеры – новые материалы медицинского применения, Обз. информ. М.: Всесоюзный научно-исследовательский институт систем управления, экономических исследований и научно-технической информации. 1989. Вып. 2. С. 24.
170. Nyilas E., Burnell P., Haag R., Kupski E. // J. Biomed. Mater. Res. 1970. V. 4. P. 368.
171. Seifert L., Greer R. // J. Biomed. Mater. Res. 1985. V. 19. № 9. P. 1043.
172. Kumaki T., Sisido M., Imanishi Y. // J. Biomed. Mater. Res. 1985. V. 19. № 7. P. 785.
173. Yasuuki T., Кобунси ромбунсу. 1985. V. 42. № 10. P. 629.
174. Shimada H., Miyahara M., Tahara H. // Polym. J. 1983. V. 15. № 9. P. 649.
175. Пат. 4675361 США. МКИ С08L 75/00.
176. Пат. 1955657 ФРГ. МКИ С08G.
177. Пат. 4123409 США. МКИ С08G.
178. Hattery G., McGinness V. Initiat. Polymer. 183rd ACS Nat. Meet. Washington D.S., 1983. P. 393.
179. Каичев З.Р., Горун В.Т., Лев М.Б. // Тез. докл. VII Всесоюз. симп. "Синтетические полимеры медицинского назначения". Минск: Белорусский гос. ун-т, 1985. С. 51.
180. Писаревский А.А., Караваев А.Б., Каичев З.Р., Раецкий А.С. // Медицинская техника. 1987. № 5. С. 47.
181. Заявка 2185653 Франции. МКИ С08G.
182. Пат. 4686137 США. МКИ В32B 27/00.

Polyorgano-Polysiloxane Copolymers (Review)

I. M. Raigorodskii*, V. S. Rabkin**, and V. V. Kireev***

*State Research Institute of Medical Polymers, Nauchnyi pr. 10, Moscow, 113247 Russia

**Petrov Institute of Plastics, Perovskii pr. 35, Moscow, 111024 Russia

***Russian Chemical Technological University, Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia

Abstract – Latest studies in polyorgano-polysiloxane block copolymers are reviewed. In particular, syntheses of these polymers in monomer–monomer, monomer–oligomer, oligomer–oligomer, and other systems are discussed. Comparative analysis of the properties of these block copolymers that takes into account microphase separation and size distribution of the blocks is reported. The comparative analysis of the properties of these block copolymers. Biomedical applications of these block copolymers are discussed.