

УДК 541.64:547.1'128

ПОЛИСИЛОКСАН-ПОЛИМОЧЕВИНУРЕТАНОВЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ¹

© 2002 г. И. М. Райгородский*, В. М. Конылов**, В. В. Киреев***,
Е. В. Виценовская*, А. Е. Травкин**

*Государственное унитарное предприятие
“Государственный научно-исследовательский институт медицинских полимеров”
113247 Москва, Научный пр., 10

**Федеральное государственное предприятие
“Государственный научно-исследовательский институт химии
и технологии элементоорганических соединений”
111123 Москва, ш. Энтузиастов, 38

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

Поступила в редакцию 28.01.2002 г.
Принята в печать 25.04.2002 г.

Новые полисилоксан-полимочевинуретановые блок-сополимеры с содержанием силоксановых блоков до 16 мас. % синтезированы на основе α,ω -бис-(3-аминопропил)олигодиметилсилоксана, α,ω -бис-(4-изоцианато-3-метилфениламино карбонил)олигобутиленоксида и пиперазина при различном порядке взаимодействия исходных компонентов. Максимальной разрывной прочностью обладают пленки блок-сополимеров, полученных первоначальным взаимодействием избытка олигодизоцианата и пиперазина и последующей реакцией преполимеров с олигоаминосилоксаном. Наличие в составе блок-сополимеров уже около 5 мас. % силоксановых блоков существенно повышает как проницаемость сополимеров по различным газам (O_2 , N_2 , CO_2 , H_2 , CH_4 , H_2S), так и селективность; последняя оказывается в 1.5–3.0 раза выше по сравнению с мочевин-уретановыми сополимерами, не содержащими силоксановых блоков.

Известно, что силоксансодержащие блок-сополимеры представляют интерес в качестве эластомеров, покрытий, а также биосовместимых и газопроницаемых материалов [1, 2]. Силоксанмочевиновые сегментированные сополимеры на основе α,ω -бис-(3-аминопропил)полидиметилсилоксанов и 4,4'-дифенилметандизоцианата подробно исследованы ранее [3,4]. Были также получены блок-сополимеры в системе α,ω -бис-(аминоорганил)полидиметилсилоксан – органические мономеры (дизоцианат и диамин), которые образуют более жесткий блок. Сильные межмолекулярные взаимодействия между жесткими блоками за счет высокой доли водородных связей уже при содержании мочевинных блоков 6% обусловливают микрофа-

зовое разделение и хорошие механические свойства таких блок-сополимеров [5].

Как правило, органосилоксановые блок-сополимеры обладают высокой газопроницаемостью и находят применение в качестве материалов для газоразделительных мембранных. Однако селективность проницаемости у них невысока. Для ее повышения необходимо максимально понизить степень фазовой сегрегации входящих в сополимер блоков, что может быть достигнуто подбором взаимосовместимых блоков или уменьшением их ММ [2]. Согласно Koros с сотрудниками [6, 7] для жесткоцепных полиимидов без существенной потери селективности разделения повысить их проницаемость можно путем ингибиования внутрицепной подвижности вокруг гибких фрагментов основной полимерной цепи при введении в нее объемных групп или “узлов”. С другой стороны, Ямпольским и др. [8] было установлено, что, например, для гибкоцепных блок-сополимеров ПВТМС–ПДМС при

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (проект 1891).

E-mail: kireev@muctr.edu.ru (Киреев Вячеслав Васильевич).

содержании ПДМС 2–10 мас. % селективность разделения для ряда углеводородов также растет. Ранее показано [9], что “разрыхление” структуры сополимеров путем введения гибких силоксановых фрагментов в небольших количествах приводит не только к закономерному повышению проницаемости ряда газов, но и к избирательности их разделения.

Цель настоящей работы – получение полисилоксан-полимочевинуретановых блок-сополимеров (ПС-ПУМ) с различным содержанием силоксановых блоков и изучение физико-механических и газоразделительных свойств пленок на основе этих сополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества

Олигомерные α,ω -бис-(3-аминопропил)диметилсилоксаны (ДАС) получали тепломеризацией октаметилциклотетрасилоксана с 1,3-бис-(3-аминопропил)тетраметилдисилоксаном в присутствии α,ω -бис-(тетраметиламмонийокси)олигодиметилсиланолята при 80°C. Некоторые свойства исходных ДАС приведены в табл. 1. 1,3-Бис-(3-аминопропил)-тетраметилдисилоксан: $n_D^{20} = 1.4480$, $d_{20}^4 = 0.8902$ г/см³, $T_{\text{кип}} = 91\text{--}97^\circ\text{C}/133$ Па, содержание азота 11.09% (вычислено 11.29%).

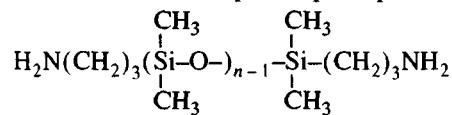
α,ω -Бис-(4-изоцианато-3-метилфениламинокарбонил)олигобутилен-оксид (ДИЦ) марки СКУ-ПЭФ имел $M = 1330$ и содержал 6.3% групп NCO. Пиперазин очищали возгонкой при 80–130°C в присутствии KOH; $T_{\text{пп}} = 104^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 148^\circ\text{C}/109$ кПа.

Растворители (CH_2Cl_2 , хлороформ и толуол) сушили прокаленным CaCl_2 и перегоняли.

Синтез ПС-ПУМ проводили в метиленхлориде при 21°C в течение 15–20 мин, меняя порядок ввода и соотношение диаминов при сохранении постоянным мольного соотношения суммы диаминов (ДАС + ПП) к ДИЦ, равного 1 : 1.05.

Пленки из ПС-ПУМ получали поливом из раствора в метиленхлориде.

Таблица 1. Некоторые характеристики исходных ДАС



n	M_n	$\eta_{\text{уд}}$ (1%-ный раствор в толуоле, 25°C)	N, %	
			найдено	вычислено
10	840	0.03	3.36	3.33
20	1650	0.04	1.83	1.77
32	2500	0.06	0.90	0.91

Деформационно-прочностные свойства ПС-ПУМ оценивали на пленочных образцах, толщиной 50–60 мкм на разрывной машине UTS (ФРГ), снабженной системой обработки данных; скорость растяжения образцов при комнатной температуре 50 мм/мин.

ИК-спектры снимали на приборе “Bruker UFS-48” с фурье-преобразованием.

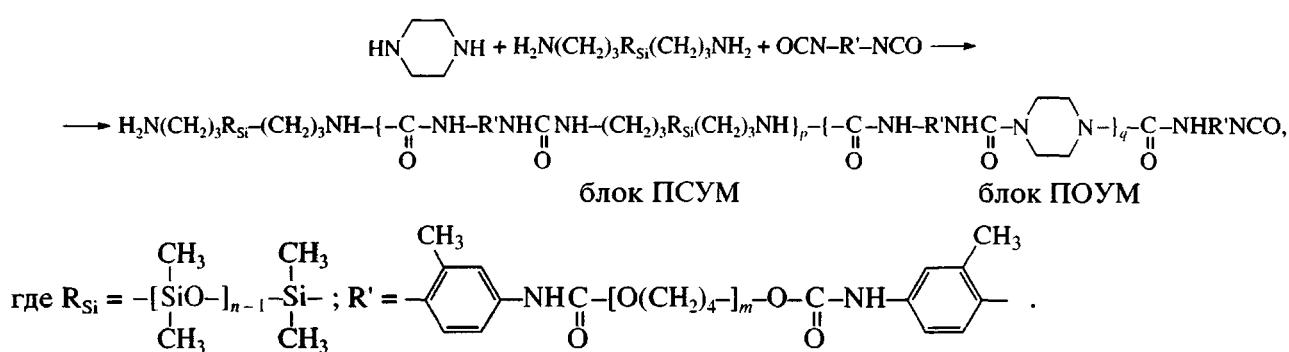
Спектры ЯМР ^1H записывали на приборе “Bruker AMX-360” с использованием растворов полимеров в CDCl_3 ; внешний эталон – тетраметилсиликан.

Газопроницаемость пленок ПС-ПУМ толщиной 50 мкм определяли волюметрическим методом в Российском научном центре “Курчатовский институт” под руководством М.Н. Тульского.

Динамический ТГА проводили на термовесах “Perkin-Elmer” (модель TGS-2) при скорости нагревания на воздухе 10 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии с ДИЦ смеси двух диаминов (пиперидин и ДАС) можно ожидать образования смешанных полисилоксан-полимочевин, длину блоков которых (значения p и q в схеме) и их массовое содержание можно регулировать соотношением диаминов и порядком их введения. Общая схема реакции



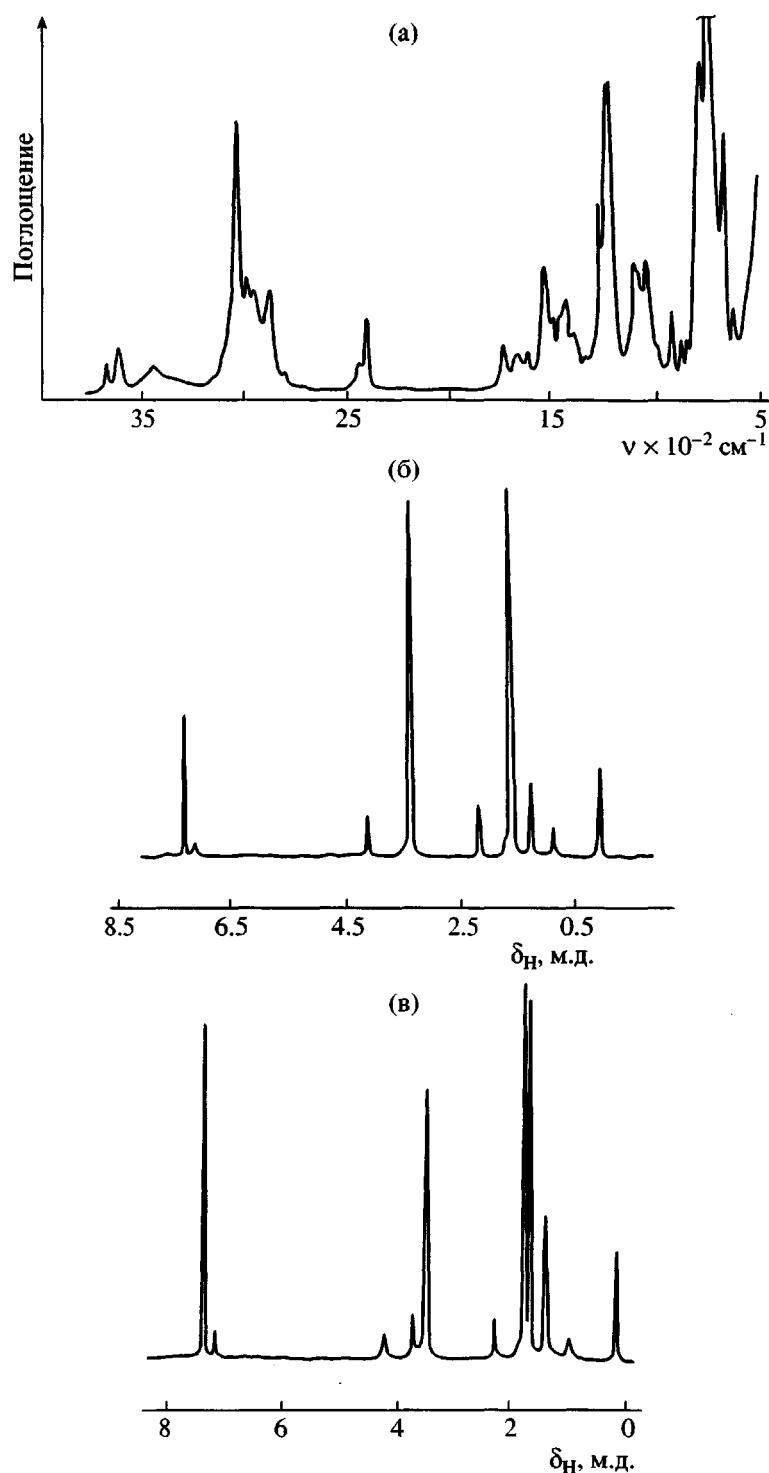


Рис. 1. ИК- (а) и ПМР-спектры (б, в) полимеров 3 (а, в) и 9 (б). Номера полимеров – по табл. 2.

Для сравнения в качестве модельных были синтезированы полимеры на основе только пиперазина и ДИЦ (ПОУМ) или ДАС и ДИЦ (ПСУМ).

ИК-спектры (рис. 1а) всех полимеров содержат полосы поглощения групп OC(O)N (1720–

1730 cm^{-1}), NC(O)N (1540 cm^{-1}), а также поглощение в области 1010 – 1030 cm^{-1} , характерное для силюксановых связей открытой цепи. На ПМР-спектрах ПС-ПУМ (рис. 1б, 1в) проявляются сигналы протонов групп CH_3Si (0.1 м. д.), $\text{NHCH}_2(\text{CH}_2)\text{Si}$

Таблица 2. Некоторые характеристики ПС-ПУМ*

Полимер, №	Мольное соотношение пиперазин : ДАС	Молекулярная масса ДАС	Содержание силоксановых звеньев в сополимере, мас. %	η_{ud} (1%-ный раствор в CHCl_3 , 25°C)	σ_p , МПа	ε_{oth} , %
1**	0.5 : 0.5	254	8.1	1.19	9.1	950
2	0.5 : 0.5	254	8.1	0.83	3.5	1420
3***	0.5 : 0.5	254	8.1	0.44	5.6	1290
4	0.9 : 0.1	254	1.7	0.34	30.0	400
5	0.1 : 0.9	254	14.0	1.10	3.0	1730
6	0.9 : 0.1	840	5.4	0.32	9.0	400
7	0.95 : 0.05	1650	5.3	0.34	39.0	950
8	0.97 : 0.03	2540	4.9	0.74	24.0	680
9	1.0 : 0	—	—	2.20	35.5	550
10	0 : 1.0	254	16.0	0.63	9.0	1300

* Полимеры получены при мольном соотношении ДИЦ : сумма диаминов = 1.05 : 1; совместное введение реагентов.

** Первым в реакцию вводили ПП.

*** Первым вводили ДАС.

Таблица 3. Газоразделительные свойства ПС-ПУМ

Полимер*, №	Коэффициенты проницаемости $P \times 10^8$ ($\text{см}^3 \text{ см}/\text{см}^2 \text{ с атм}$) по газам						Селективность по смесям газов					
	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂	H ₂ S	O ₂ /N ₂	H ₂ S/CO ₂	H ₂ S/CH ₄	H ₂ S/H ₂	CO ₂ /O ₂	CO ₂ /N ₂
4	—	—	49	3.8	8.4	170	—	3.5	45	20.2	—	—
6	3.1	1.1	62	5.8	11.0	220	2.6	3.5	38	20.0	20.3	53.9
7	2.8	1.1	56	6.8	10.0	330	2.5	5.9	48	33.0	19.9	50.9
8	—	—	61	5.3	10.0	210	—	3.4	40	21.0	—	—
9	3.7	1.3	48	3.9	7.4	160	3.0	3.3	41	21.6	12.7	37.8
Серагель**	—	—	57	8.9	15.0	160	—	2.8	18	10.6	—	—

* Номера полимеров соответствуют табл. 2.

** Взят для сравнения.

(3.10 м. д.) и $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}$ пиперазиновых фрагментов (3.65 м. д.).

Из сопоставления приведенных в табл. 2 некоторых характеристик синтезированных смешанных ПС-ПУМ можно сделать следующие заклю-

чения. При первоначальном введении в реакцию пиперазина при равномольном его соотношении с ДАС достигается максимальное значение η_{ud} (1.19); в отсутствие ДАС молекулярная масса ПОУМ оказывается еще выше (табл. 2, полимер 9). В то же время длина силоксановой цепи в ДАС мало

сказывается на величине удельной вязкости. Все полимеры табл. 2 образуют из раствора пленки, разрывная прочность которых изменяется в пределах 3—39 МПа.

Как и следовало ожидать, наибольшим значением σ_p обладают ПС-ПУМ, синтезированные с максимальным содержанием пиперазина в исходной смеси с ДАС. Данные табл. 2 подтверждают известную для других силоксановых блок-сополимеров зависимость относительного удлинения при разрыве от содержания кремнийорганических блоков: значения ϵ_p растут с повышением доли силиконовых звеньев в ПС-ПУМ от 1.7 до 16.0 мас. %.

Анализ данных по газопроницаемости ПС-ПУМ (табл. 3) показывает, что увеличение содержания силоксановых групп в сополимерах приводит, как правило, к повышению проницаемости через них исследованных газов. Число силоксановых звеньев в блоке (повышение его ММ) при одинаковом их массовом содержании не оказывает решающего влияния на значения газопроницаемости; исключение для некоторых газов составляет сополимер с 20 силокси-звеньями. Как видно из табл. 3, ПС-ПУМ обладают в 1.5–3.0 раза большей селективностью проницаемости по сравнению с сополимерами, не содержащими силоксановых звеньев — ПОУМ (полимер 9) и мембраной Серагель (полиуретановый блок-сополимер на основе дифенилметандиизоцианата, олигоизобутилена и олигосульфона). Обращает внимание весьма высокая селективность газоразделения пленок из ПС-ПУМ для смесей CO_2/O_2 (~20) и CO_2/N_2 (>50).

Мы полагаем, что наличие в ПС-ПУМ даже незначительного количества несовместимых с полиуретан-полимочевинным компонентом силоксановых звеньев (1–5 мас. %) способствует “структурному разрыхлению” сополимеров и повышению их газоразделительных свойств.

Таким образом, мембранны на основе синтезированных полисилоксан-полимочевинуретановых сополимеров могут представить интерес для разделения газов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980.
2. Райгородский И.М., Рабкин В.С., Киреев В.В. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 3. С. 445.
3. Yilgor I., Riffle J.S., Wilkes G.L., McGrath J.E. // Polym. Bull. 1982. V. 8. P. 535.
4. Tyagi D., Yilgor I., McGrath J.E., Wilkes G.L. // Polymer. 1984. V. 25. P. 1807.
5. Li C., Yu X., Speckhard T.A., Cooper S.L. // J. Polym. Sci. B. 1988. V. 26. P. 315.
6. Kim T.H., Koros W.J., Husk G.R., O'Brien K.C. // J. Appl. Polym. Sci. 1987. V. 34. P. 1767.
7. O'Brien K.C., Koros W.J., Husk G.R. // J. Membr. Sci. 1988. V. 35. P. 217.
8. Ямпольский Ю.П., Гладкова Н.К., Филиппова В.Г., Дургарьян С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1917.
9. Листвойб Г.И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1992.

Poly(siloxane)-block-Poly(urea urethane) Copolymers

I. M. Raigorodskii*, V. M. Kopylov, V. V. Kireev***, E. V. Vitsenovskaya*, and A. E. Travkin****

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

**Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, State Unitary Enterprise,
sh. Entuziasnov 38, Moscow, 111123 Russia

***Mendeleev University of Chemical Technology,
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia

Abstract—New poly(siloxane)-block-poly(urea urethane) copolymers containing up to 16 wt % siloxane blocks were synthesized from α,ω -bis(3-aminopropyl)oligodimethylsiloxane, α,ω -bis(4-isocyanato-3-methylphenylaminocarbonyl)oligo(butylene oxide), and piperazine using various modes of interaction between the starting components. The greatest tensile strength is exhibited by films of block copolymers prepared through the interaction of excess oligo(diisocyanate) with piperazine, followed by the reaction of the as-obtained prepolymers with oligo(aminosiloxane). The presence of even 5 wt % siloxane blocks in block copolymers significantly increases both their permeability for various gases (O_2 , N_2 , CO_2 , H_2 , CH_4 , H_2S) and selectivity; the latter parameter proves to be 1.5–3.0 times higher than that of urea-urethane copolymers lacking siloxane blocks.