

УДК 541.64:547.1'.128

ПОЛИКАРБОНАТ-ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНЫ С ДИСИЛАЭТИЛЕНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ¹

© 2004 г. И. М. Райгородский*, В. М. Копылов**, В. Л. Иванова**,
В. В. Киреев***, А. Д. Кирилин****, А. Г. Григорьев*

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

**Федеральное государственное унитарное 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

****Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 28.05.2003 г.
Принята в печать 13.10.2003 г.

Поликарбонат-полисилоксаны, содержащие в силоксановых блоках дисилаэтиленовые фрагменты (ПК-ПДМСЭ), синтезированы в гетерофазной среде взаимодействием олигодиоксикарбонатов и не известных ранее α,ω -бис-(хлорформиатометилен)олигодиметилдисилаэтиленсилоксанов. При увеличении ММ исходных олигомеров скорость поликонденсации уменьшается, однако она существенно повышается при использовании каталитических количеств триэтиламина. Полученные блок-сополимеры характеризуются двухфазной морфологией, при этом температура стеклования кремнийорганической фазы составляет -91°C . В зависимости от состава и длины ПК- и ПДМСЭ-блоков разрывное напряжение пленок сополимеров изменяется в пределах 7–23 МПа, относительное удлинение при разрыве 130–780%. Селективность газоразделения пары O_2/N_2 пленками ПК-ПДМСЭ превышает соответствующий показатель обычных ПК-ПДМС более, чем в 1.5 раза.

Полиблочные полиоргано-полисилоксановые сополимеры нашли широкое применение, в частности, в качестве мембранных и биомедицинских материалов [1]. Однако расширение спектра свойств таких сополимеров осуществляли в основном лишь изменением природы “жесткого” органического блока, а также длины (ММ) силоксанового и органического блоков. Так, например, для ПК-ПДМС показана возможность направленного регулирования физико-механических и диффузионных свойств изменением ММ блоков и распределения блоков по длине [2]. В тоже время возможности модификации указанных

блок-сополимеров за счет модификации химической природы “гибких” силоксановых блоков остались реализованными не полностью, в том числе и из-за отсутствия соответствующих исходных кремнийорганических соединений.

Настоящая работа посвящена синтезу и изучению некоторых физико-химических свойств полиблочных сополимеров, содержащих в силоксановых блоках дисилаэтиленовые фрагменты (ПК-ПДМСЭ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПК-ПДМСЭ синтезировали взаимодействием олигодиоксикарбонатов (**ОДОК**) и α,ω -бис-(хлорформиатометилен)олигодиметилдисилаэтиленсилоксанов (**БХФСЭ**) в гетерофазной сис-

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

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

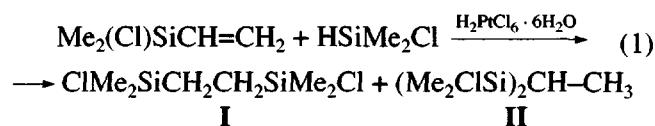
Таблица 1. Характеристики БХФСЭ

Значения p в формуле БХФСЭ	Содержа- ние Cl, %	ММ*	Вязкость $\eta_{уд}$ (1 мас. % в толуоле, 25°C)
8	4.67	$\frac{1520}{1600}$	0.02
12	2.82	$\frac{2520}{2470}$	0.04
30	1.46	$\frac{4860}{5340}$	0.05

* В числителе – по данным спектроскопии ЯМР ^1H , в знаменателе – по данным химического анализа.

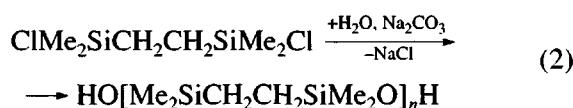
теме метиленхлорид–водная щелочь в присутствии катализатора триэтиламина (ТЭА). Кинетическое изучение взаимодействия ОДОК с БХФСЭ проводили в соответствии с методикой [3], определяя непрореагировавшие хлорформатные группы в органической фазе при 8–25°C; концентрация олигомеров в водной и органической фазах 0.02 моль/л, NaOH – 0.08 моль/л. ОДОК синтезировали фосгенированием избытка дифенилолпропана. Исходные БХФСЭ получены и охарактеризованы впервые. Их синтез включал в себя несколько стадий.

На первой стадии реакцией гидросилирования в присутствии катализатора Спайера был синтезирован 1,2-бис-(диметилхлорсилил)-этлен² (I) [4]:



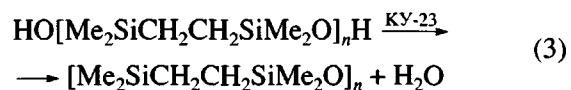
Наряду с целевым соединением I образуется до 10 мас. % изомера II; выделение соединения I проводили перегонкой ($T_{\text{кип}} = 198^\circ\text{C}/760$ мм рт.ст.; $T_{\text{пл}} = 37^\circ\text{C}$).

На второй стадии проводили гидролиз соединения I в присутствии карбоната Na:

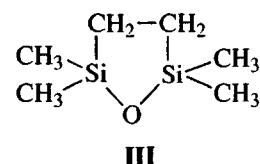


На третьей стадии осуществляли дегидратацию диоксипроизводного на сульфокатионите КУ-23 с азеотропной отгонкой воды

² Синтез осуществлен В.Г. Лахтиным.

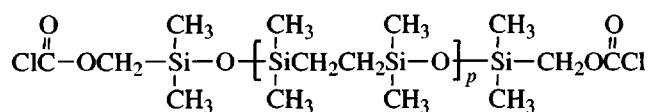


Перегонкой выделяли 2,2,5,5-тетраметил-1-окса-2,5-дисилацикlopентан



($T_{\text{кип}} = 86^\circ\text{C}/150$ мм рт. ст. и $n_D^{25} = 1.4142$).

И, наконец, соолигомеризацией цикла III с бис-(хлорформиатометилен)тетраметилдисилоксаном в присутствии катализатора КУ-23 синтезировали исходные БХФСЭ общей формулы



Некоторые характеристики БХФСЭ представлены в табл. 1.

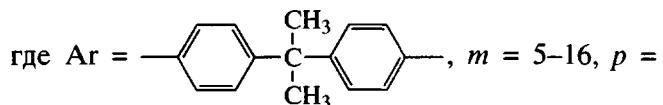
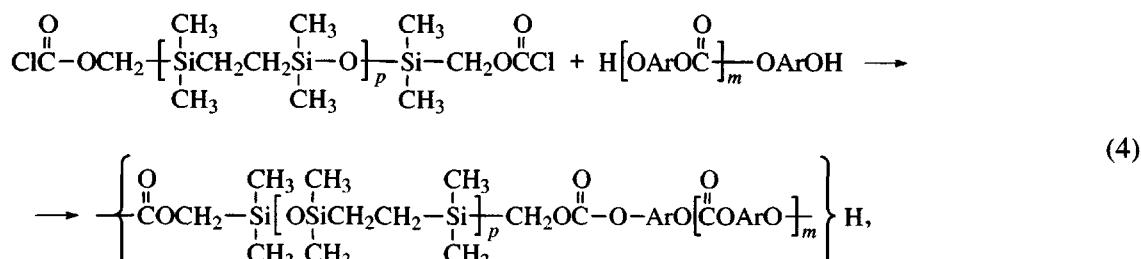
Деформационно-прочностные свойства сополимеров оценивали на пленочных образцах толщиной 50–60 мкм на разрывной машине UTS (ФРГ), снабженной системой обработки данных. Скорость растяжения образцов 50 мм/мин при комнатной температуре.

Газопроницаемость при атмосферном давлении оценивали на пленках толщиной 50 мкм вolumетрическим методом [5].

ТМА блок-сополимеров осуществляли на приставке TMS-2 к системе термоанализа фирмы “Perkin-Elmer”, (System-4), обрабатывая результаты с помощью “Data Station 3700” в диапазоне $-150\dots+150^\circ\text{C}$. ТМА проводили на пленках со скоростью нагревания 10 град/мин. Для снятия остаточного напряжения пленки вначале отжигали в режиме нагревание–охлаждение.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение поликонденсации БХФСЭ с ОДОК



= 8–30, показало, что скорость взаимодействия олигомеров наиболее точно описывается уравнением формальной кинетики реакции первого порядка с энергией активации процесса 20 кДж/моль. Ее невысокое значение может быть связано с влиянием диффузионных факторов на скорость реакции вблизи границы раздела фаз. В катализируемом процессе синтеза блок-сополимеров при повышении молекулярной массы ОДОК с 1390 до 2000 эффективная константа скорости реакции уменьшается с 1.1×10^{-2} до $0.77 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Введение в реакционную систему катализатора ТЭА ускоряет реакцию образования сополимеров в ~20 раз (рис. 1).

Состав и строение полученных сополимеров подтверждают данные ЯМР-спектроскопии³ и химического анализа.

В спектрах ПМР (200 МГц, раствор в CDCl_3) сигналы протонов CH_3Si и $\text{SiCH}_2\text{OC(O)}$ в сополимерах лежат в области 0.18 и 3.87 м.д. соответственно; сигналы $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ – в виде неразрешенного мультиплета в диапазоне 0.38–1.0 м.д. Сигналы протонов фенильных групп в ПК-фрагментах находятся в интервале 7.1–7.3 м.д.

Некоторые характеристики синтезированных сополимеров ПК-ПДМСЭ и для сравнения ПК-ПДМС представлены в табл. 2.

Для ПК-ПДМСЭ, как и для ПК-ПДМС, характерна двухфазная морфология, подтверждаемая двумя температурами стеклования, характерными для “гибкого” и “жесткого” блоков. Следует отметить, что температура стеклования ПДМСЭ-блока не зависит от его длины и состав-

³ Спектры ЯМР ^1H были сняты и идентифицированы Я.Г. Урманом.

ляет -91°C ; это близко к значению температур стеклования (-88°C) для гомополимерных полидиметилсиликэтилендиметилсилоксанов [6].

Сравнивая два типа сополимеров (табл. 2, образцы 1 и 6) можно заключить, что ПК-ПДМС имеют более высокий модуль, чем ПК-ПДМСЭ при практически одинаковой длине (ММ) блоков и содержании гибких звеньев. Это свидетельствует о том, что “жесткие” ПК-блоки, ответственные за физико-механические свойства сополимеров, в случае ПК-ПДМС могут быть более четко разделены и организованы в отдельную фазу. Не исключено, вероятно, что граница раздела между доменами в ПК-ПДМСЭ менее четкая из-за наличия в этих сополимерах более совместимых с поликарбонатной фазой этиленовых фрагментов.

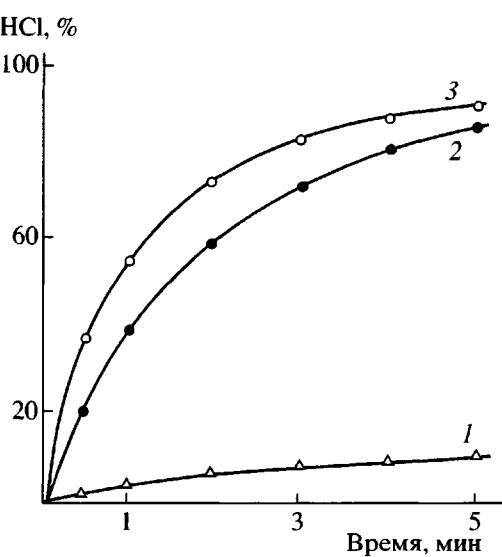


Рис. 1. Завершенность поликонденсации ОДОК с БХФСЭ без ТЭА (1) и в его присутствии (2, 3). Молекулярная масса БХФСЭ 1600; ОДОК 1390 (1, 3) и 2000 (2).

Таблица 2. Свойства сополимеров, содержащих ПДМСЭ-блоки

Образец, №	ММ		Содержание силоксанового блока, мас. %	Вязкость η_{inh} (CH_2Cl_2 , 25°C), дл/г	T_c , °C		σ_p , МПа	$\varepsilon_{\text{отн}}$ при разрыве, %
	ОДОК	БХФСЭ (значение p)			силоксанового блока	ПК-блока		
1	1390	1600(8)	43.9	0.29	-91	32	7	130
2	1390	2470(12)	54.9	0.41	-91	55	11	320
3	2000	2470(12)	47.3	0.53	-	-	21	250
4	2000	5340(30)	72.6	0.40	-91	85	9	780
5	4250	5340(30)	55.5	0.64	-91	105	23	317
6	1390	1870*	46.4	0.30	-110	45	10	110
7	6070	1870*	19.0	0.45	-	-	45	190
8	2400	2500*	45.0	0.36	-118	85	27	310

* ПК-ПДМС на основе бисхлорформиатолигодиметилсилоксанов, содержащих 20 (образцы 6, 7) и 30 (образец 8) силоксановых связей в гибком блоке.

Как видно из табл. 2, на механические свойства ПК-ПДМСЭ оказывает закономерное влияние оба блока. Так, модуль упругости и разрыв-

ное напряжение (образцы 3 и 4) выше у сополимеров с меньшей ММ дисилилэтенсилоксанового блока. С другой стороны, увеличение длины ПК-блока в 2 раза (образцы 4 и 5) на порядок повышает модуль упругости системы. Блок-сополимеры с ПДМСЭ фрагментами проявляют также и высокие эластические свойства: $\varepsilon_{\text{отн}}$ – до 780 %.

Анализ зависимости проницаемости пары газов кислород–азот для изотропных пленок из ПК-ПДМСЭ от их состава показывает (рис. 2), что увеличение в них содержания гибкого фрагмента, как и для блок-сополимеров ПК-ПДМС, закономерно приводит к росту коэффициентов газопроницаемости P . Значения P для ПК-ПДМСЭ по O_2 достигает $16.8 \times 10^9 \text{ см}^3 \text{ см}/\text{см}^2 \text{ с см Hg}$ при содержании высокопроницаемой фазы 74 мас.%; такое же значение коэффициента проницаемости по кислороду для ПК-ПДМС наблюдается при содержании силоксановой фазы 55 мас. % (рис. 2, кривые 1 и 2).

Однако селективность газоразделения F для пары O_2/N_2 у сополимеров, содержащих дисилилэтановые фрагменты в цепи, в 1.5 раза выше, чем у одинакового по составу ПК-ПДМС (рис. 2, кривые 4, 5).

В то же время следует отметить влияние на эти параметры газопереноса и длины блоков. Так, при близком содержании ПДМСЭ-фрагментов (54.9 и 55.5 мас. % – образцы 2 и 5 в табл. 2) изменение длины обоих блоков в ~2 раза приводит к значительным различиям коэффициента проницаемости (рис. 2).

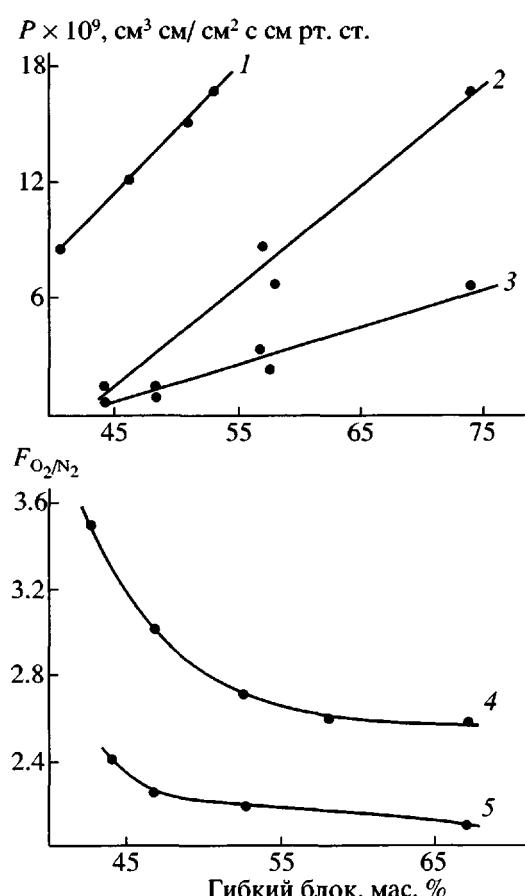


Рис. 2. Зависимость коэффициента проницаемости P (1–3) и селективности разделения смеси O_2/N_2 (4, 5). 1, 2 – проницаемость по O_2 для ПК-ПДМС (1) и ПК-ПДМСЭ (2); 3 – P_{N_2} для ПК-ПДМСЭ; 4, 5 – селективность разделения смеси O_2/N_2 сополимерами ПК-ПДМСЭ (4) и ПК-ПДМС (5).

Таким образом, дисилилэтиленовые фрагменты оказывают существенное влияние на свойства синтезированных ПК-ПДМСЭ сополимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Райгородский И.М., Рабкин В.С., Киреев В.В. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 3. С. 445.
2. Листвойб Г.И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1992.
3. Райгородский И.М., Гольдберг Э.Ш., Киреев В.В., Копылов В.М. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 3. С. 180.
4. Вдовин В.М., Пушелая К.С., Петров А.Д. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1961. № 1. С. 28.
5. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974. С. 269.
6. Stern S.A., Shah V.M., Hardy B.J. // J Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1987. V. 25. № 6. P. 1263.

Polycarbonate–Polydimethylsiloxanes with Main-Chain Disilylethylene Groups

I. M. Raigorodskii*, V. M. Kopylov, V. L. Ivanova**,
V. V. Kireev***, A. D. Kirilin****, and A. G. Grigor'ev***

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

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

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

*****Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology,
pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia*

Abstract—Polycarbonate–polysiloxanes containing disilaethylene moieties in siloxane blocks (PC–PDMSE) were synthesized under heterophase conditions by the interaction of oligodioxycarbonates and previously unknown α,ω -bis(methylene chloroformate) oligodimethyldisilaethylenesiloxanes. As the molecular mass of the parent oligomers increases, the rate of polycondensation declines; however, the process significantly accelerates upon addition of catalytic amounts of triethylamine. The resulting block copolymers possess a two-phase morphology, with the glass transition temperature of the organosilicon phase being -91°C . Depending on the composition and length of PC and PDMSE blocks, the tensile stress of copolymer films varies within 7–23 MPa and their elongation at break is in the range 130–780%. For PC–PDMSE films, permselectivity relative to O_2/N_2 is 1.5 times higher than the corresponding value for the common PC–PDMS block copolymers.