

УДК 541.64:547(565+245)

ПОЛИСИЛОКСАНКАРБОНАТЫ НА ОСНОВЕ СИЛОКСАНСОДЕРЖАЩИХ ДИФЕНОЛОВ

© 2006 г. И. М. Райгородский*, В. Л. Иванова**, Я. Г. Урман***, В. М. Конылов**,
В. В. Киреев****, М. В. Женева**, А. Г. Григорьев*, А. М. Савицкий**

*Общество с ограниченной ответственностью "Пента-91"
109044 Москва, ул. 1-я Дубровская, 1, корп. 1

**Государственный научный центр Российской Федерации
Федеральное государственное унитарное предприятие

"Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических
соединений"

111123 Москва, ш. Энтузиастов, 38

***Научно-исследовательский институт пластических масс им. Г.С. Петрова
111112 Москва, Перовский пр., 35

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

Поступила в редакцию 28.09.2005 г.

Принята в печать 14.02.2006 г.

Рассмотрено влияние условий синтеза и других факторов на формирование статистической или блочной микроструктуры цепей сополимеров, получаемых низкотемпературной гомофазной и гетерофазной сополиконденсацией бисхлорформиата дифенилолпропана и смесей α,ω -ди(4-гидрокси-3-метоксифенилпропил)олигодиметилсилоксанов с органическими дифенолами. Синтезирован и охарактеризован ряд новых полисилоксанкарбонатов; сопоставлены молекулярно-массовые, термические и механические характеристики сополимеров различного химического строения и состава.

Среди силоксансодержащих сополимеров наиболее интересными свойствами обладают полисилоксанкарбонаты (ПСК), которые представляют интерес в качестве газоразделятельных мембранных и находят применение в биомедицинских целях [1, 2].

Первые представители поликонденсационных ПСК с межблочной связью Si—O—C были получены во второй половине XX века [3]. Более устойчивые к гидролизу сополимеры со связями Si—ROC(O)O между блоками синтезированы с использованием карбофункциональных кремний-органических бисхлорформиатов [4].

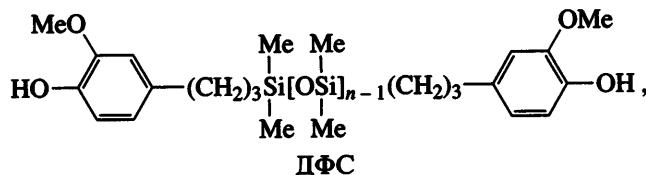
В патентной [5, 6] и научной [7, 8] литературе появились сообщения о синтезе и свойствах ПСК на основе карбофункциональных кремний-органических дифенолов, синтезируемых из доступного 4-аллил-2-метоксифенола. С участием последнего нами был разработан метод получения

ряда карбофункциональных дифенолорганосилоксанов (ДФС) [9, 10].

В этой связи в продолжение начатых исследований представлялось интересным изучение закономерностей формирования микроструктуры цепи новых ПСК из ДФС и различных органических дифенолов (ОДФ) а также некоторых физико-химических свойств образующихся сополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

α,ω -Ди(4-гидрокси-3-метоксифенилпропил)-олигодиметилсилоксаны общего формулы



¹ E-mail: Kireev@muctr.edu.ru (Киреев Вячеслав Васильевич).

Органические дифенолы и бисхлорформиат-дифенилолпропан (БХФД) очищали перекристаллизацией, они имели характеристики, соответствующие литературным данным.

Гетерофазный синтез ПСК

В реакционную колбу помещали 2.48 г (0.062 моля) NaOH и 248 мл воды, к образовавшемуся раствору добавляли 3.34 г (0.0146 моля) 2,2-ди(4-гидроксифенил)пропана и перемешивали до его полного растворения. В 124 мл перегнанного хлористого метилена растворили 4.71 г (0.0102 моля) 1,3-ди[3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропил]-тетраметилдисилоксана и при перемешивании приливали к реакционной смеси, добавляли каталитическое количество триэтиламина и затем раствор 9.2 г (0.0261 моля) 2,2-бис(4-хлорформиатофенил)пропана в 124 мл хлористого метилена. Реакционную массу перемешивали в течение 30 мин до отрицательной реакции на хлор-ионы в органической фазе; затем в колбу добавляли 5%-ный раствор соляной кислоты (рН 4 водного слоя) и перемешивали в течение 30 мин; разделяли органический и водные слои и промывали органический слой дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлор-ионы водного слоя. Полимерный раствор высаждали в этиловый спирт. Осажденный сополимер сушили на воздухе, затем в вакууме при 60°C в течение 5 ч. Получили 14.25 г полисилоксанкарбоната (выход 92.7 мас. %). Удельная вязкость 1%-ного раствора сополимера в хлористом метилене 0.8.

Гомофазный синтез ПСК

Смесь 2.25 г (0.075 моля) 1,3-ди[3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропил]-тетраметилдисилоксана и 3.51 г (0.075 моля) 2,2-ди(3-хлор-4-оксифенил)-пропана растворяли в 75 мл хлористого метилена и 5.78 мл триэтиламина и при перемешивании добавляли к ней 5.63 г (0.156 моля) бисхлорформиата дифенилолпропана в 77 мл хлористого метилена, поддерживая температуру реакционной смеси 25°C. После перемешивания в течение 30 мин выделение и сушку сополимера проводили, как описано выше. Получили 8.93 г ПСК (выход 84%) с удельной вязкостью 0.28.

Таблица 1. Некоторые характеристики ДФС

Значение n в формуле ДФС	Коэффици- ент рефрак- ции, n_D^{20}	Кинематиче- ская вязкость η^{20} , мм ² /с	Содержание групп OH*, %
2	1.5375	730	7.36/7.00
5	1.4720	132	4.49/4.20
10	1.4520	92	2.83/2.75
20	1.4350	88	1.82/1.73
30	1.4256	103	1.34/1.20

* В числителе – вычислено, в знаменателе – найдено из спектров ЯМР ¹H.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Спектры ЯМР ¹³C и ЯМР ¹H растворов дифенолов в ДМСО и сополимеров в CDCl₃ снимали на ЯМР-спектрометре "Jeminy 300" (Varian, США) на частотах 75 и 300 МГц. Отнесение сигналов проводили с учетом литературных данных [11, 12].

Пленки толщиной 40 ± 5 мкм получали при 25°C поливом на стеклянную подложку и медленным испарением 5%-ного раствора в хлористом метилене.

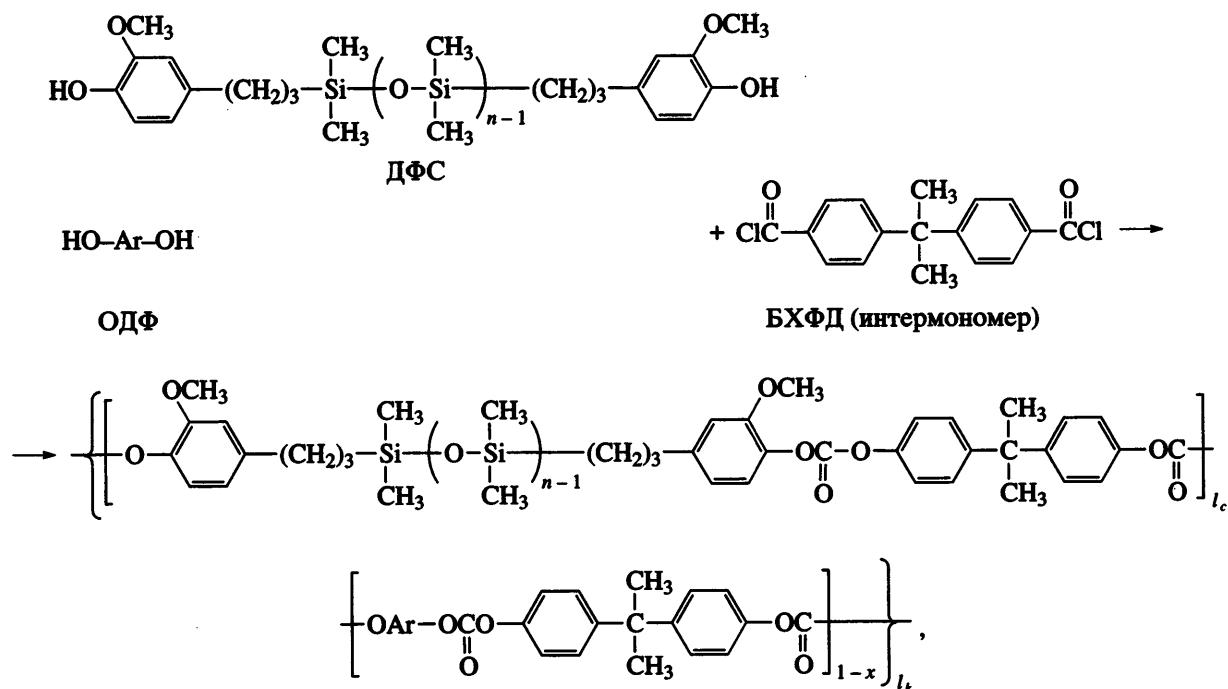
Деформационно-прочностные показатели пленок определяли на испытательной машине UTS-10 (Германия) с силовым датчиком 20 N при скорости растяжения образца 50 мм/мин и базовой длине образца 50 мм.

Термогравиметрический анализ образцов ПСК выполняли на приборе TGS-2 ("Perkin-Elmer") с системой термоанализа System-4 при скорости нагревания 10 град/мин.

Молекулярно-массовые характеристики сополимеров определяли методом эксклюзационной хроматографии на приборе фирмы "Knauer", колонки стирогелевые "Shodex", детектор УФ-спектрометрический, растворитель ТГФ. Калибровку осуществляли по ПС-стандартам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез сополимерных ПСК проводили в гомогенной и гетерогенной средах путем взаимодействия смеси реагентов, взятых, как правило, в мольном соотношении ДФС : ОДФ : БХФД = 0.5 : 0.5 : 1.



где $\text{Ar} = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3 \end{array}$ (дифенол I, полисилоксанкарбонаты на его основе обозначены

ПСК-I²), $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3 \end{array}$ (дифенол II, ПСК-

II), $\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CF}_3 \end{array}$ (III, ПСК-III),

$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} \end{array}$ (IV, ПСК-IV)

$\begin{array}{c} \text{N=N} \\ || \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$ (дифенол V, ПСК-V).

Значения pK_a исходных силоксанодержащих дифенолов в ДМСО, оцененные методом спектроскопии ЯМР ^1H [13, 14] ниже, чем у ОДФ, не зависят от длины силоксановой цепи и находятся в пределах 14.3–14.4.

² Далее по тексту и в таблицах в обозначении сополимеров добавлена арабская цифра, соответствующая значению n в формуле ДФС, т.е. числу атомов кремния в них; например, ПСК-I-2 – сополимер на основе дифенилолпропана и дисилоксанового бисфенола.

При синтезе ПСК в условиях низкотемпературной акцепторно-катализитической сополиконденсации в растворе с триэтиламином (как акцептор хлористого водорода) реакционная способность менее “кислых” ДФС по сравнению с органическими дифенолами должна быть ниже (реакция протекает по механизму общесосновного катализа с образованием комплекса $[\text{ArOH}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$).

В случае гетерофазной поликонденсации (водная щелочь как акцептор хлористого водорода) нуклеофильность групп OH в ДФС должна быть выше, их феноксидные ионы $-\text{O}^-\text{Na}^+$ взаимодействуют с электрофильной группой $\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ бисхлорформиата дифенилолпропана по механизму электрофильного катализа с образованием ациламмониевого комплекса $[-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^+\text{Cl}^-$. И если пренебречь диффузионными ограничениями (что допустимо для начальных стадий процесса), реакционная способность ДФС в гетерофазной поликонденсации может быть выше, чем органических дифенолов. Особенно сильно будет различаться реакционная способность ДФС по сравнению с ОДФ, содержащими электроноакцепторные заместители в фенильных ядрах (хлор) или мостиковую азоксигруппу между ними. Эти обстоятельства могут влиять на характер распределения звеньев сомономеров в цепи ПСК при разных методах сополиконденсации.

Таблица 2. Микроструктура цепей ПСК-I-2, образующихся в одностадийном гетерофазном процессе из ДФП, ДФС-2 и БХФД

Опыт, №	Акцептор HCl	Мольное соотношение ДФП : ДФС		l_k	l_c	Мольная доля изолированных звеньев ДФП f_1	B
		исходное (по загрузке)	в сополимере (ЯМР)				
1	NaOH	0.59 : 0.41	0.59 : 0.41	1.6	2.5	0.38	1.02
2	NaOH	0.38 : 0.62	0.41 : 0.59	2.4	1.7	0.58	1.01
3	Na ₂ CO ₃	0.49 : 0.51	0.64 : 0.36	1.5	2.8	0.32	1.03
4	NaOH	0.49 : 0.51	0.50 : 0.50	2.1	2.1	0.52	0.96
5	ТЭА	0.49 : 0.51	0.61 : 0.39	1.6	2.7	0.38	0.99
6*	NaOH	0.75 : 0.25	0.76 : 0.24	1.3	4.2	0.26	0.98
7**	NaOH	0.50 : 0.50	0.47 : 0.53	1.9	2.1	—	1.00

Примечание. Условия синтеза: система CH₂Cl₂-вода (опыты 1, 2, 6 и 7) или система ТГФ-вода (опыты 3-4); опыт 5 – гомофазный синтез в растворе CH₂Cl₂ в присутствии триэтиламина в качестве акцептора HCl. В опытах 1-4 и 6, 7 использованы катализитические количества триэтиламина.

* Вместо ДФС-2 использован ДФС-20 (синтез ПСК-I-20).

** Вместо I использован дифенол III (синтез ПСК-III-2).

Выше приведены пять типов химических структур ПСК общего вида. В синтезированных сополимерах интермономером является БХФД, а сомономерами – ДФС и ОДФ. В ПКС на основе дифенилолпропана (ДФП) строения [–(ДФС–БХФД)_{l_c}–(БХФД–ДФП)_{l_k/2}–], после вхождения в цепь звена сомономера ДФП оно становится неотличимым от звена интермономера БХФД, и сформировавшуюся цепь ПСК-I можно представить в следующем виде: [–(ДФС–ДФП)_{l_c}–(ДФП)_{l_k}–]_y.

На основании подходов, изложенных в работе [12], путем сопоставления спектров ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C сополимера ПСК-I были рассчитаны его состав, среднее число звеньев сомономеров l_c и l_k , коэффициент $B = 1/l_c + 1/l_k$, характеризующий распределение звеньев сомономеров в цепи (табл. 2). Область значений $B = 0-1$ относится к блок-сополимерам, $B = 1$ – к статистическим, $B = 0$ – к смеси гомополимеров, а $B = 2$ – к регулярно-чредящимся ПСК. Расчеты проводили по площадям расщепленного на четыре пика сигнала четвертичных атомов углерода ароматического кольца ДФП, соединенных с изопропилиденовой группой, и по сигналам атомов углерода карбонильной группы (рис. 1). Кроме того, вычислена

доля изолированных остатков ДФП в триадах –ДФС–ДФП–ДФС–, образующихся в результате реакции ДФС с БХФД (f_1). Как видно из табл. 2, при одностадийной сополиконденсации независимо от метода ее проведения (гомофазно или гетерофазно), природы акцептора HCl и растворителя, ПСК-I имеет статистическую микроструктуру

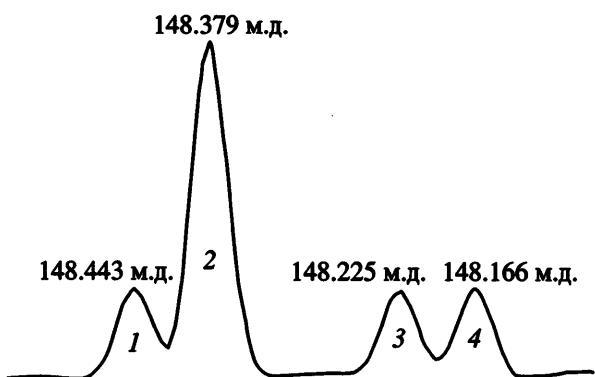


Рис. 1. Спектр ЯМР ¹³C полисилоксанкарбоната ПСК-I-2 на основе ДФП, бисхлорформиата ДФП и силоксанодержащего дифенола ДФС-2. Показана область сигналов ароматических атомов углерода, соединенных с изопропилиденовым мостиком.

1, 4 – гетеротриада ДФС–ДФП–ДФП; 2 – гомотриада ДФП–ДФП–ДФП; 3 – гомотриада ДФС–ДФП–ДФС.

Таблица 3. Микроструктура цепей ПСК-IV-2 (ДФС-2 + ДХД + БХФД)

Опыт, №	Растворитель для БХФД	Акцептор	Продолжительность введения раствора БХФД в ТГФ к смеси фенолов, мин	Соотношение звеньев ДХД : ДФС в сополимере по данным ЯМР (исходное мольное соотношение дифенолов)	l_k	l_c	B
1	CH_2Cl_2	NaOH водный	60	0.50 : 0.50 (0.50 : 0.50)	4.4	4.3	0.44
2	CH_2Cl_2	NaOH водный	35	0.70 : 0.30 (0.70 : 0.30)	2.8	5.9	0.52
3	CH_2Cl_2	ТЭА*	35	0.60 : 0.40 (0.50 : 0.50)	5.3	2.9	0.53
4**	CH_2Cl_2	ТЭА*	Сразу	0.60 : 0.40 (0.50 : 0.50)	3.8	2.2	0.72
5	CH_2Cl_2	»	»	0.58 : 0.42 (0.50 : 0.50)	5.5	3.5	0.46
6	ТГФ	»	»	0.73 : 0.27 (0.70 : 0.30)	6.3	2.0	0.66
7***	ТГФ	»	»	0.65 : 0.35 (0.50 : 0.50)	2.8	1.5	1.0

Примечание. Опыты 1, 2 – гетерофазный синтез, опыты 3–7 – гомофазный.

* В опытах 3–7 на 1 моль БХФД использовали 2.75 моля ТЭА, вводя сразу раствор последнего в ТГФ в раствор смеси дифенолов (кроме опыта 3).

** Синтез ПСК-III-2 (вместо ДХД) использован гексафтордифенилпропан – дифенол III).

*** К раствору всех реагентов в ТГФ сразу добавляли раствор ТЭА.

($B = 0.96$ – 1.02). При этом число последовательностей звеньев l_c и l_k (при равных составах), как и при гомофазных или гетерофазных процессах поликонденсации, практически близки. При замене ДФП на близкий по активности гексафтордифенилолпропан в условиях гетерофазной сополиконденсации образующийся ПСК-II имеет также статистическое строение ($B = 1$, табл. 2, опыт 7). Полученные данные подтверждают ранние результаты [12] и выводы [15], что в условиях одностадийной гетерофазной сополиконденсации и нахождении интермономера (в данном случае БХФД) в органической фазе и независимо от активности сомономеров образуются ПСК статистического строения, а гетерофазность процесса не имеет определяющего значения при формировании микроструктуры сополимеров.

Результаты анализа ЯМР-спектров ПСК-IV показали, что при медленном дозировании интермономера в зону реакции (табл. 3, опыты 1 и 2) $B = 0.44$ – 0.52 , что также находится в соответствии с общей закономерностью формирования блоч-

ной микроструктуры для сополиэфиров [15] при таком методе проведения процесса.

Интересные данные были получены о микроструктуре цепей сополимеров для ПСК-III и ПСК-IV, синтезированных гомофазно с ТЭА (табл. 3, опыты 4–6). Различия в величинах констант ионизации для пары ДФС-2–III составляет менее порядка (14.3–13.5), а для пары дифенолов ДФС-2–IV около 2.5 (14.3–11.8). Тем не менее в обоих случаях, независимо от природы растворителя (CH_2Cl_2 или ТГФ) образуются ПСК преимущественно блочной микроструктуры, а не статистической, как можно было ожидать, причем с увеличением разницы в pK_{a_1} дифенолов повышается и блочность структуры цепи ПСК (уменьшается коэффициент B) и увеличиваются длины “жестких” арилкарбонатных блоков (табл. 3, опыты 5 и 6).

Таким образом, выявление влияния условий синтеза и различных факторов на формирование

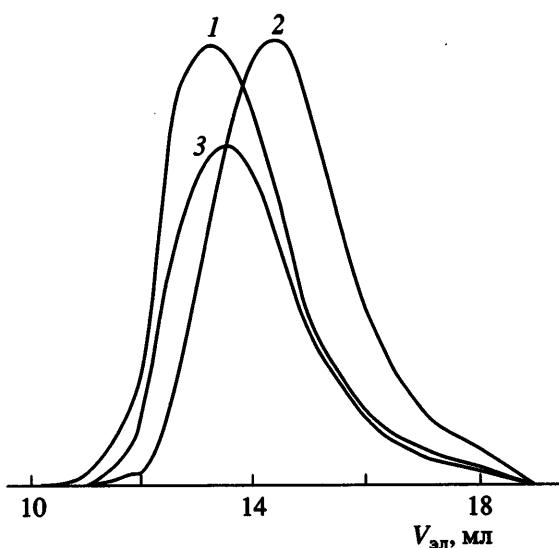


Рис. 2. ГПХ-кривые ПСК-II-2 (1), ПСК-IV-2 (2) и ПСК-V-2 (3). Полимеры получены при равномольном соотношении ДФС и ОДФ.

статистической или блочной микроструктуры цепей сополимеров показало следующее.

В условиях одностадийной гетерофазной сополиконденсации и нахождении интермономера (бисхлорформиата) в органической фазе независимо от активности сомономерных дифенолов образуются ПСК статистического строения (табл. 2).

Постепенное введение раствора интермономера в гетерофазном синтезе приводит к формированию преимущественно блочной структуры ПСК (табл. 3, опыты 1 и 2). Что касается гомофазного синтеза, то однозначной зависимости микроструктуры цепей ПСК от условий процесса не прослеживается. Здесь возможно образование как статистических сополимеров (табл. 2, опыт 5 и табл. 3, опыт 7), так и преимущественно микроблочных распределений силоксансодержащих и чисто органических звеньев (табл. 3, опыты 3–6).

Мономодальный характер кривых ГПХ полученных ПСК (рис. 2) свидетельствует о том, что синтезированы сополимеры, а не смесь гомополимеров. Образцы осажденных ПСК содержат некоторое количество низкомолекулярных фракций — 4–6 мас. % (на кривых ГПХ присутствует вытянутый “хвост” в области $V_e = 16$ – 19 мл элюента). Значения $M_w/M_n = 3.8$ – 6.4 указывают на некоторую полидисперсность ПСК, обусловленную как нахождением в них низкомолекуляр-

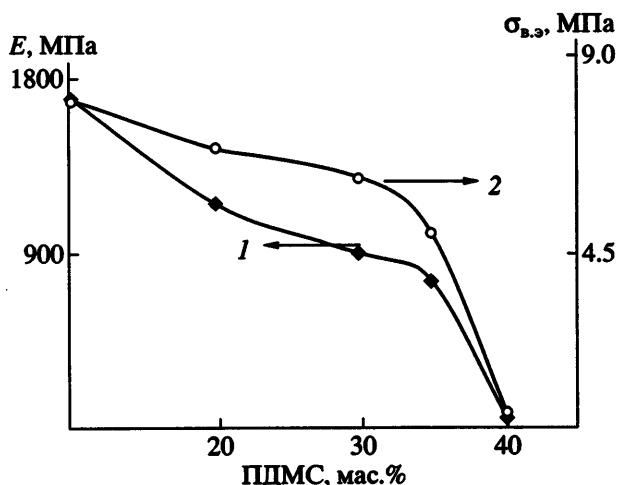


Рис. 3. Зависимость модуля упругости (1) и напряжения вынужденной эластичности (2) от содержания диметилсиликсановых звеньев в ПСК-I-10, синтезированных с использованием различных соотношений ДФП и ДФС-10.

ных фракций, так и дисперсностью исходных дифенолсиликсанов (табл. 4). С использованием олигомерных дифенолсиликсанов с $n = 10$ в условиях гетерофазной поликонденсации были синтезированы ПСК с $M_w > 3 \times 10^5$.

Химическое строение исходных дифенолов мало влияет на термические характеристики синтезированных ПСК (табл. 5). Они определяются, скорее всего, термической уязвимостью алифатических пропиленовых групп и карбонатных связей в структуре ПСК. Однако значительный интервал между температурами их размягчения и

Таблица 4. Молекулярно-массовые характеристики ПСК, синтезированных гетерофазным методом

Сополимер	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
ПСК-III-2	10	57	5.6
ПСК-IV-2	10	49	4.9
ПСК-V-2	6	25	4.2
ПСК-II-2	10	56	5.8
ПСК-I-2	7	45	6.4
ПСК-I-10*	94	300	3.2
ПСК-I-10**	70	330	4.7
ПСК-I-10***	90	340	3.8

* 10, ** 20 и *** 30 мас. % диметилсиликсановых звеньев.

Таблица 5. Термические и механические свойства ПСК

Опыт, №	Сополимер	Содержание ПДМС-звеньев мас. %	T_g^* размягч, °C	$T_{5\%}^{**}$, °C	Механические свойства пленок	
					σ_p , МПа	$\epsilon_{отн}$, %
1	ПСК-III-2	—	86	345	45	25
2	ПСК-IV-2	—	118	340	25	17
3	ПСК-I-30	45	104	350	—	—
4	ПСК-V-10	—	102	335	10	35
5	ПСК-V-10	10	—	—	24	210
6	ПСК-I-2	—	84	340	15	30
7	ПСК-I-10	10	94	—	50	130
8	ПСК-I-10	20	92	—	38	100
9	ПСК-I-10	30	90	340	34	190

Примечание. Полимеры опытов 1–6 получили при равномольном соотношении ДФС и органического дифенола.

* Определена на температурном столике при скорости нагревания 2 град/мин.

** Температура 5%-ной потери массы по данным динамического ТГА при скорости нагревания на воздухе 10 град/мин.

разложения (~200°C) создает возможности переработки сополимеров из расплавов.

Механические свойства пленок ПСК, отлитых из растворов в метиленхлориде, типичны для такого типа сополимеров (табл. 5, рис. 3). Это проявляется в том, что с увеличением содержания гибкого силоксанового блока наблюдается резкое падение начального модуля упругости, предела вынужденной эластичности, а также переход ПСК от термопласта в эластомер (табл. 5, опыты 4, 6–8).

Авторы выражают признательность В.А. Васневу за ценные советы в ходе выполнения настоящей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Райгородский И.М., Рабкин В.С., Киреев В.В. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 3. С. 445.
2. Feldstein M.M., Raigorodskii I.M., Jordanskii A.L., Hadgraft J. // J. Controlled Release. 1998. V. 52. P. 25.
3. Vaughn H.A. // J. Polym. Sci. B. 1969. V. 7. № 8. P. 569.
4. Райгородский И.М., Бахаева Г.П., Макарова Л.И., Савин В.А., Андрианов К.А. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 1. С. 84.
5. Ogawa N., Tajima J., Takarada M., Tanaka M. Pat. 5.916,980 USA. 1999.
6. Hoover JF. Pat. 6.072,011 USA. 2000.
7. Иванова В.Л., Ковязин В.А., Женева М.В., Копылов В.М., Райгородский И.М. // Тез. докл. Второго Всероссийского Каргинского симпозиума "Химия и физика полимеров в начале XXI века". Черноголовка, 2000. Ч. I. С. 2–28.
8. Haqenraars A.C., Bailly Ch., Schneider A., Wolf B.A. // Polymer. 2002. V. 43. P. 2663.
9. Копылов В.М., Женева М.В., Райгородский И.М., Ковязин В.А. Пат. 2001135483/04(038274) Россия. 2001.
10. Женева М.В., Копылов В.М., Ковязин В.А., Сокольская И.Б., Киреев В.В., Райгородский И.М. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 7. С. 1140.
11. Слоним И.Я., Урман Я.Г. // ЯМР-спектроскопия гетероцепочных полимеров. М.: Химия, 1982.
12. Урман Я.Г., Райгородский И.М., Алексеева С.Г., Гольдберг Э.Ш., Дугина Е.В., Слоним И.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 5. С. 255.
13. Микитаев А.К., Васнев В.А., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Виноградова С.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. № 9. С. 2133.
14. Мусаев Ю.И. // Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Нальчик.: Кабардино-Балкарский гос. ун-т, 2004.
15. Райгородский И.М. // Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М.: Российский хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева, 2003.

Poly(siloxane carbonates) Based on Siloxane-Containing Bisphenols

I. M. Raigorodskii^a, V. L. Ivanova^b, Ya. G. Urman^c, V. M. Kopylov^b,
V. V. Kireev^d, M. V. Zheneva^b, A. G. Grigor'ev^a, and A. M. Savitskii^b

^a OOO Penta-91,

Pervaya Dubrovskaya ul. 1/1, Moscow, 109044 Russia

^b State Scientific Center of the Russian Federation, Federal State Unitary Enterprise,
State Research of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds,
sh. Entuziastov 38, Moscow, 111123 Russia

^c Petrov Plastics Institute,
Perovskii proezd 35, Moscow, 111112 Russia

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

Abstract—Effects of the synthesis conditions and other factors on the formation of copolymers with random or block microstructures through the low-temperature homogeneous and heterophase copolycondensation of bisphenol A bis(chloroformate) with mixtures of α,ω -bis(4-hydroxy-3-methoxyphenylpropyl)oligodimethylsiloxanes and organic bisphenols have been considered. Several new poly(siloxane carbonates) have been synthesized and characterized; for copolymers with different chemical compositions and structures, molecular-mass and thermal and mechanical characteristics have been compared.