

УДК 615.462

ПОЛИОРГАНО-ПОЛИСИЛОКСАНОВЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ

Райгородский И. М., Гольдберг Э. Ш.

Рассмотрены и обобщены литературные данные по основным методам синтеза полиорганно-полисилоксановых блок-сополимеров, включающих карбо- и гетероцепные органические фрагменты. Показано, что микрофазовое разделение, связанное с различиями в химической природе блоков, определяющее влияние на морфологические, физико-химические и механические свойства таких блок-сополимеров. Продемонстрированы возможности широкого использования полиорганно-полисилоксановых блок-сополимеров.

Библиография — 229 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1893
II. Методы синтеза полиорганно-полисилоксановых блок-сополимеров	1894
III. Структурные особенности и физико-химические свойства	1903
IV. Области применения	1913

I. ВВЕДЕНИЕ

Одним из актуальных вопросов полимерной химии является разработка методов получения и изучение свойств относительно нового класса полимерных материалов — блок-сополимеров. Значительный интерес здесь представляют линейные сополимеры структуры $(AB)_n$, в которых вклады различных по природе блоков создают комплекс специфических свойств. Введение же в такие сополимеры в качестве одного из блоков полиорганосилоксана, который характеризуется низкой температурой стеклования, химической, гидролитической, радиационной и термической устойчивостью, высокой газопроницаемостью, малой зависимостью физико-химических свойств от температуры, малым поверхностным натяжением, высокой гидрофобностью и морозостойкостью, позволяет получать материалы с ценными прикладными свойствами.

Термодинамическая несовместимость органического и кремнийорганического блоков приводит к возникновению в таких системах микрофазового разделения, которое позволяет рассматривать их как псевдонаполненные. Возникающая при этом физическая сетка повышает деформационно-прочностные характеристики и влияет на физико-химические свойства таких блок-сополимеров. Отмеченные особенности полиорганно-полисилоксанов позволяют выделить эти блок-сополимеры в отдельную группу полимеров.

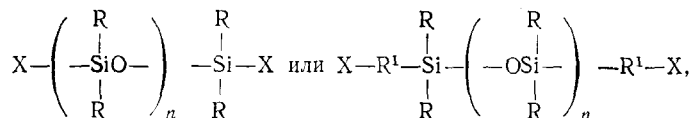
Особый интерес полиорганно-полисилоксановые блок-сополимеры представляют для биологии и медицины. Стойкость этих материалов в биологических активных средах высока, они легко стерилизуются, обладают высокой гемо- и тканесовместимостью, устойчивы к старению и действию микроорганизмов, оптически прозрачны, паро- и газопроницаемы. Такие блок-сополимеры могут быть использованы в качестве имплантатов различной жесткости, достигаемой путем регулирования состава сополимера.

В опубликованных к настоящему времени обзорах, посвященных блок-сополимерам [1–5], рассмотрены и силоксансодержащие сополимеры, включающие карбо- и гетероцепные органические фрагменты. Однако в этих публикациях представлены лишь некоторые отдельные примеры получения и исследования свойств линейных полиорганно-полисилоксановых систем. Нам представлялось своевременным в данном обзоре обобщить имеющиеся в литературе данные по силоксансодержащим блок-сополимерам.

II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПОЛИОРГАНО-ПОЛИСИЛОКСАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

В настоящее время предложено два основных способа синтеза блок-сополимеров, содержащих силоксановые фрагменты.

1. Поликонденсация предварительно синтезированных органических олигомеров с кремнийсодержащими олигомерами структуры:

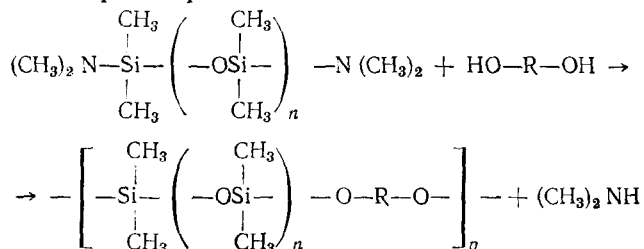


где R, R^1 — углеродсодержащий радикал, X — функциональная группа (гидроксиг-, галоген-, амино-, аминоалкил-, карбокси- и др.).

2. Методы, основанные на использовании циклических органосилоксанов.

Основные методы синтеза линейных олигомеров и циклических органосилоксанов подробно рассмотрены в монографиях [6—8]. В зависимости от природы исходных компонентов описаны блок-сополимеры, содержащие межблочные связи $Si-C$, $Si-O-Si$, $Si-O-C$, $Si-N$.

Поликонденсация с участием α, ω -бис(диалкиламино)олигосилоксанов. Наиболее распространенным методом синтеза полиорганополисилоксановых блок-сополимеров является взаимодействие α, ω -бис(диметиламино)олигодиметилсилоксанов с органическими олигомерами в среде органических растворителей по схеме:



Структура органического блока полученных сополимеров и условия проведения реакции приведены в табл. 1 [9—26]. В результате поликонденсации образуются регулярно чередующиеся блок-сополимеры с молекулярной массой блоков, эквивалентной средним молекулярным массам олигомеров.

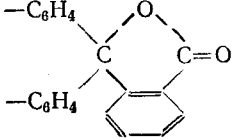
Выделяющийся диметиламин легко удаляется, поэтому реакция проста, эффективна и может быть использована для получения сополимеров с блоками различной длины. Однако выделяющийся диметиламин может вызывать побочные реакции при синтезе сополимеров, содержащих сложнэфирные связи. Как отмечает ряд авторов [11, 25, 27], при использовании олигомеров достаточно высокой молекулярной массы надежное обеспечение эквимольного соотношения реагентов не представляется возможным, что приводит к получению блок-сополимеров с невысокими молекулярными массами и широким молекулярно-массовым распределением. Для получения блок-сополимеров высокой молекулярной массы предлагается постепенное дозирование одного из компонентов в зону реакции; при этом характер концевых групп и блоков сополимера зависит от конкретной стехиометрии реакции. Во избежание гидролиза и гомоконденсации алкиламиносилоксанов растворители должны быть тщательно высушены. Температура процесса колеблется от 25 до 180° в зависимости от природы органического олигомера и используемого растворителя.

Указанная реакция при использовании олигомеров с концевыми алифатическими OH-группами протекает гораздо медленнее, чем с ароматическими OH-группами, что показано на примере дигидроксиметилстиролов [25, 26].

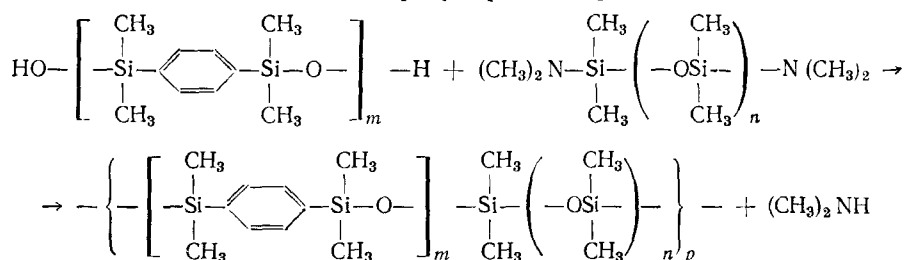
В последнее время диметиламиносилоксаны были успешно применены для синтеза полиблочных сополимеров политетраметил-*n*-силфени-

Структура органического блока и условия получения полиорганополисилоксановых блок-сополимеров

Таблица 1

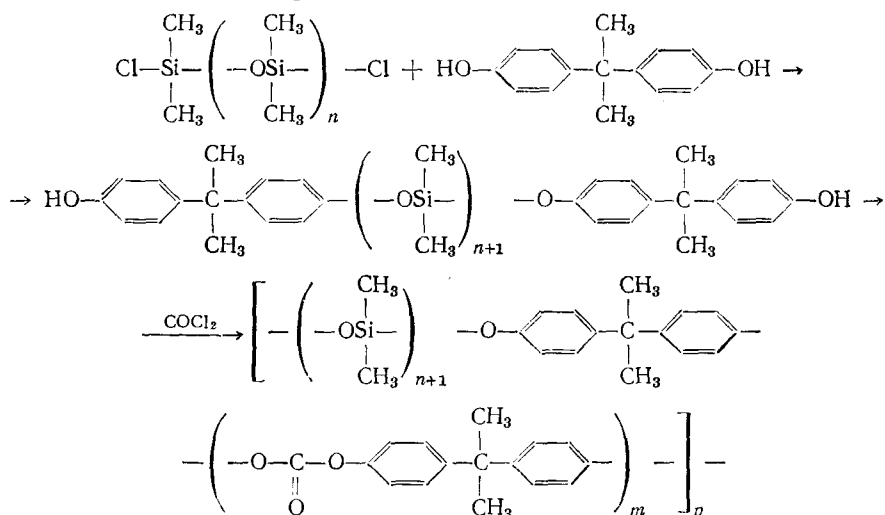
Органический блок	Структура	T°, C	Растворитель	Ссылки
Полисульфон	$\left[\text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—} \left[\text{—O—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—SO}_2 \text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—O—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—C}(\text{CH}_3)_2 \text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—} \right]_m \right]_m$	25—120	хлорбензол, тетрагидрофуран	[9—14]
Полифениленоксид	$\left[\text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—O—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—} \right]_m$	130	хлорбензол	[15—17]
Поликарбонат	$\left[\text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—C}(\text{CH}_3)_2 \text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—O—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—C}(\text{CH}_3)_2 \text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—O—C(=O)—} \right]_m$		хлорбензол	[18—20]
Полиоксиэфир	$\left[\text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—C}(\text{CH}_3)_2 \text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—O—CH}_2\text{—CH(OH)—CH}_2\text{—} \right]_m$	40—130	метилхлорид, тетрагидрофуран, хлорбензол	[21]
Полиарилат	$\text{—Ar—} \left[\text{—O—C(=O)—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—C(=O)—O—Ar—} \right]_m \text{—}; \text{—} \left[\text{—Ar—O—C(=O)—Ar—O—C(=O)—} \right]_m \text{—};$ <p> $\text{Ar} = \text{—C}_6\text{H}_4\text{—C}(\text{CH}_3)_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—},$  </p>	120—180	трихлорбензол	[22—24]
Поли- α -метилстирол	$\text{—}(\text{—CH}_2\text{—})_2\text{—C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{—} \left[\text{—CH}_2\text{—C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{—} \right]_m \text{—}(\text{—CH}_2\text{—})_2\text{—}$	120—180	хлорбензол, о-дихлорбензол	[25—26]

ленсилосан-полисилосанов с регулярным чередованием блоков [28]:



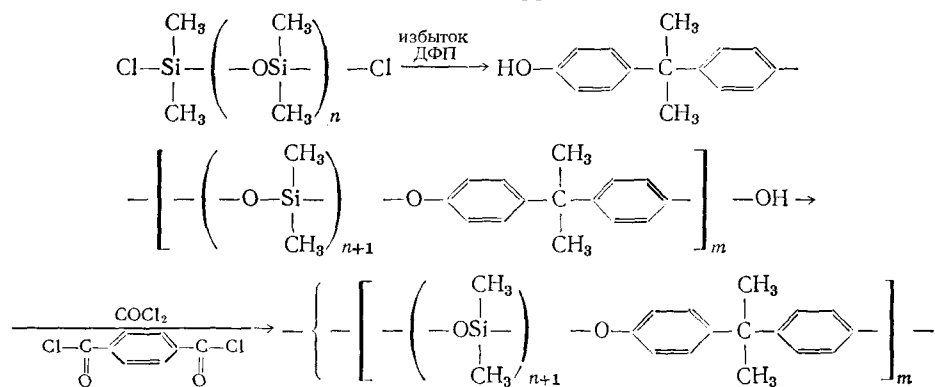
В приведенном примере оба олигомера — кремнийсодержащие. Однако рассмотрение таких систем в настоящем обзоре целесообразно, так как и в таких системах наблюдается отмеченная выше основная особенность полиорганополисилосанов.

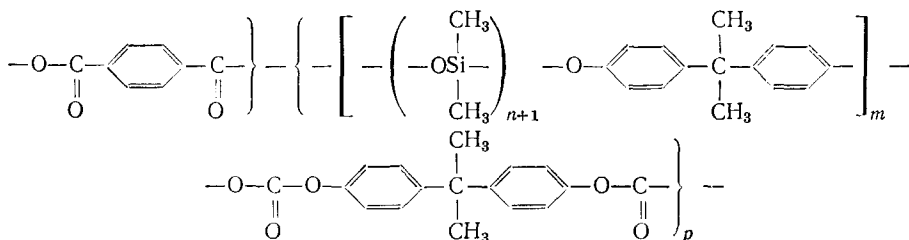
Поликонденсация с участием α,ω -дихлоролигосилоксанов. Олигодиметилсилосаны с концевыми атомами хлора используют главным образом для синтеза поликарбонат-полисилосановых блок-сополимеров. Как отмечено в работах [29—31], при взаимодействии α,ω -дихлоролигосилоксана с избытком дифенола в растворе хлорированных углеводородов в присутствии акцептора хлористого водорода образуется α,ω -диоксипроизводное, которое фосгенируют с избытком дифенола до достижения максимальной вязкости реакционной смеси:



Полученный сополимер состоит из статистически чередующихся полидисперсных блоков и имеет невысокую молекулярную массу.

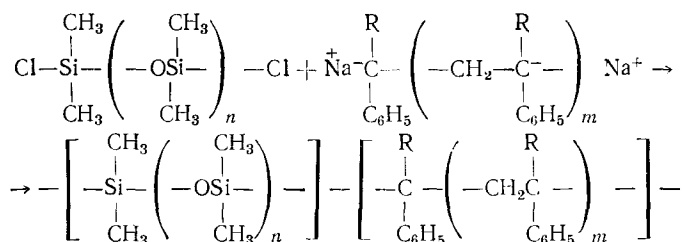
В патенте [32] описан синтез полиэфир-полисилосанов, содержащего наряду с поликарбонатными звеньями фрагменты органических кислот:





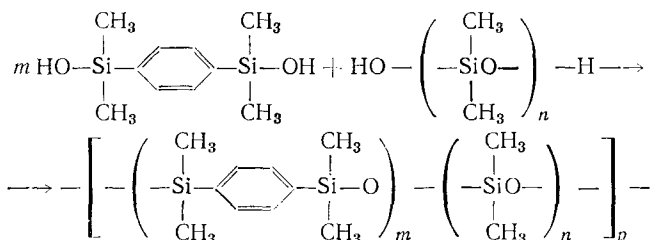
Для получения блок-сополимеров регулярной структуры предложена конденсация α,ω -дихлоролигодиметилсилоксанов с олигомерными диоксикарбонатами в растворе хлорбензола в присутствии третичного амина (пиридина, триэтиламина) [33—36]; молекулярные массы синтезированных сополимеров достигают 10^5 .

В работах [37, 38] показано, что при взаимодействии олигодиметилсилоксанов с концевыми атомами хлора и динатриевых производных стирола, α -алкилстирола или α -фенилстирола в растворе тетрагидрофурана при комнатной температуре могут быть получены линейные блок-сополимеры:



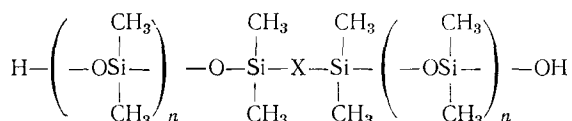
Поликонденсация с участием α,ω -диоксиолигосилоксанов. Высокая подвижность атома водорода гидроксильной группы в диоксиолигосилоксанах позволяет использовать их для синтеза целого ряда блок-сополимеров: полисиларилен-полисилоксанов, полиуретан-полисилоксанов, полиамид-полисилоксанов, полиимид-полисилоксанов.

Синтез полисиларилен-полисилоксановых блок-сополимеров протекает по схеме:



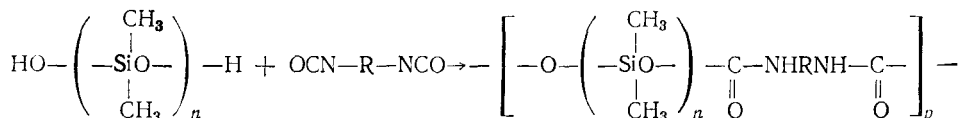
Реакцию проводят в растворе ароматических углеводородов при повышенных температурах в присутствии катализаторов, не вызывающих перераспределения звеньев между силоксановыми блоками различного типа, например, тетраметилгуанидин-бис-2-этилгексоата, *n*-гексиламин-2-этилгексоата или соли муравьиной кислоты с *трет*-бутиламином [39—41]. Поскольку оба исходных компонента имеют одинаковые функциональные группы, конденсация носит статистический характер, и полученный высокомолекулярный сополимер содержит блоки, средняя длина которых зависит как от соотношения между исходными веществами, так и от молекулярной массы олигодиметилсилоксана.

Подобные блок-сополимеры, но более упорядоченной структуры были получены в [42] при взаимодействии диолов формулы



($n=0-1$; $X=1,3$ - или $1,4$ -фенилен либо фрагмент $Y-Z-Y$, где $Y=1,3$ - или $1,4$ -фенилен; $Z=O$ или $OC(O)O$) с фосгеном в растворе пиридина.

Полиприсоединением удается получать полиуретан-полисилоксаны:



Реакцию проводят в две стадии: на первой стадии гидроксилсодержащий олигодиметилсилоксан реагирует с органическим диизоцианатом, а на второй стадии в реакционную смесь вводят «удлинитель цепи» — органический диол или диамин [43, 44].

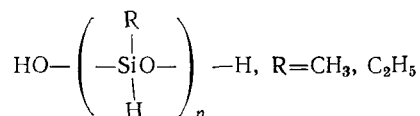
В качестве органического компонента могут быть также использованы предварительно полученные форполимеры с концевыми NCO -группами на основе ди- и полиизоцианатов и органических диолов [43, 45, 46].

Показано, что активность олигосилоксангликолей в реакциях образования урстанов выше, чем у алифатических гликолей [47]; это позволило успешно синтезировать полиуретансилоксановые блок-сополимеры, содержащие алкиленовые мостики между органическими и кремнийорганическими блоками [48]. В качестве «удлинителей цепи» применяли диамины [49], органические олигодиолы и тиодиолы [50], а также $1,3$ -бис(4-гидроксibuтил)тетраметилдисилоксан [51].

Авторы работы [52] получили полиэфирсилоксануретаны со статистически чередующимися в цепи полиэфирными и полидиметилсилоксановыми блоками; синтез проводили в одну стадию путем введения интермономера (4,4'-дифенилметандиизоцианата или 2,2'-ди-(n -изоцианатофенил)гексафторпропана) в смесь олигодиолов (полиэтиленгликоля или полиэтиленгликольадипината и α,ω -бис(3-оксизетоксиметил)олигосилоксана) при повышенных температурах в растворе хлорбензола в присутствии катализатора — дибутиллаурината олова.

Взаимодействием диоксиолигодиметилсилоксана с избытком хлорангидрида терефталевой кислоты и последующей конденсацией синтезированного полиэфира с гексаметилендиамином получены полиблочные полиамид-полисилоксаны [53]; однако достичь высокой молекулярной массы полимера не удалось, характеристическая вязкость его не превышала 0,3 дл/г.

В работе [54] описан способ модификации поликапролактама в процессе синтеза полиамида полиорганосилоксановыми соединениями структуры:



В результате реакции были получены блок-сополимеры, содержащие силоксановые связи в составе карбамидных групп; повышение содержания кремнийорганического компонента в реакционной смеси выше 2 масс. % приводит к ингибированию процесса полимеризации капролактама и к ухудшению физико-механических показателей блок-сополимера.

При фосгенировании в растворе смеси α,ω -бис(3-пропокси)олигодиметилсилоксана, дифенилолпропана и хлорангидрида терефталевой кислоты получены с высокими выходами блок-сополимеры с высокой молекулярной массой [32]. Попытка использовать олигосилоксаны с концевыми гидроксипропил- и гидроксibuтилгруппами для синтеза поликарбонат-полисилоксанов прямым фосгенированием смеси олигосилоксана с дифенилолпропаном в условиях межфазной поликонденсации привела к получению блок-сополимеров со статистическим чередованием блоков, причем конверсия олигодиметилсилоксана невелика. Проведенные исследования [20, 55] выявили необходимость предварительного фосгенирования кремнийорганического олигомера для получения блок-сополимеров с высокой молекулярной массой и содержанием кремнийорганиче-

ского блока. В этой связи представляется целесообразным применение бис-хлорформатов олигомерных кремнийорганических диолов для получения полиорганополисилоксанов методом гетерофазной поликонденсации.

Поликонденсация с участием α,ω -бис(хлорформиатоорганил) олигосилоксанов. Гетерофазный метод синтеза блок-сополимеров на основе α,ω -бис(хлорформиатоэтоксиметил) олигодиметилсилоксанов дает возможность с высокими выходами получать регулярно чередующиеся поликарбонат-полисилоксаны [56] и поликарбонатуретан-полисилоксаны с унимодальным молекулярно-массовым распределением (рис. 1) по схеме на с. 1900 [57, 58]. Приведенные на схеме бис-хлорформиатосилоксаны использовали при получении в гетерофазной системе полиуретансилоксанов [59], а также сополимерных силоксанкарбонатов [60] и силоксануретанов [61, 62] со статистически распределенными органическими и кремнийорганическими блоками.

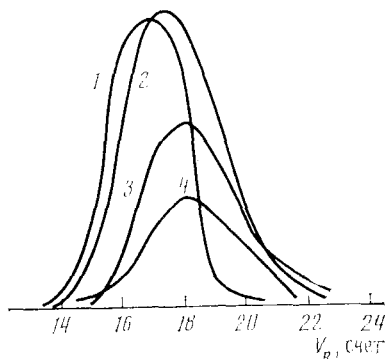
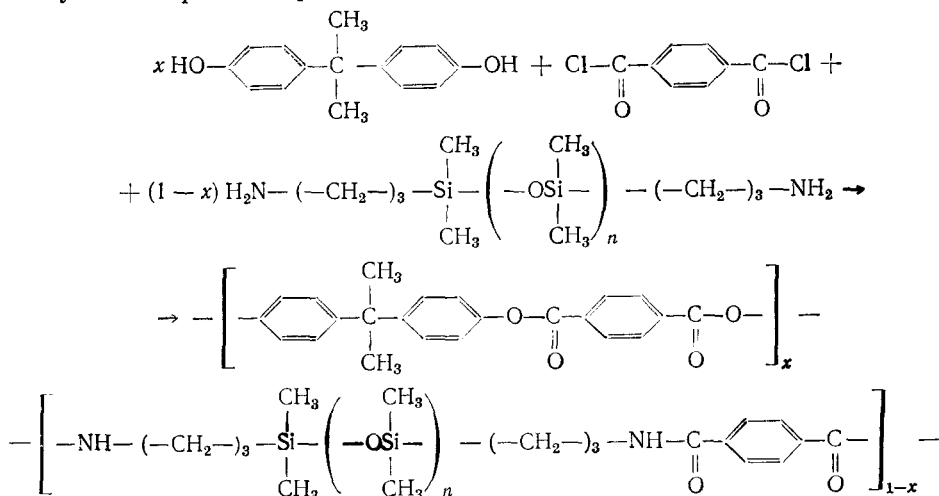


Рис. 1. Хроматограммы поликарбонат-уретан-полисилоксанов состава $N_{Si} : N_{Ku} - 45:6$ (1), $45:10$ (2), $45:3$ (3), $45:2$ (4), N_{Si} — число силоксановых звеньев; N_{Ku} — число карбонатуретановых звеньев; V_R — объем элюента (1 счет = 2,5 мл) [58]

Полиарилат-полисилоксаны синтезированы методом межфазной поликонденсации из α,ω -бис(хлорформиатоорганил) олигосилоксанов и олигоарилатдиолов на основе фенолфталеина и дифенилолпропана [63].

Поликонденсация с участием α,ω -диаминоолигосилоксанов. Эти олигомеры легко реагируют при комнатной температуре в растворе или в условиях межфазной поликонденсации с дихлорангидридами алифатических и ароматических кислот [64], образуя с высокими выходами высокомолекулярные растворимые полиамид-полисилоксаны.

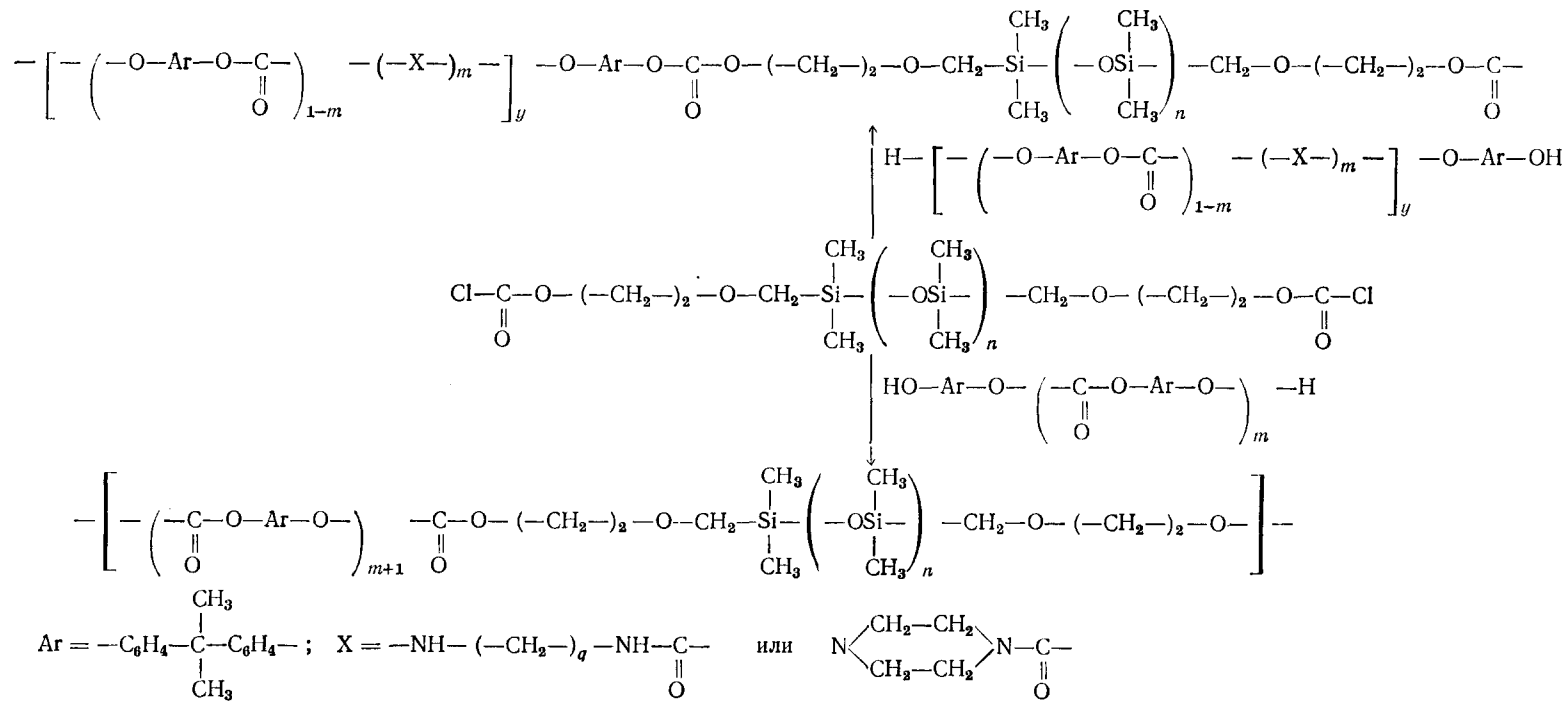
Полиамид-полисилоксаны, содержащие полиарилатные фрагменты, получены по реакции [65]:



Выход целевого продукта 80–90%, характеристическая вязкость, 0,89 дл/г.

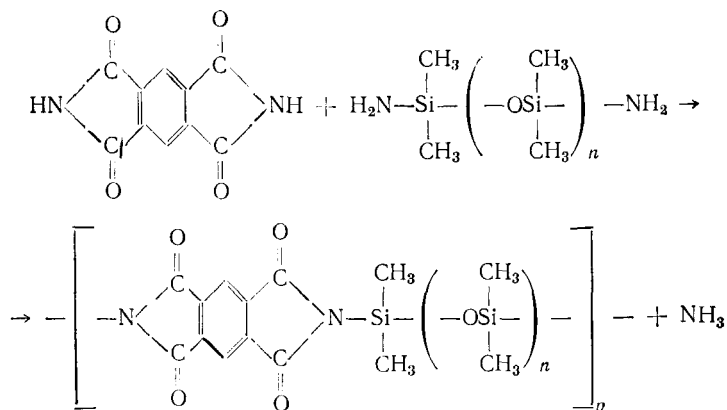
При взаимодействии олигодиметилсилоксана с концевыми NH_2 -группами и N-карбоксиангидридами аминокислот типа *DL*-фенилаланина или γ -бензил-*L*-глутамина в растворе хлороформа при 20° образуются блок-сополимеры полисилоксана с полипептидами [66].

Растворимые полиимид-полисилоксаны синтезировали нагреванием форполимера на основе избытка ароматического диангидрида и аромати-

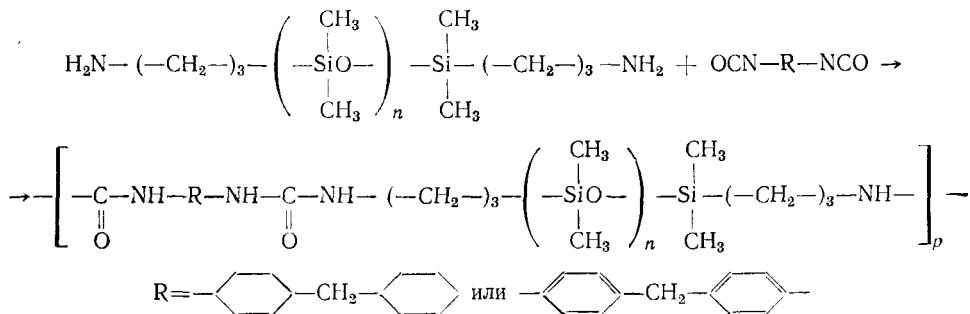


ческого диамин [67] или диангидрида бензофенонтетракарбоновой кислоты [68] с аминоалкилсодержащими олигодиметилсилоксанами.

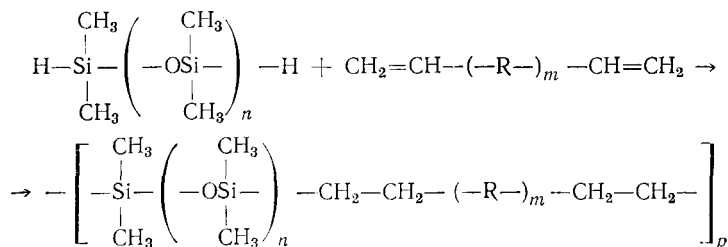
В патенте [69] описан синтез полиимид-полисилоксанов, атомы азота в которых связаны непосредственно с атомами кремния:



α, ω -бис(Аминопропил)олигодиметилсилоксаны взаимодействуют с органическим диизоцианатом в среде 2-этоксипропилового эфира или тетрагидрофурана с образованием полисилоксанмочевины [70]:



Поликонденсация с участием олигосилоксанов с концевыми кремний-гидридными группами. Сополимеры с регулярно чередующимися блоками были получены на основе олигодиметилсилоксанов с концевыми группами H-Si реакцией гидросилилирования:



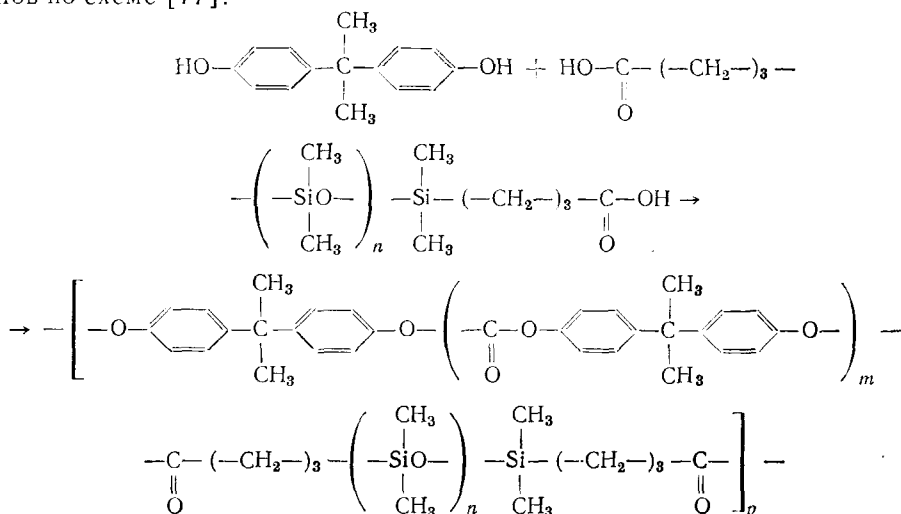
Этим методом синтезированы блок-сополимерные полисульфон-полисилоксаны [71], полистирол- и поли- α -метилстирол-полисилоксаны [72, 73], полиуретан-полисилоксаны [74, 75].

Несмотря на то, что условия конденсации исключают побочные реакции и позволяют получать блок-сополимеры высокой молекулярной массы, реакция не нашла в настоящее время широкого распространения из-за сложности и многостадийности синтеза исходных винилсодержащих органических олигомеров и необходимости использования дорогостоящих катализаторов.

Поликонденсация с участием прочих олигосилоксанов. В литературе имеются данные о синтезе полиорганосилоксановых блок-сополимеров с использованием олигодиметилсилоксанов с концевыми ацетоксигруппами. Процесс заключается в конденсации концевых оксигрупп предвари-

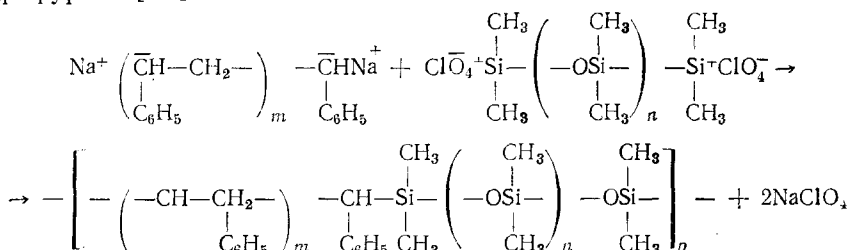
тельно полученных полиэфируретанов с концевыми ацетоксигруппами олигосилоксана [76].

Показана возможность получения полиэфир-полисилоксанов гетерофазной конденсацией на основе α, ω -бис(карбоксипропил)-олигосилоксанов по схеме [77]:

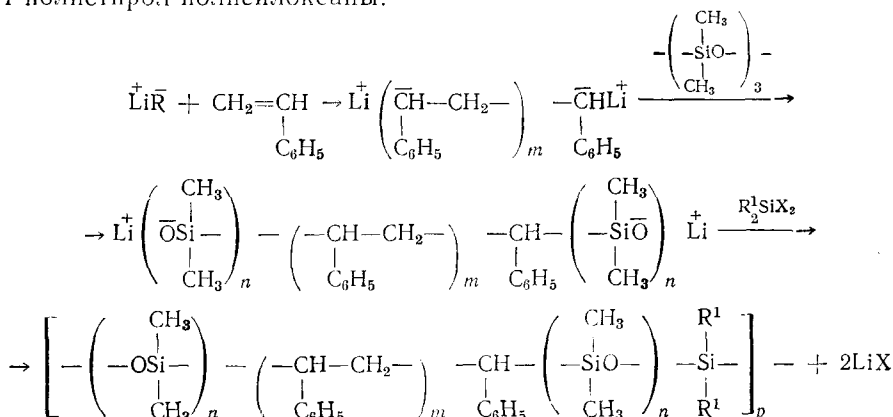


Авторы отмечают необходимость предварительного фосгенирования олигосилоксана для перевода его в хлорангидрид с целью повышения выхода и молекулярной массы сополимера.

Полистирол-полисилоксановые блок-сополимеры, содержащие регулярно чередующиеся блоки, были синтезированы реакцией олигостирольного аниона с олигометилсилоксановым катионом в растворе тетрагидрофурана [78].



Реакции с участием циклических органосилоксанов. Совместной анионной полимеризацией кремнийорганических циклов и стиролов получают полистирол-полисилоксаны:

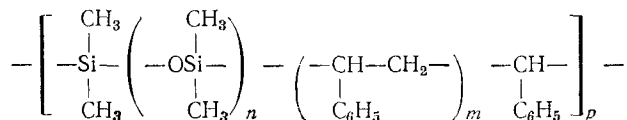


Процесс включает стадии: полимеризацию стирола с литиевым инициатором в присутствии растворителя (тетрагидрофурана, бензола, толуола) до образования «живых цепей», введение и полимеризацию на

них гексаметилциклотрисилоксана и соединения образующихся блоков дифункциональными алкилсиланами [79—83].

Обрыв цепи в этом процессе отсутствует, что позволяет получать сополимер с узким молекулярно-массовым распределением. Длина блоков регулируется соотношением мономер: инициатор. Блок-сополимер практически не содержит гомополимеров или непрореагировавшего цикла. В качестве сшивающего агента может быть использован диалкилди-хлорсилан [79—81], дифенилди-ацетоксисилан [82], трифторпропилметилди-фторсилан [83].

По измененной схеме синтеза полисилоксан-полистирольный сополимер с концевыми атомами лития обрабатывают соляной или уксусной кислотой [81, 84], получая блоки с концевыми силанольными группами. При дальнейшей дегидрополиконденсации в присутствии оксида или капиллата олова получают блок-сополимеры структуры:



По аналогичным методикам получены сополимеры поли- α -метилстирола с полидиметилсилоксаном, содержащие короткие блоки полистирола [85] или α -алкилстиролов [86, 87].

Поликарбонатауретан-полисилоксановые блок-сополимеры могут быть получены при конденсации в расплаве форполимера олигокарбоната с метилфенилциклотрисилоксаном в присутствии гидроокисей щелочных металлов при 200—220° с последующим взаимодействием продукта реакции с толуилендиизоцианатом при 70—90° [88].

При обработке синтезированного на первой стадии реакции олигокарбонатсилоксандиола метилфенилциклотрисилазаном в расплаве при 180° получают блок-сополимерные поликарбонатсилазасилоксаны [89]. Однако процесс осложняется побочным образованием изоцианатных групп, особенно интенсивно проходящим при невысоких молекулярных массах полисилоксановых блоков. Вследствие этого блок-сополимеры содержат наряду с поликарбонатными и силазановыми блоками уретановые связи и имеют разветвленную или сшитую структуру.

Все приведенные выше методы синтеза силоксансодержащих блок-сополимеров дают возможность получать линейные растворимые продукты различной природы с предсказуемым строением. Выбор тех или иных условий синтеза позволяет варьировать размеры блоков, порядок чередования, молекулярную массу, молекулярно-массовое распределение и, в конечном счете, свойства этих полимеров.

III. СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1. Морфология полиорганополисилоксанов

Химическое строение макромолекулы оказывает влияние на температурные переходы, химическую стойкость, термостабильность и проницаемость блок-сополимеров. Однако специфические свойства эластопластов — эластичность, прочность, реология растворов и расплавов — определяются морфологией блок-сополимера и являются результатом его структурной гетерогенности, т. е. несовместимости блоков, приводящей к разделению на микрофазы.

Принципиальная морфологическая модель кремнийсодержащих блок-сополимеров может быть представлена в виде непрерывной матрицы, образованной гибким силоксановым блоком, в которой дискретно распределены жесткие блоки, ассоциированные в дисперсные образования — домены, химически связанные с непрерывной матрицей. Домены выполняют функции узлов химической сетки или наполнителя [1].

Возникновение двухфазной надмолекулярной структуры и полнота разделения на фазы зависят от строения макромолекулы сополимера и

Таблица 2

Реологические характеристики блок-сополимеров [90]

Органический блок	Δ^*	Формуемость
Поли- α -метилстирол	1,3	хорошая
Полистирол	1,6	хорошая
Поликарбонат	2,2	удовлетворительная
Полиарилат	2,6	удовлетворительная
Полисульфон	3,3	плохая

* Разность между параметрами растворимости блоков.

определяются степенью несовместимости компонентов, образующих блоки. Количественной характеристикой степени несовместимости может служить различие в параметрах растворимости между входящими в сополимер блоками. Иллюстрацией зависимости степени разделения от разности в параметрах растворимости является проведенная в [90] количественная корреляция между параметрами растворимости сегментов полиорганополисилоксановых блок-сополимеров и их перерабатываемостью из расплава (табл. 2).

Как видно из данных табл. 2, чем меньше разница в параметрах растворимости жесткого и гибкого блоков сополимера, тем легче он перерабатывается из расплава. Это объясняется тем, что большая разница в параметрах растворимости способствует возникновению значительно фазового разделения системы вплоть до сохранения физической сетки даже в расплаве, что существенно ухудшает перерабатываемость сополимера. Возникновению микрофазового разделения способствует также увеличение молекулярных масс блоков и склонность жесткого блока к кристаллизации.

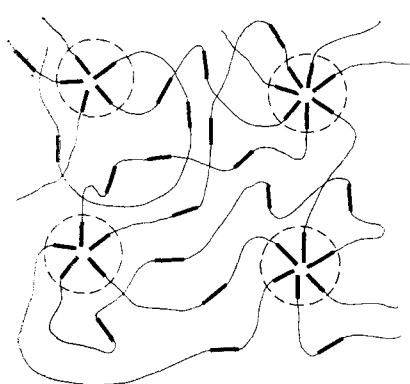
Несмотря на имеющееся в распоряжении исследователей большое число методов (просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, рассеяние рентгеновских лучей под большими и малыми углами, обращенная газовая хроматография и др.), позволяющих определять форму, размеры доменов, расстояние между ними, природу межфазных границ, из-за сложности интерпретации полученных результатов детально изучены лишь некоторые классы полиорганополисилоксановых блок-сополимеров.

Определяющее влияние на надмолекулярную структуру блок-сополимера оказывает его состав и метод получения образца.

В результате исследования надмолекулярной структуры полиорганополисилоксанов, содержащих аморфный жесткий блок, на примере поликарбонат-полисилоксанов [91—97], полиарилат-полисилоксанов [98—102], полистирол- и поли- α -метилстирол-полисилоксанов [82, 103, 104], полиимид-полисилоксанов [105], полиамид-полисилоксанов [105], была предложена морфологическая модель блок-сополимера (рис. 2), заключающаяся в том, что некоторые жесткие блоки ассоциированы в домены, которые действуют как физическая сетка, а матрица состоит из полисилоксановых блоков, при этом возможно частичное взаимопроникновение фаз. При невысоком содержании жесткий блок образует дискретную фазу, при промежуточных содержаниях оба компонента входят в непрерывную фазу, при высоком содержании жесткого блока дискретную фазу образуют полидиметилсилоксановые агрегаты.

В зависимости от состава блок-сополимера, условий получения образца и химической природы органического блока размеры доменов, образованных им, меняются в пределах 30—350 Å.

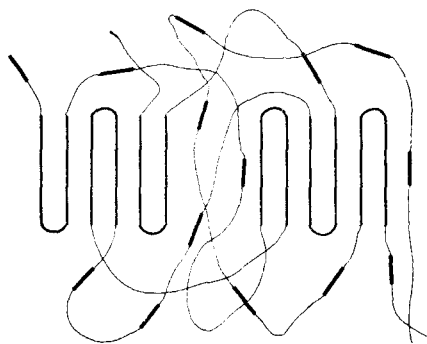
Домены, образованные жестким блоком, удалены друг от друга на расстояние ~ 300 Å, число блоков в домене может достигать 800. С уменьшением молекулярной массы органического блока наличие смешанной фазы проявляется сильнее, при этом растет содержание полидиметилсилоксанового компонента внутри жестких доменов. Было от-



— Поликарбонатные блоки
 ~ Полисилоксановые блоки

Рис. 2

Рис. 2. Морфологическая модель аморфного поликарбонат-полисилоксанового блок-сополимера [91]



== Кристаллические силфениленовые блоки
 ~ Аморфные полисилоксановые блоки
 ~ Аморфные силфениленовые блоки

Рис. 3

Рис. 3. Морфологическая модель кристаллического полисилфенилен-полисилоксанового блок-сополимера [110]

мечено, что поликарбонатные домены могут содержать до 11 масс.% полидиметилсилоксанового блока [95].

Статистически чередующиеся блок-сополимеры, у которых оба блока полидисперсны, имеют менее упорядоченную морфологию чем блок-сополимеры с регулярным чередованием фрагментов. Предполагается [94], что при образовании доменов таких сополимеров сначала агрегируют длинные блоки, а на них, как на зародышах, блоки малой величины, поэтому в процессе формирования структуры короткие блоки «втягивают» гибкий полидиметилсилоксановый блок внутрь домена.

С изменением содержания органического или кремнийорганического блока в сополимере размеры доменов могут меняться. Так, по данным обращенной газовой хроматографии [96, 97], была вычислена площадь поверхности поликарбонатных доменов и показано, что с увеличением доли карбонатного блока площадь доменов существенно уменьшается. Авторы связывают это с переходом от структуры, содержащей много мелких дисперсных сферолитов с большой поверхностью, к структуре с плотно упакованными складками доменов.

Изменение метода получения образца при одном и том же составе блок-сополимера приводит к существенному изменению его структуры. При этом надмолекулярная структура пленочных образцов зависит от типа растворителя и отражает природу молекулярных ассоциатов в растворе. Как показано [103, 106, 107], уже в растворах полиорганополисилоксанов в селективных, а иногда и в общих растворителях, обнаружено появление надмолекулярных образований и возникновение сетки между доменами, причем с увеличением селективности растворителя микрофазовое расслоение усугубляется. Наиболее чувствительными структурными параметрами являются при этом размеры частиц и расстояние между ними.

Например, для полиарилат-полисилоксанов увеличение селективности растворителя к полидиметилсилоксану (обогащение раствора гексаном) приводит к уменьшению как размера самих доменов, так и расстояния между ними. Аналогичное уменьшение расстояния между доменами происходит при других способах увеличения селективности растворителя и изменении предистории образца.

При получении пленки из раствора в хлороформе в атмосфере насыщенных паров ксилола и постепенном изменении состава растворителя по мере конденсации ксилола и испарения хлороформа расстояние между доменами уменьшается с 215 до 165 Å [100].

Пленки на основе полистирол-полисилоксанов, полученные из толуола (общий растворитель) имеют структуру, в которой полистирольные блоки образуют агломераты в виде спагеттиподобных микрофаз размером 282 ± 15 Å в диаметре. Блоки полидиметилсилоксана создают непрерывную матрицу, в которой полистирольные образования удалены друг от друга на расстояние 170 ± 20 Å, и наблюдается взаимопроникновение фаз. С увеличением содержания полистирольного блока агломераты образуют домены цилиндрической формы и возможна инверсия фаз.

Обращение фаз достигнуто подбором избирательных растворителей при одном и том же составе блок-сополимера. Смесь толуол — циклогексан (растворитель для полидиметилсилоксана) «высаживает» первым при испарении растворителя полистирол, а из смеси толуол — бромбензол (растворитель для полистирола) были получены пленки, содержащие дискретную полидиметилсилоксановую фазу [103]. Термообработка около температур стеклования обоих блоков способствует лучшему фазовому разделению доменных структур [104].

Если рассмотренные выше сополимеры с аморфной структурой обнаруживают некоторое совмещение гибких и жестких блоков, как в непрерывной, так и в дискретной фазах, то способность жесткого блока к кристаллизации приводит к фазовому разделению с резко выраженной межфазной границей.

Морфологические исследования полисилфенилен-полисилоксанов выявили двухфазную структуру, где дискретную фазу образует закристаллизовавшийся силариленовый блок, а аморфная фаза, которую составляют незакристаллизованные блоки полисиларилена и полидиметилсилоксана, полностью исключена из кристаллической решетки независимо от содержания этой фазы в сополимере [108, 109]. Морфологическая модель сополимера представляет собой ламели, чередующиеся с менее упорядоченной аморфной фазой (рис. 3).

Степень кристалличности зависит от количества полидиметилсилоксановой компоненты и уменьшается от 53 до 15% с увеличением содержания полидиметилсилоксана от 10 до 70 масс.% [110]. Температура, при которой наблюдается максимальная скорость роста кристаллов, понижается с уменьшением содержания полисилариленового блока [111].

На морфологию и когезию между фазами в блок-сополимере существенное влияние оказывает растворитель, температура, условия и время образования структуры [112].

Таким образом, степень микрофазового разделения полиорганополисилоксановых блок-сополимеров определяется, главным образом, составом сополимера, методом получения образца, а также способностью жесткого блока к кристаллизации.

2. Температурные переходы в полиорганополисилоксановых блок-сополимерах

Наиболее характерная особенность полиорганополисилоксанов, вытекающая из способности к образованию морфологических структур, рассмотренных выше, проявляется в наличии двух температур стеклования, отражающих индивидуальные свойства каждого блока (табл. 3).

Микрорасслоение и обусловленное им возникновение двух температур стеклования наблюдается у полиорганополисилоксанов, начиная с относительно невысоких (3—5 тыс.) молекулярных масс жесткого блока, что связывают со значительным различием в параметрах растворимости органического и полидиметилсилоксанового блоков.

Как утверждает большинство авторов (см. табл. 3), температурный переход, который относят к стеклованию полидиметилсилоксанового блока (T_{c1}), проявляется при низких температурах ($-105 \div -120^\circ$) и практически не зависит от молекулярных масс полидиметилсилоксанового и органического блоков для всех рассматриваемых блок-сополимеров.

Температурные переходы в полиорганополисилоксанах

Органический блок	$T_c, ^\circ\text{C}$	Температурные переходы в блок-сополимере, $^\circ\text{C}$			Ссылки
		T_K	T_{c_1}	T_{c_2}	
Полисульфон	+160	-55	-110÷-120	+140÷+160	[11,113]
Поликарбонат	+149	—	-110	+37÷+104	[114]
Поликарбонатуретан	—	-53÷-66	-105÷-110	+36÷+70	[58]
Полиарилат	+320	-50	-110÷-120	+320	[24,100]
Полистирол	+88	-40÷-45	-108	+83	[81]
Поли- α -метилстирол	+130	-45	-105÷-120	+80÷+130	[25]

(рис. 4). Его значение близко к температуре стеклования полидиметилсилоксанового каучука (-120°).

Независимость T_{c_1} от молекулярной массы полидиметилсилоксана при сравнительно невысоких длинах блоков (2—3 тыс.), вероятно, связана со значительной гибкостью полидиметилсилоксановой цепи и, следовательно, малой длиной кинетического сегмента, ответственного за процессы стеклования.

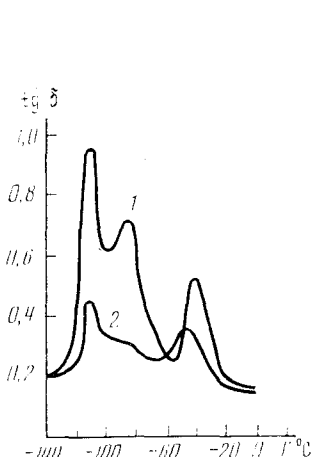


Рис. 4

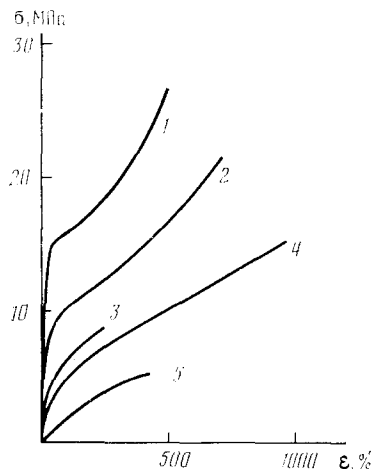


Рис. 5

Рис. 4. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь ($\text{tg } \delta$) полиарилат-полисилоксана для образцов состава $N_{\text{Si}}:N_{\text{Ar}} — 420:20$ (1), $200:20$ (2); N_{Si} — число силоксановых звеньев, N_{Ar} — число ариллатных звеньев [24]

Рис. 5. Влияние состава и молекулярной массы поликарбонатуретан-полисилоксанов на разрушающее напряжение при растяжении (σ) и относительное удлинение при разрыве (ϵ); содержание полидиметилсилоксанового блока 56 (1), 62 (2), 67 (3, 4), 77 (5) масс.%; $\bar{M}_w = 5 \cdot 10^4$ (3) и $11 \cdot 10^4$ (4) [58]

Однако в некоторых работах отмечается резкое повышение [89, 115] или понижение [116] T_{c_1} в полиорганополисилоксанах по сравнению с гомополиорганосилоксаном. Авторы не смогли дать однозначного объяснения, предположив, что такая аномалия может быть связана как с изменением характера упаковки органосилоксановых блоков, так и с высокой степенью взаимопроникновения фаз при их сегрегации.

Повышение T_{c_2} (температурного перехода, связанного со стеклованием жесткого блока) происходит как с увеличением молекулярной массы

этого блока, так и при увеличении длины полидиметилсилоксанового блока при постоянной длине жесткого блока, что объясняют [25] повышающейся степенью фазового разделения. Однако у полиарилат-полисилоксана [99] и полистирол-полисилоксана [82] T_g практически не отличается от температуры стеклования (T_g) гомополимеров во всем исследуемом интервале составов блок-сополимеров. Полученные результаты свидетельствуют, по мнению авторов, о более полном фазовом разделении в этих сополимерах.

Как показали рентгенографические исследования, домены, образованные силфениленовыми звеньями, имеют высокую степень кристалличности, поэтому изменения, связанные со стеклованием жесткого блока, у этих сополимеров очень слабо выражены [117].

Исследования полиарилен-полисилоксанов с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии выявили также наличие температуры плавления силариленовых блоков. При увеличении числа силарилен-силоксановых звеньев температура плавления возрастает, уменьшение содержания силоксановых звеньев также приводит к увеличению температуры плавления силариленсилоксановых доменов [115, 118].

Понижение температур плавления силариленсилоксанового и полидиметилсилоксанового блоков по сравнению с температурой плавления соответствующих гомополимеров объясняется, вероятно, тем, что хотя строение кристаллических решеток доменов гомо- и блок-сополимеров идентичны (их рентгеновские параметры совпадают), решетки доменов блок-сополимеров более дефектны [117, 119], так как развитие кристаллизационных процессов лимитируется неполнотой сегрегационного выделения отдельных участков макромолекулы в домены.

Интересно отметить, что аморфные полиорганополисилоксаны, например поликарбонат-полисилоксаны [120], могут быть закристаллизованы при выдерживании в парах хлорированных углеводородов. Степень кристалличности, обусловленная кристаллизацией поликарбонатной составляющей блок-сополимера, уменьшается с увеличением содержания силоксанового компонента в сополимере. Максимально достигаемая степень кристалличности (до 45%) для блок-сополимеров с любым содержанием кремния тем выше, чем больше длина силоксанового фрагмента.

Для систем, содержащих высокомолекулярные полидиметилсилоксановые блоки, отмечена их кристаллизация при температуре T_g . Степень кристалличности мало зависит от длины жесткого блока и близка к степени кристалличности чистого полидиметилсилоксанового каучука [121].

Температурные переходы являются важной характеристикой блок-сополимеров, так как именно они определяют температурные интервалы переработки и эксплуатации этих материалов.

3. Деформационно-прочностные свойства

Механические характеристики эластопластов определяются свойствами непрерывной фазы и частотой физических сшивок, поэтому они зависят от тех же факторов, что и надмолекулярная структура: состава сополимера и метода получения образца.

Основной характеристикой механических свойств сополимеров является зависимость между разрушающим напряжением при растяжении и относительным удлинением при разрыве. Эта зависимость определяет модуль упругости системы, ее прочность и деформируемость.

Свойства всех полиорганополисилоксановых блок-сополимеров с увеличением содержания полидиметилсилоксановой составляющей изменяются от жестких, мало деформируемых материалов к гибким эластомерным композициям, что, на примере поликарбонатуретан-полисилоксанов, хорошо иллюстрирует рис. 5 [58].

Разные условия получения образцов и проведения испытаний не позволяют количественно оценить влияние химического строения жесткого

Таблица 4

Деформационно-прочностные свойства полиорганополисилоксановых блок-сополимеров

Органический блок	c, масс. %	σ , МПа	ε , %	E, МПа	Ссылки
Полисульфон	55	17	350	140	[11]
Полифениленоксид	49	18	450	—	[17]
Поликарбонат	51	21	150	—	[114]
Поликарбонатуретан	56	25	500	—	[58]
Полиарилат	60	15	180	—	[90]
Полисиларилен	50	13	750	10^3 — 10^4	[111,118]
Поли- α -метилстирол	52	13	370	500	[25]

Обозначения: c — содержание полидиметилсилоксанового блока; σ — разрушающее напряжение при растяжении; ε — относительное удлинение при разрыве; E — модуль упругости.

Таблица 5

Зависимость деформационно-прочностных свойств полиарилат-полисилоксана от природы растворителя и метода получения пленки [100]

Растворитель	Селективность растворителя	σ , МПа	ε , %	E, МПа
Хлороформ	общий	13,0	160	66,0
Тетрахлорэтан	полиарилат	19,0	95	100,0
Ксилол	полидиметилсилоксан	3,0	220	7,5
Хлороформ—гексан (60—40)	»	9,5	280	10,0
Хлороформ—толуол (70—30)	»	9,0	420	29,0
Хлороформ—гексан (60—40*)	»	10,5	375	—
Ксилол (из студня)	»	9,5	270	—

* Пленка из хлороформа, набухшая в смеси хлороформ — гексан и высушенная.

блока на деформационно-прочностные свойства сополимера. Однако можно отметить, что присутствие в блок-сополимере фрагмента, обладающего повышенной склонностью к кристаллизации (полифениленоксида, полисиларилена) или способностью образовывать межцепные водородные связи (поликарбонатуретана) увеличивает его деформируемость (табл. 4).

Необходимо отметить, что молекулярная масса блок-сополимеров оказывает заметное влияние на его деформационно-прочностные свойства (см. рис. 5).

Деформационно-прочностные свойства пленок на основе блок-сополимера одного состава можно варьировать в широких пределах, изменяя способ их получения. При переходе от общего к селективному растворителю пленка приближается по свойствам к тому компоненту, для которого растворитель является селективным, что связано с различным характером структурообразования в растворе, из которого получают эту пленку [115, 122, 123].

На примере полиарилат-полисилоксана показано [122], что изменение прочности больше проявляется в системах, обогащенных жестким блоком — полиарилатом, а деформируемости — полидиметилсилоксаном. Особенно сильно влияние растворителя и метода формирования пленки сказывается на системах с близким весовым соотношением компонентов.

Расширение области высокоэластичности происходит, как видно из табл. 5, при получении пленки через стадию студня по сравнению с пленкой, полученной из того же растворителя через стадию раствора, или после набухания пленки в среде, в которой она образует студень, и последующего его высушивания [100].

Отличительной особенностью почти всех полиорганополисилоксановых блок-сополимеров является их способность перерабатываться из расплава при температурах выше температур стеклования жесткого блока. Материал при термоформовании обычно ориентируется, что приводит к значительному повышению прочности [124].

4. Термическая и термоокислительная устойчивость

Для определения температурных режимов переработки полиорганополисилоксанов из расплава и оценки возможности использования этих материалов при повышенных температурах была исследована их термическая и термоокислительная деструкция [11, 27, 63, 125—127]. Прежде всего необходимо отметить, что высокая энергия и ионный характер силоксановой связи обуславливает значительную термическую стабильность полисилоксанов. Более уязвимой в этом отношении является связь Si—O—C [128]. Так как жесткие блоки исследуемых сополимеров также обладают высокой термической устойчивостью, то, как и следовало ожидать, блок-сополимеры устойчивы до высоких температур (табл. 6).

Таблица 6

Термостойкость полиорганополисилоксанов

Органический блок	Температура 10% потеря в весе, °C		Ссылки
	На воздухе	В атмосфере азота	
Полисульфон	475	510	[11]
Поликарбонат	400	450	[127]
Поликарбонатуретан	350—400	—	[58]
Полиарилен	420	480	[41]
Полисиларилен	—	427	[129]
Полиимид	—	500	[66]

Как правило, при изменении массового содержания блоков в сополимере не наблюдается значительного изменения термостабильности [127, 129]. Причина этого заключается, вероятно, в том, что стабильность макромолекулы определяется ее наименее прочными связями, которые находятся в местах контакта блоков (связи Si—C или Si—O—C). Исключение составляют полиарилен-полисилоксаны, термодеструкция которых происходит преимущественно с разрывом связей Si—O—Si, при этом термостойкость сополимера уменьшается с повышением содержания полисилоксанового блока [130], и полисульфон-полидиметилсилоксановые сополимеры, где термодеструкции подвергаются, в первую очередь, полидиметилсилоксановые блоки с образованием линейных и циклических олигодиметилсилоксанов [131].

Изменение химического строения жесткого блока (в рамках одного класса) отражается на термостойкости блок-сополимера [80, 129, 132, 133]. Блок-сополимерные поли- α -метилстирол-полисилоксаны, например, имеют лучшую термоокислительную стабильность, чем полистирол-полисилоксаны того же состава [80]. Если нагревание полистирол-полисилоксана на воздухе в течение 80 ч при 150° уменьшает его прочность в два раза, то для поли- α -метилстирол-полисилоксана этого не наблюдается.

Исследование потерь в массе во времени при 305—385° полиарилат-полисилоксанов на основе терефталатов фенолфталеина и фенолфлуорена [133] выявило повышенную термостойкость последнего, что связывают с отсутствием в нем термически неустойчивой лактоновой группировки. Как неоднократно отмечалось [29, 134], повышенной термостойкостью обладают сополимеры, не имеющие в основной цепи связей Si—O—C.

5. Гидролитическая устойчивость

Устойчивость полиорганополисилоксановых блок-сополимеров к гидролизу является одним из основных показателей сохранения свойств полимерных изделий в реальных условиях эксплуатации.

Гидролитическая устойчивость полиорганополисилоксанов ниже, чем у гомополимерного полисилоксана, причем деструкция полимера, как правило, протекает по связям между органическим и кремнийорганическим блоками или в органическом блоке.

Авторы [135] показали, что гетерогенная гидролитическая деструкция полиарилат-полисилоксана в среде аргона заметно протекает при 160°, в то время как гидролиз полидиметилсилоксана в аналогичных условиях начинается лишь при 220°. Отмечается, что гидролиз идет преимущественно по связи $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ и при увеличении ее концентрации в единице объема скорость гидролиза возрастает.

Повысить стойкость полисульфон-полисилоксанов, содержащих связи $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$, удастся введением в основную цепь макромолекулы больших гидрофобных кремнийсодержащих сегментов [136]. Вследствие этого при гидролизе связи $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ возникают стерические затруднения и понижается ее концентрация в сополимере. Гидролитическая стойкость полиорганополисилоксанов может быть повышена также введением полиэфируретановых [76] фрагментов в силоксановую цепь.

Повышение гидролитической устойчивости блок-сополимеров может быть достигнуто при замене гидролитически уязвимой связи $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ между блоками на связь $\text{Si}-\text{C}$ [58, 63, 66, 137].

Оценка гидролитической стойкости различных полисилоксанов показала [138], что замена метильных групп в полидиметилсилоксане на стерически более емкие заместители (фенильные, этильные, трифторпропильные) приводит к увеличению гидролитической стойкости гомо- и сополисилоксанов. Поэтому можно полагать, что получение блок-сополимеров на основе таких полисилоксанов позволит повысить их гидролитическую устойчивость.

6. Устойчивость полиорганополисилоксанов к УФ-излучению

В связи с возможностью использования органосилоксановых блок-сополимеров в качестве прозрачных материалов без наполнителя типа сажи исследовалась стойкость этих полимеров к ультрафиолетовому излучению.

Хорошую светостойкость показали блок-сополимеры полиорганосилоксана и полистирола [139]. Однако стойкость сополимеров, содержащих в главной цепи ароматические ядра, оказалась ограниченной [11, 140].

Исследование фотодеструкции полиарилат-полисилоксана выявило, что деструкция, в основном, имеет место в полиарилатном блоке, причем наиболее неустойчивыми структурами по отношению к УФ-излучению являются сложноэфирная связь и фталидный цикл. Силоксановый блок не поглощает УФ-излучение, но также подвергается деструкции с выделением метана, что относят за счет происходящих вторичных радикальных реакций [140]. Присутствие кислорода значительно ускоряет деструктивные процессы.

7. Газопроницаемость полиорганополисилоксанов

Как известно [141], полиорганосилоксаны отличаются высокой газопроницаемостью, что связано с большой гибкостью и подвижностью связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, а также слабым межмолекулярным взаимодействием между такими макромолекулами.

Преимуществом двухфазных полиорганополисилоксановых блок-сополимеров является то, что на их основе без химического сшивания или

использования наполнителя можно получить прочные тонкие пленки-мембраны. В этой связи наличие высокопроницаемого силоксанового блока открывает перспективы для важного использования рассматриваемых блок-сополимеров в качестве газоразделительных мембран.

Газопроницаемость таких мембран составляет до 80% газопроницаемости силоксанового каучука и увеличивается с повышением содержания полидиметилсилоксанового блока в полиарилат-полисилоксанах [63, 142], поликарбонат-полисилоксанах [114], поликарбонатуретан-полисилоксанах [58], полисульфон-полисилоксанах [143].

Исследование влияния состава поликарбонат-полисилоксана на газопроницаемость по CO_2 и O_2 , выполненное газохроматографическим методом на пленочных образцах [114], выявило S-образный характер зависимости коэффициента газопроницаемости от содержания полидиметилсилоксанового блока (рис. 6). Резкое повышение коэффициента в

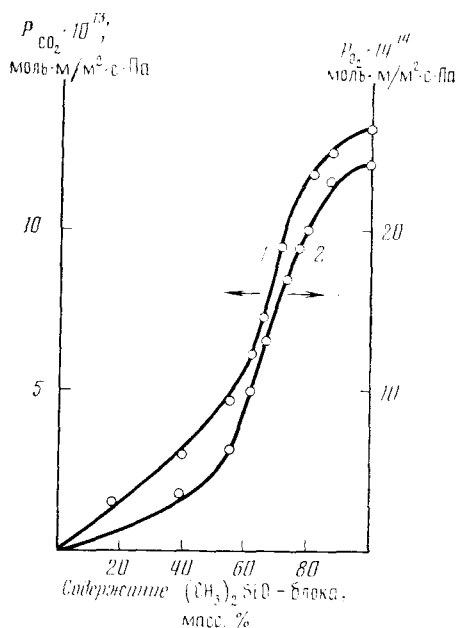


Рис. 6. Зависимость коэффициента газопроницаемости CO_2 (P_{CO_2}) (1) и O_2 (P_{O_2}) (2) от состава поликарбонат-полисилоксана при 20° [114]

области содержания полидиметилсилоксанового блока до 50—60 масс. % позволяет предположить, что при этом составе сополимера происходит инверсия фаз [114].

Селективность газоразделения (CO_2/O_2) сохраняет значение ~ 6 независимо от состава сополимера. Авторы [114] связывают это с тем, что свойства силоксановой фазы мало зависят от состава сополимера. Отмечено также, что особенностью мембран в области изученных составов является практическое отсутствие температурной зависимости проницаемости по CO_2 в интервале температур $20\text{—}90^\circ$ от соотношения длин блоков. Это объясняют взаимной компенсацией энергии активации диффузии CO_2 и теплового эффекта растворения CO_2 в блок-сополимере.

Поскольку независимо от природы жестких блоков, образующих малопроницаемую фазу, газопроницаемость определяется содержанием силоксановой компоненты, сравнение блок-сополимеров с разными органическими блоками, проведенное

в [144], показало, что они в значительной степени аналогичны по своим газоразделительным свойствам. По этой причине при выборе полимерных материалов для создания газоразделительных мембран критерием, вероятно, должны являться их физико-механические характеристики, устойчивость к деформации и технологичность получения.

Анализ литературных данных позволяет провести сравнительную оценку свойств полиорганополисилоксановых блок-сополимеров, содержащих различные жесткие сегменты (табл. 7).

Как видно из таблицы, полиорганополисилоксановые блок-сополимеры обладают комплексом полезных свойств. Выбор материала для каждой конкретной области применения определяется тем, какое свойство должно превалировать.

Следует отметить, что так как современная экономическая конъюнктура характеризуется тенденцией к дальнейшему росту цен на нефтехимическое сырье и энергозатратами на производство кремнийорганических продуктов и материалов на их основе будет одной из наиболее перспективных отраслей химической промышленности в связи с относительно невысокими расходами сырья и энергии на единицу выпускаемой продукции [145].

Таблица 7

Сравнительная характеристика свойств полиорганополисилоксановых блок-сополимеров*

Жесткий блок	Деформируемость	Верхний температурный предел работы	Термостойкость	Гидролитическая стабильность	УФ-стойкость	Формуемость	Термосвариваемость	Атмосферостойкость
Полисульфон	*	*	+	+	*	—	—	—
Полифениленоксид	+	+	—	*	*	—	—	—
Поликарбонат	*	*	*	*	*	*	+	*
Полиарилат	*	+	+	*	*	*	—	*
Полисиларилен	+	+	*	*	*	—	—	*
Полистирол	*	—	*	*	+	+	—	+
Поли- α -метилстирол	*	—	*	*	—	+	—	—
Полиуретан	+	*	*	+	—	*	—	*

Обозначения: Знак «*» — наличие данного свойства; «—» — отсутствие свойства (или сведения о нем); «+» — преимущество по данному свойству.

IV. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Полиорганополисилоксановые блок-сополимеры могут быть использованы для модификации гомополимеров, химическое строение которых аналогично структуре жесткого фрагмента. Небольшие добавки блок-сополимера ($\sim 5\%$) придают гомополимеру новые неожиданные свойства. Возможность такой модификации вытекает из двухфазной морфологии и специфических свойств полиорганосилоксанового блока.

Так, введение 5 масс. % полисульфон-полисилоксана в гомополимер полисульфона в 20 раз увеличивает его ударную вязкость, при этом повышается и сопротивление к растрескиванию [9, 126]. Такое поведение объясняется растворимостью полисульфонового фрагмента блок-сополимера в химически идентичной матрице гомополимера и выделением полисилоксановых блоков в дискретную фазу. Это приводит к эффективному диспергированию сополимера в матрице и высокой степени межфазной адгезии.

Характерно, что модификация наблюдается только при введении сополимера, обнаруживающего двухфазную морфологию [14]. Повышение деформации при разрыве смесей поликарбонат-поликарбонатсилоксануретан по сравнению с деформациями обоих компонентов смеси объясняется аналогичными причинами [146].

Другим возможным направлением модификации является уменьшение смачиваемости и коэффициента трения поверхности гомополимера за счет введения в него некоторого количества блок-сополимера [63, 147].

С помощью рентгеновской фотоэлектронной микроскопии [148, 149], электронной спектроскопии для химического анализа [150] было показано, что поверхность блок-сополимера и смеси гомополимер — блок-сополимер всегда обогащена компонентом с меньшей поверхностной энергией, т. е. полисилоксаном [151], что обеспечивает модифицирующий эффект.

Основные области применения полиорганополисилоксановых блок-сополимеров определяются способностью этих сополимеров к высокопроизводительному селективному разделению газов [152].

Пленки на основе полиарилат-полисилоксана применяют в качестве мембран для обогащения природного газа гелием [153] и выделения гелия из нефтяного газа [154], разделения газовой смеси «двуокись углерода — водород» или «кислород — азот» [63, 137, 144, 155], выделения двуокиси серы из смесей [156]. Для выделения кислорода из смеси «азот — кислород» используют поликарбонат-полисилоксан [157, 158]. Газо- и водопроницаемые покрытия получают из полистирол-полисилоксанов [159].

Переработкой полисилоксановых блок-сополимеров могут быть получены ультратонкие мембраны [160, 161], термостойкие пленки [162], пленки с тепловой усадкой для упаковки пищевых продуктов [15].

Данные материалы пригодны в качестве покрытий с улучшенными диэлектрическими свойствами [66, 163, 164], безударочных покрытий с повышенными прочностными характеристиками [165]. Эти покрытия обладают адгезией к металлическим поверхностям [166], хорошей светопогодостойкостью [139] и, в силу своей гидрофобности, предотвращают обледенение стекол [167].

Блок-сополимеры данного типа считаются хорошими стабилизаторами полимеров [168], а также входят в состав композиций с высокой ударной прочностью [169—172], термостабильностью [173], адгезионными свойствами [174], грунтовочных композиций [175].

Полиорганополисилоксановые блок-сополимеры обладают хорошей огнестойкостью [176—179], увеличивающейся с повышением содержания силоксанового блока. Это объясняют образованием в процессе горения коксов, содержащих кремний, который увеличивает устойчивость материала к окислению [180]. В зависимости от химического строения органического фрагмента огнестойкость увеличивается в ряду: поликарбонат на основе дифенилолпропана = поликарбонат на основе дифенилолфлуорена > полистирол-поли-2,6-дифенил-1,4-фениленоксид [181].

Эти материалы нашли применение в электротехнике [182] в качестве электронизоляционных материалов и в электронике [183, 184] как покрытия транзисторов, резисторов и интегральных схем. Они сохраняют работоспособность как при повышенных [185], так и при пониженных [186] температурах.

Описаны слоистые материалы, где внутренним склеивающим слоем является поликарбонат-полисилоксан [29, 187, 188], а также технические нити из полиметилстирол-полисилоксанов [189].

Перспективной областью использования полисилоксановых блок-сополимеров в настоящее время является медицина [190, 191]. Из всех синтетических полимеров в СССР наиболее распространены в медицине кремнийорганические соединения [192]. Все силоксановые эластомеры используются в виде вулканизатов, наполненных усиливающим наполнителем, и легко стерилизуются.

Однако их главным недостатком, существенно ограничивающим области применения, является невысокая механическая прочность и низкая тромборезистентность.

Характерно, что тромборезистентные свойства наполненного силиконового каучука определяются не химической природой этого каучука, а наличием на его поверхности наполнителя — диоксида кремния, полярные силанольные группы которого способны образовывать водородные связи с белками плазмы и вызвать коагуляцию крови [76, 193]. Применение полиорганополисилоксановых блок-сополимеров для медицинских целей может устранить эти недостатки. Выше было показано, что прочность их может изменяться в широких пределах и превосходить прочность силоксанового каучука в 2—3 раза.

В качестве материала, совместимого с кровью, и обладающего комплексом необходимых деформационно-прочностных характеристик, в настоящее время используют сополимер, содержащий 90 масс.% полиэфируретана и 10 масс.% полидиметилсилоксана [76, 150, 194]. Из него изготавливают вспомогательные устройства для поддержания сердечной деятельности, внутриаортальные баллоны и различные типы насосов для обеспечения циркуляции крови.

Известно применение полиорганополисилоксановых блок-сополимеров как биоматериалов [73, 77], медицинских герметиков [195], контактных оптических линз, корректирующих астигматизм [196].

Возможность получения на основе сополимерных материалов прочных селективных газопроницаемых пленок позволило использовать их в виде мембранного элемента в аппаратах «искусственное легкое» [190].

Рассмотренные в настоящем обзоре полиорганополисилоксановые блок-сополимеры представляют собой новый класс материалов с комплексом полезных прикладных свойств, обусловленных их микронеоднородностью. Детальное изучение факторов, позволяющих тонко регулировать надмолекулярную структуру этих сополимеров, будет способствовать созданию материалов с заранее заданными свойствами.

* * *

За время подготовки обзора в печати появились новые сообщения об исследованиях в области полиорганополисилоксанов.

Рассмотрен синтез линейных растворимых блок-сополимеров на основе α,ω -диэпоксиолигосилоксанов и диглицидилового эфира дифенилолпропана при 60° в диоксане в присутствии стехиометрических количеств пиперазина [197]. При взаимодействии диэпоксипроизводных олигосилоксана с α,ω -дифенололигосульфонами в концентрированных растворах при повышенных температурах получали полисульфон-полисилоксаны [198], однако молекулярные массы синтезированных блок-сополимеров оказались невысокими.

Ряд публикаций освещает вопросы синтеза и модификации полиамид-полисилоксанов [199—201], полимочевин-полисилоксанов [202, 203], полиимид-полисилоксанов [204—207] с участием α,ω -диаминосилосанов. Высокомолекулярные полиамид-полисилоксаны были также получены сополимеризацией в расплаве при 130° олигодиметилсилоксана с концевыми ангидридными группами с ϵ -капролактамом в присутствии анионного инициатора [208].

Развиваются методы синтеза полиэфир- и полиуретан-полисилоксанов с использованием органофункциональных α,ω -диокси(карбокси)олигосилоксанов [202, 203, 209, 210], α,ω -бис(хлорформилометил)олигосилоксанов [211] и реакции гидросилилирования [212, 213] при получении полисульфон-полисилоксанов.

Продолжается детальное изучение физико-химических свойств полиорганополисилоксанов. В вышедших за последнее время работах комплексом методов анализируются состав и структура блок-сополимеров [214, 215], характеристики микрогетерогенности [216—222], поверхности [223, 224], молекулярная подвижность на границе раздела фаз [225], процессы переноса газов через мембраны из таких блок-сополимеров [226, 227], их биодеструкция [228] и эксплуатационные свойства [229].

ЛИТЕРАТУРА

1. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980.
2. Валецкий П. М., Сторожук И. П. Успехи химии, 1979, т. 48, с. 75.
3. Синтез и свойства блок-сополимеров/Под ред. Керча Ю. Ю. Киев: Наук. думка, 1983.
4. McGrath J. Pure and Appl. Chem., 1983, v. 55, p. 1573.
5. Роговина Л. З., Слонимский Г. Л. Успехи химии, 1977, т. 46, с. 1871.
6. Андрианов К. А. Методы элементоорганической химии. М.: Наука, 1968.
7. Андрианов К. А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
8. Хананашвили Л. М., Андрианов К. А. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. М.: Химия, 1983.
9. Пат. ФРГ 1927787 (1970); С. А., 1970, v. 72, 79930.
10. Пат. США 3539656 (1970); РЖХим., 1971, 16С333.
11. Noshay A., Matzner M., Merriam C. J. Polym. Sci., A-1, 1971, v. 9, P. 3147.
12. Matzner M., Noshay A., Robeson L., Merriam C., Barclay R., McGrath J. Appl. Polym. Symp., 1973, № 22, P. 143.
13. Noshay A., Matzner M., Williams J. Ind. Eng. Chem., 1973, v. 12, № 4, P. 268.
14. Noshay A., Matzner M., Robeson L. J. Polym. Sci. C., 1977, V. 60, p. 87.
15. Пат. США 3668273 (1972); РЖХим., 1973, 5С465.
16. Пат. Великобритании, 1383982 (1975); Бюл. «Изобретения за рубежом», 1975, т. 19, № 16.
17. Jurianno P., Mitchell J. Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr., 1980, v. 21, № 2, p. 72.
18. McGrath J., Ward T., Dwight D., Riffle J., Davidson I. IUPAC Makro Mains: XXVI Int. Symp. Macromol. Mains, 1979, Prepr. Short Commun., v. 1, p. 405; РЖХим., 1980, 22С120.

19. Tang S., Meinecke F. Rubber Chem. and Technol., 1980, v. 53, p. 1160.
20. Riffle J. Diss. Abst. Int., B, 1981, v. 42, p. 10402.
21. Banthia A., Riffle J., Steckle W., McGrath J. Int. Conf. Struct. Prop. Relat. Rubber, 29—31 Dec., 1980, Kharagpur, S. A., p. 213; РЖХим.; 1984, 6С471.
22. Пат. ФРГ 2001945 (1970); С. А., 1970, v. 73, 121207.
23. Пат. США 3701815 (1972); С. А., 1973, v. 78, 4952.
24. Рамш А. С., Сидорович Е. А., Коршак В. В., Долгоплоск С. Б., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Марей А. И. Докл. АН СССР, 1975, т. 221, с. 361.
25. Noshay A., Matzner M. Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr., 1972, v. 13, p. 292.
26. Noshay A., Matzner M. J. Appl. Polym. Sci., 1973, v. 17, p. 619.
27. 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., Еремича Л. К. Высокомолекуляр. соединения, 1977, т. 19Б, с. 748.
28. Nagase Yu., Masubuchi Tetsuo, Ikeda Koji, Sekine Yashiro. Polymer, 1981, v. 22, p. 1607.
29. Шелудяков В. Д., Горлов Е. Г., Мхитарян С. С., Миронов В. Ф. Методы синтеза и прикладные свойства кремнийсодержащих карбонатов, М.: НИИТЭХИМ, 1976.
30. Пат. США 4126740 (1978); РЖХим., 1979, 16С435.
31. Пат. США 4328277 (1982); РЖХим., 1983, 7Т296.
32. Пат. США 3994988 (1976); РЖХим., 1977, 17С411.
33. Пат. Франции 2163700 (1973); С. А. 1974, v. 80, 60397.
34. Пат. ФРГ 2162418 (1973); С. А., 1973, v. 79, 92984.
35. Пат. ФРГ 2555746 (1977); РЖХим., 1978, 8Т183.
36. Nisnik G., Legrand D. J. Polym. Sci., C, 1977, v. 60, p. 97.
37. Пат. Японии 54-23696 (1979); РЖХим., 1980, 5С409.
38. Gallot Y., Marsiat A., Compt. rend., C, 1971, v. 272, p. 1474.
39. Пат. ФРГ 1495491 (1973); Бюл. «Изобретения за рубежом», 1973, т. 16, № 7.
40. Карпова Т. Н., Сидорович А. В., Долгоплоск С. Б., Свиридова Н. Г., Кувшинский Е. В. Высокомолекуляр. соединения, 1973, т. 15Б, с. 859.
41. Пат. США 4340711 (1982); РЖХим., 1983, 7С602.
42. Пат. США 4366323 (1982); РЖХим., 1984, 4С412.
43. Пат. США 4098742 (1978); РЖХим., 1979, 7С393.
44. Пат. ФРГ 2730744 (1979); РЖХим., 1979, 24С528.
45. Пат. Франции 2168221 (1973); С. А., 1974, v. 80, 122129.
46. А. с. СССР 975727 (1982); Б. И., 1982, № 43, с. 134.
47. Котомкин В. Я., Ясникова Т. Е., Керча Ю. Ю. В сб.: Тез. докл. V Всесоюз. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений, Тбилиси, 1980, с. 250.
48. Кузнецова В. Г., Омельченко С. И. Там же, с. 220.
49. А. с. СССР 653271 (1979); Б. И., 1979, № 11, с. 86.
50. Милешкевич В. П., Новикова Н. Ф., Карлин А. В. Высокомолекуляр. соединения, 1972, т. 14Б, с. 682.
51. Sha'abau A., McCarlney S., Patel N., Yilgor J., Riffle J., Dwight D., McGrath J. Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr., 1983, v. 24, № 2, p. 130.
52. 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. Высокомолекуляр. соединения, 1978, т. 20Б, с. 471.
53. Zdrahala R., Firer E., Fellers J. J. Polym. Sci., A, 1977, v. 15, p. 689.
54. Андрианов К. А., Хананашвили Л. М., Кестельман В. Н., Булгаков В. Я. Докл. АН СССР, 1980, т. 254, с. 134.
55. Riffle J., Banthia A., Webster D., McGrath J. Org. Coat. Plast. Chem., 1980, v. 42, p. 122.
56. А. с. СССР 604855, (1978); Б. И., 1978, № 16, с. 91.
57. А. с. СССР 1010076 (1983); Б. И., 1983, № 13, с. 160.
58. 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. Высокомолекуляр. соединения, 1984, т. 26А, с. 1369.
59. Андрианов К. А., Мисина В. П., Макарова Л. И., Райгородский И. М., Савин В. А. Высокомолекуляр. соединения, 1978, т. 20Б, с. 758.
60. Райгородский И. М., Бахаева Г. П., Макарова Л. И., Савин В. А., Андрианов К. А. Высокомолекуляр. соединения, 1975, т. 17А, с. 84.
61. Райгородский И. М., Гольдберг Э. Ш., Савин В. А., Алкаева О. Ф. Высокомолекуляр. соединения, 1978, т. 20Б, с. 621.
62. Райгородский И. М., Урман Я. Г., Гольдберг Э. Ш., Алексеева С. Г., Савин В. А., Слоним И. Я. Высокомолекуляр. соединения, 1978, т. 20А, с. 1486.
63. Бурьгин Л. К., Шелудяков В. Д., Егоршин В. И., Федотов Н. С. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1984, т. 27, № 6, с. 704.
64. Yilgor J., Lee B., Steckle W., Riffle J., Tyagi D., Wilkes G., McGrath J. Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr., 1983, v. 24, № 2, p. 35.
65. Webster D., Andolino P., Riffle J., Keohan F., McGrath J. Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr., 1983, v. 24, № 1, p. 161.
66. Kania C., Nabizadeh H., McPhillimy D., Patsiga R. J. Appl. Polym. Sci., 1982, v. 27, № 1, p. 139.
67. Пат. США 4011279 (1977); РЖХим., 1977, 24С366.
68. Yilgor J., Yilgor E., Johnson B., Eberle J., Wilkes G., McGrath J. Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr., 1983, v. 24, № 2, p. 78.

69. Пат. США 3736290 (1973); РЖХим., 1974, 10С273.
70. *Yilgor J., Wilkes G., McGrath J.* Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr., 1983, v. 24, № 2, p. 80.
71. Пат. Великобритании 1268092 (1972); Бюл. «Изобретения за рубежом», 1972, т. 16, № 7.
72. Пат. Канады 1111983 (1981); С. А., 1982, v. 96, 52922.
73. *Chaumont P., Beinert G., Herz J., Rempp P.* Polymer, 1981, v. 22, p. 663.
74. Кирилин А. Д., Шелудяков В. Д., Горлов Е. Г., Миронов В. Ф. Прикладное использование кремнийорганических уретанов. М.: НИИТЭХИМ, 1979.
75. Пат. СССР 721007 (1980); Б. И., 1980, № 9, с. 312.
76. *Yord P., Нуйлас Е.* В кн.: Металлоорганические полимеры. М.: Мир, 1981, с. 233.
77. *Riffle J., Freelin R., Banthia A., McGrath J. J.* Macromol. Sci., A, 1981, v. 15, p. 967.
78. *Kucera M., Bozek F., Majerova K.* Polymer, 1979, v. 20, p. 1013.
79. *Saam J., Ward A., Fearon F. J.* Inst. Rubber Ind., 1973, v. 7, № 2, p. 69.
80. *Saam J., Ward A., Fearon F.* Adv. Chem. Ser., 1973, v. 129, p. 239.
81. Пат. Великобритании 1345937 (1974); Бюл. «Изобретения за рубежом», 1974, т. 19, № 3.
82. *Varshney S., Bajaj P.* Polym. Charact., Spectrosc. Chromatogr. and Phys. Instrum. Meth. Symp., 1981, st. Meel. Amer. Chem. Soc., Atlanta, Ga, 29 March-3 Apr., 1981, Washington, D. C., 1983, p. 173, РЖХим., 1984, 21С161.
83. Пат. ФРГ 2816638 (1978); С. А., 1979, v. 90, 7304.
84. Пат. ФРГ 2142594 (1972); С. А., 1972, v. 77, 20367.
85. Пат. Великобритании 1375871 (1974); Бюл. «Изобретения за рубежом», 1975, т. 19, № 9.
86. Пат. Бельгии 858032 (1978); С. А., 1978, v. 89, 110779.
87. Пат. Великобритании 1589880 (1981); Бюл. «Изобретения за рубежом», 1981, т. 16, № 6.
88. А. с. СССР 654634 (1979); Б. И., 1979, № 12, с. 109.
89. Жданов А. А., Котрелев Г. В., Левин В. Ю., Тебенева Н. А., Котрелев В. Н., Мартыросов В. А., Облонкова Е. С. Высокомолекуляр. соединения, 1981, т. 23А, с. 2478.
90. *Matzner M., Noshay A., McGrath J.* Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr., 1973, v. 14, p. 68.
91. *Legrand D.* Polym. Sci. and Technol., 1973, № 1, p. 81.
92. *Legrand D. J.* Appl. Polym. Sci., 1976, v. 20, p. 1573.
93. *Maung W., Chua K., Ng T., Williams H.* Polym. Eng. and Sci., 1983, v. 23, № 8, p. 439.
94. *Lind A.* Macromolecules, 1984, v. 17, p. 300.
95. *Tung S.* Diss. Abstr. Int., B, 1981, v. 42, p. 1043.
96. *Ward T., Sheely D., McGrath J.* Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr., 1980, v. 21, № 2, p. 70.
97. *Ward T., Sheely D., McGrath J., Riffle J.* Ibid., 1981, v. 22, № 1, p. 187.
98. Генкин А. Н., Петрова Н. А., Евстигнеева Т. В. Высокомолекуляр. соединения. 1981, т. 23А, с. 329.
99. *Роговина Л. З., Валецкий П. М., Слонимский Г. Л.* Пласт. массы, 1981, № 5, с. 29.
100. *Роговина Л. З., Чалых А. Е., Валецкий П. М., Нехаенко Е. А., Генин Я. В., Захарова Н. И., Левин Е. И., Долгопоск С. Б., Виноградова С. В., Слонимский Г. Л., Коршак В. В.* Высокомолек. соединения, 1979, т. 21, с. 393.
101. *Рамш А. С., Кувишинский Е. В.* В сб.: Фазово-агрегатное состояние и свойства эластомеров. М., 1982, с. 15.
102. *Иванов П. И., Левин Е. И., Долгопоск С. Б., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Коршак В. В., Зеленев Ю. В.* Докл. АН СССР 1975, т. 221, с. 872.
103. *Saam J., Gordon D., Lindsey S.* Macromolecules, 1970, v. 3, p. 1.
104. *Pochan J., Pacansky I., Hinman D.* Polymer, 1976, v. 19, p. 431.
105. *Tyagi D., Yilgor J., Wilkes G., McGrath J.* Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1983, v. 24, № 2, p. 39.
106. *Нехаенко Е. А., Роговина Л. З., Генин Я. В., Слонимский Г. Л., Валецкий П. М., Долгопоск С. Б., Левин Е. И., Широкова Л. Б.* Высокомолекуляр. соединения, 1978, т. 20А, с. 1736.
107. *Павлова С. А., Дубровина Л. В., Белавцева Е. М., Пономарева М. А., Сенкевич С. И.* Там же, 1981, т. 23А, с. 359.
108. *Okui N., Magill J.* Polymer, 1977, v. 18, p. 845.
109. *Li H., Magill J. J.* Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1978, v. 16, p. 1059.
110. *Li H., Magill J.* Polymer, 1978, v. 19, p. 829.
111. *Li H.* Diss. Abstr. Int., B, 1978, v. 38, p. 3823.
112. *Kojima M., Magill J. J.* Appl. Phys., 1974, v. 45, p. 4159.
113. *Robeson L., Noshay A., Matzner M., Merriam C.* Angew. Makromol. Chem., 1973, v. 29/30, p. 47.
114. *Райгородский И. М., Ковалев Г. Н., Кобзева Г. Н., Макарова Л. В., Эльцефон Б. С.* Высокомолекуляр. соединения, 1984, т. 26Б, с. 25.
115. *Maung W., Chua K., Ng T.* Polym. Eng. and Sci., 1983, № 8, p. 439.
116. *Мартыросов В. А., Квачев Ю. П., Литвинов В. М., Макарова Л. И., Слонимский Г. Л., Жданов А. А., Левин В. Ю.* Высокомолекуляр. соединения, 1983, т. 25Б, с. 688.
117. *Okui N., Magill J., Gardner K. J.* Appl. Phys., 1977, v. 48, p. 4116.
118. *Kojima M., Magill J. J.* Macromol. Sci., B, 1978, v. 15, № 1, p. 63.
119. *Okui N., Magill J.* Polymer, 1977, v. 18, p. 1152.

120. Райгородский И. М., Лебедев В. П., Савин В. А., Бахаева Г. П. Высокомолекуляр. соединения, 1975, т. 17А, с. 1267.
121. Годовский Ю. К., Дубовик И. И., Пашков В. С., Валецкий П. М., Долгоплоск С. Б., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. Докл. АН СССР, 1977, т. 232, с. 105.
122. Нехаенко Е. А., Роговина Л. З., Слонимский Г. Л. Коллоид. журн., 1976, т. 38, с. 992.
123. Нехаенко Е. А., Роговина Л. З., Слонимский Г. Л., Генин Я. В. Высокомолекуляр. соединения, 1979, т. 21Б, с. 279.
124. Ward A., Kendrik T., Saam J. Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr., 1974, v. 15, № 1, p. 183.
125. Zdrahala R. Diss. Abst. Int., B., 1976, v. 36, p. 4088.
126. Noshay A., Matzner M., Barth B., Walton R. Adv. Chem. Ser., 1976, № 154, p. 302.
127. Crabbs G., Kleppick M., Magill J. J. Appl. Polym. Sci., 1982, v. 27, № 2, p. 601.
128. Воронков М. Г., Милешкевич В. П., Южелевский Ю. А. Силоксановая связь. М.: Наука, 1976.
129. Меткин И. А., Долгоплоск С. Б., Милешкевич В. П., Нельсон К. В., Никифорова Г. Н., Неманов В. И. Высокомолекуляр. соединения, 1977, т. 19Б, с. 349.
130. Funt J., Parckh R., Magill J., Shah Y. J. Polym. Sci., A, 1975, v. 13, p. 2181.
131. Трохова С. Ш., Некрасов Ю. С., Сизой В. Ф., Сторожук И. П., Коршак В. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, № 10, с. 2257.
132. Меткин И. А., Никифорова Г. Н., Долгоплоск С. Б., Милешкевич В. П. Высокомолекуляр. соединения, 1977, т. 19Б, с. 337.
133. Грязнова Г. В., Долгоплоск С. Б., Милешкевич В. П., Широкова Л. Б., Рамш А. С., Меткин И. А., Валецкий П. М. Там же, 1979, т. 21Б, с. 751.
134. Андрианов К. А., Павлова С. А., Толчинский Ю. И., Журавлева И. В., Размерова М. В., Мисина В. П., Макарова Л. И., Жданов А. А. Там же, 1979, т. 21Б, с. 540.
135. Меткин И. А., Долгоплоск С. Б., Милешкевич В. П., Пачокина Е. Ю., Нельсон К. В., Никифорова Г. Н., Неманов В. М. Там же, 1977, т. 19Б, с. 572.
136. Noshay A., Matzner M. Angew. Macromol. Chem., 1974, v. 37, p. 215.
137. А. с. СССР 1109413 (1984); Б. И., 1984, № 31, с. 69.
138. Меткин И. А., Павлова В. Б. В сб.: Тез. докл. V Всесоюз. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений, Тбилиси, 1980, с. 243.
139. Пат. США 3678125 (1972); РЖХим., 1973, 10С435.
140. Рафикова А. С., Никитин Л. Н., Саид-Галиев Э. Е. Высокомолекул. соединения, 1980, т. 22Б, с. 468.
141. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов, М.: Химия, 1974.
142. Роговина Л. З., Долгоплоск С. Б., Валецкий П. М. В сб.: Тез. докл. II Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей, Владимир, 1977, с. 226.
143. Аксенов А. И., Сторожук И. П., Валецкий П. М., Коршак В. В., Перов С. Н., Ежов В. К., Кудашев А. А. В сб.: Тез. докл. III Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей, часть II, Владимир, 1981, с. 40.
144. Ежов В. К., Поправкин Н. А., Гурешов С. В., Сулаберидзе Г. А. Там же, с. 22.
145. Василевская Г. К., Львова В. А. В сб.: Тез. докл. V Всесоюз. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений, Тбилиси, 1980, с. 396.
146. Левин В. Ю., Слонимский Г. Л., Жданов А. А., Макарова Л. И., Облонкова Е. С., Мартиросов В. А., Мисина В. П. Высокомолекуляр. соединения, 1981, т. 23Б, с. 163.
147. Dwight D., McGrath J., Beck A., Riffle J. Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr., 1979, v. 20, p. 702.
148. Gaines G. Macromolecules, 1981, v. 14, № 1, p. 208.
149. McGrath J., Dwight D., Riffle J., Davidson T., Webster D., Viswanathan R. Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr., 1979, v. 20, p. 528.
150. Sung C., Paik S., Hu C. J. Biomed. Mater. Res., 1979, v. 13, № 2, p. 161.
151. Iwaki I., Jellinek H. J. Colloid and Interface Sci., 1979, v. 69, № 1, p. 17.
152. Райгородский И. М., Савин В. А. Пласт. массы, 1976, № 1, с. 61.
153. Беляков В. К., Хорунжий Е. Е., Караченцев В. Г., Махмутов Ф. А., Смирнов С. И. В сб.: Тез. докл. III Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей, часть II, Владимир, 1981, с. 319.
154. Оленина З. К., Ершов Б. Н., Баженов Ю. М., Горобинская В. И. Труды ВНИи проектн. института по переработке газа, 1979, № 5, с. 65.
155. А. с. СССР 1110789 (1984); Б. И., 1984, № 32, с. 75.
156. Боговцева Л. П., Попков Ю. М., Шифрина Р. Р., Левин Е. И., Сторожук И. П., Валецкий П. М., Тимашев С. Ф. В сб.: Тез. докл. III Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей, Владимир, часть I, 1981, с. 91.
157. Пат. США 4192842 (1980); РЖХим., 1981, 1Т285.
158. Пат. США 4374891 (1983); РЖХим., 1983, 20Т273.
159. Currin C., Ward A. Proc. Annu. Meet.-Amer. Sect. Int. Sol. Energy Soc., 1977; С. А., 1978, v. 88, 158208.
160. Пат. США 4139668 (1979); РЖХим., 1979, 21Т420.
161. Пат. США 4155793 (1979); РЖХим., 1980, 5Т305.
162. Пат. Франции 2238731 (1975); С. А., 1975, v. 83, 11753.
163. Пат. США 4117027 (1978); С. А., 1979, v. 90, 72865.
164. А. с. СССР 748516 (1980); Б. И., 1980, № 26, с. 265.
165. Пат. ФРГ 2917858 (1980); С. А., 1981, v. 94, 31653.
166. А. с. СССР 516713 (1976); Б. И., 1976, № 21, с. 93.

167. Jellinek H., Kacbi H., Kittaka S., Lee M., Yokota R. Colloid and Polym. Sci., 1978, v. 256, № 6, p. 544.
168. Jansen I. Plant und Kautschuk, 1984, № 12, p. 441.
169. Пат. США 4387193 (1983); РЖХим., 1984, 1С477.
170. Пат. США 4224215 (1980); РЖХим., 1981, 9Т120.
171. Пат. США 4161498 (1979); РЖХим., 1980, 3Т154.
172. Пат. США 4157997 (1979); РЖХим., 1980, 1Т169.
173. Пат. ФРГ 2921375 (1980); РЖХим., 1981, 20С372.
174. А. с. СССР 729230 (1980); Б. И., 1980, № 15, с. 103.
175. Пат. Японии 53-2335 (1978); РЖХим., 1979, 7Т805.
176. Kambour R., Ligon W., Russel R. J. Polym. Sci., A, 1978, v. 16, p. 327.
177. Kambour R., Klopfer H., Orlando C., Smith S. Gov. Rep. Announce Index, 1979, v. 79, № 20, p. 124.
178. Пат. США 4155898 (1979); РЖХим., 1980, 1Т167.
179. Factor A., Sunnes K., Colley A. J. Fire and Flamabil., 1981, v. 12, № 2, p. 101.
180. Kambour R. J. Appl. Polym. Sci., 1981, v. 26, p. 861.
181. Kambour R., Klopfer H., Smith S. J. Appl. Polym. Sci., 1981, v. 26, p. 847.
182. Кругликов А. М., Румянцев Д. Д., Еханина И. И., Фролов В. Г. В сб.: Тез. докл. V Всесоюз. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений, Тбилиси, 1980, с. 330.
183. Пат. ФРГ 2739847 (1978); С. А., 1978, 88, 181324.
184. Пат. Франции 2335044 (1977); С. А., 1978, 89, 112696.
185. Livingston M., Dvornic P., Lenz R. J. Appl. Polym. Sci., 1982, v. 27, p. 3239.
186. Григорян Г. В., Рамш А. С., Сидорович Е. А. В сб.: Поликонденсационные процессы и полимеры, Нальчик, 1983, с. 94.
187. Пат. США 4126730 (1978); РЖХим., 1979, 16Т263.
188. Пат. США 4204026 (1980); РЖХим., 1981, 8Т267.
189. Blyer L., Gieniewsky C. Soc. Plast. Eng. Tech. Pap., 1978, № 24, p. 351.
190. Сэноо Манабу. Полимеры медицинского назначения. М.: Медицина, 1981.
191. Райгородский И. М., Гольдберг Э. Ш. Блок-сополимеры на основе олигосилоксанов и области их медицинского применения. М.: ЦБНТИ Медпром, 1984.
192. Южелевский Ю. А., Соколов С. В. В сб.: Полимеры медицинского назначения. Тез. докл. V Всесоюз. симп. Рига, 1981, с. 3.
193. Норио Танака. Коге дзайре, 1979, 28, № 7, p. 48.
194. Konodo Koichi. Kobunshi High Polym., Jap., 1975, v. 24, № 9, p. 593.
195. Пат. США 4123409 (1978); РЖХим., 1979, 12Т418.
196. Пат. Франции 2185653 (1974); С. А., 1974, v. 81, 50730.
197. Riffle J., Yilgor I., Tran C., Wilkes G., McGrath J., Banthia A. Epoxy Resin Chem. 2. Symp. 183rd Meet. Amer. Chem. Soc., Las Vegas, Nev., March 28 — Apr. 2, 1982. Washington, D. C., 1983, p. 21.
198. Gagnebien D., Madec P., Marechal E. Eur. Polym. J., 1985, v. 21, p. 289.
199. Пат. США 4604442 (1986); РЖХим., 1987, 7С697.
200. Тугуши Ц. А., Джаниашвили Л. К., Ахобадзе Д. Ш., Хананашвили Л. М. Сообщ. АН ГССР, 1986, т. 123, № 3, с. 545.
201. Пат. США 4539379 (1985); РЖХим., 1986, 9С567.
202. Пат. Великобритании 2147305 (1985).
203. Пат. Японии 60-55021 (1985); РЖХим., 1986, 8С588.
204. Summers J., Arnold C., Bott R., Taylon L., Ward T., McGrath J. Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr., 1986, v. 27, p. 403.
205. Пат. США 4558110 (1985); РЖХим., 1986, 15С521.
206. Пат. Японии 60-71637 (1985).
207. Пат. США 4609569 (1986); РЖХим., 1987, 8С622.
208. Policastro P., Hernandez P. Polym. Bull., 1986, v. 16, № 1, p. 43.
209. Пат. ФРГ 344911 (1985); РЖХим., 1986, 11С534.
210. Кутепов Д. Ф., Коригодский А. Р., Ковылина Н. Н., Бессонова Н. П., Годовский Ю. К., Тарасов А. В., Карачевцев В. Г. Высокомолекуляр. соединения, 1986, т. 28Б, с. 744.
211. Шелудяков В. Д., Бурыгин Л. К., Волкова Р. В., Скороходов И. И., Рясин Г. В. Химия элементоорганич. соедин. М., 1985, с. 146.
212. Gagnebien D., Madec P., Marechal E. Eur. Polym. J., 1985, v. 21, p. 301.
213. Wu J., Auman B., Schneider H., Cantow H., Percec V. Makromolek. Chem. Rapid Commun., 1986, v. 7, № 5, p. 303.
214. Котов Ю. И., Шелонина И. М., Жданова В. В., Америк В. В. Высокомолекуляр. соединения, 1985, т. 27А, с. 2620.
215. Jelinski L. Dev. Block Copolym., v. 2, L.— N. Y., 1985, p. 1.
216. Yilgor I., Hoover E., McGrath J. Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr., 1985, v. 26, p. 3.
217. Возняковский А. П., Генкин А. Н., Плющ А. В., Петрова Н. А. Высокомолекуляр. соединения, 1986, т. 28А, с. 2621.
218. Каган Г. И., Васильев Б. В., Якусева Н. Н., Беякова М. В. В сб.: Мембраны и мембранная технология. М.: 1985, с. 56.
219. Облонкова Е. С., Левин В. Ю., Жданов А. А., Слонимский Г. Л., Макарова Л. И. Высокомолекуляр. соединения, 1985, т. 27А, с. 1886.
220. Рамш А. С., Сидорович Е. А., Лобанова О. А., Милешкевич В. П. В сб.: Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик, 1985, с. 95.

- 221. Возняковский А. П., Генкин А. Н. Высокомолекуляр. соединения, 1986, т. 28А, с. 941.
- 222. Magill J. Makromol. Chem., 1986, v. 187, № 2, p. 455.
- 223. Granick S., Herz J. Macromolecules, 1985, v. 18, p. 460.
- 224. Schmitt R., Gardella J., Magill J., Salvati L., Chin R. Ibid, p. 2675.
- 225. Ivanov P., Tregub A., Isaev G., Zelenev J. Plaste und Kautsch., 1986, v. 33, № 2, p. 58.
- 226. 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.
- 227. Крыкин М. А., Волков В. И., Сторожук И. П., Тимашев С. Ф., Сахаров С. Э., Панов В. А., Шапиро А. Б., Бурьгин Л. К., Валецкий П. М., Шелудяков В. Д. Там же, 1986, т. 5, № 7, с. 989.
- 228. Lemm W. Polyurethanes Biomed. Eng. Proc. Int. Collog., Fellbach near Stuttgart, Jan. 27—29, 1983. Amsterdam e. a., 1984, p. 103.
- 229. Fedors R., Chung S., Landel R. Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr., 1986, v. 27, p. 443.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
медицинских полимеров, Москва