

УДК 541.64:543.422.23

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА СМЕШАННЫХ ПОЛИКАРБОНАТОВ
МЕТОДОМ ЯМР ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

*О. В. Смирнова, В. В. Коршак, И. Я. Слоним,
Я. Г. Урман, С. Г. Алексеева, В. А. Байрамов,
В. М. Гладышев*

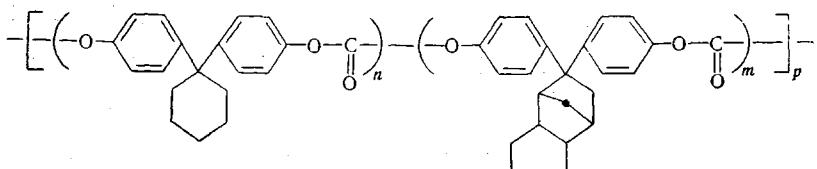
Поликонденсацией на границе раздела фаз бисфенолов и их смесей 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана (ДОФП), 1,1-ди-(4-оксифенил)циклогексана (ДФЦ), 5,5-ди-(4-оксифенил)-4,7-метаногексагидроиндана (ДФГМИ), ди-(4-оксиванилиден)ацетона (ДВА), ди-(4-оксиванилиден)циклогексанона (ДВЦГН) с фосгеном и его смесями с дихлорангидридом азидоизофталевой кислоты (ДХАИК) синтезированы смешанные сopolикарбонаты, состав которых определяли методом ЯМР высокого разрешения. Показано, что сopolикарбонаты на основе ДВЦГН и ДОФП обогащены звенями ДОФП, а сopolикарбонат на основе ДВА и ДОФП звенями ДВА. Для сополимеров на основе фосгена, ДХАИК и ДОФП найдено, что распределение звеньев с остатками фосгена и ДХАИК отвечает соотношению дихлорангидридов в исходной смеси.

Для получения поликарбонатов, обладающих повышенной стойкостью в щелочных средах, светочувствительностью, высокой теплостойкостью и другими свойствами, в данной работе был синтезирован ряд сополимеров на основе бисфенолов: 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана (ДОФП); 1,1-ди-(4-оксифенил)циклогексана (ДФЦ); 5,5-ди-(4-оксифенил)-4,7-метаногексагидроиндана (ДФГМИ); ди-(4-оксиванилиден)ацетона (ДВА) и ди-(4-оксиванилиден)циклогексанона (ДВЦГН). Для синтеза сополимеров использовали хлорангидрид угольной кислоты (фосген) и дихлорангидрид азидоизофталевой кислоты (ДХАИК).

Изучение зависимости состава сополимера от соотношения исходных компонентов, участвующих в реакции роста макроподцепей, позволяет определить относительную реакционную способность мономеров, а также исследовать изменение физико-химических свойств сополимеров в зависимости от их состава. Для изучения состава сopolикарбонатов, синтезированных реакцией поликонденсации на границе раздела фаз, был использован метод ЯМР высокого разрешения.

Синтез и очистку исходных бисфенолов проводили по методикам [1–3]. Сopolикарбонаты получали поликонденсацией на поверхности раздела фаз, используя два бисфенола при различном их мольном соотношении в метиленхлориде; катализатор – триэтиламин. Суммарная концентрация щелочи составляла 180–200 мол.%; суммарная концентрация фосгена 130–150 мол.%. Реакцию проводили при комнатной температуре в течение 60 мин. и интенсивном перемешивании (3000 об/мин). По окончании реакции отделяли органический слой, продукт тщательно отмывали, метиленхлорид отгоняли с водяным паром. После сушки полимеры переосаждали из метиленхлорида смесь гептан – ацетон (2 : 1). Полученные сopolимеры идентифицировали ИК-спектроскопией; турбидиметрическое титрование показало, что полученные продукты представляют собой сopolимеры; спектры ЯМР 10%-ных растворов полимеров в метиленхлориде снимали при 50° и частоте 60 МГц на спектрометре С-60-HL («Джеол»). В качестве внутреннего стандарта применяли гексаметилдисилоксан (ГМДС); положение линий в спектрах выражали по б-шкале в миллионных долях от тетраметилсилина; площади сигналов определяли электронным интегратором.

Известно, что состав сополимера определяется реакционной способностью исходных компонентов, участвующих в реакции роста макроцепей, и сополимер будет обогащен тем компонентом, который легче присоединяется к растущей макромолекуле. На рис. 1, а представлен спектр ЯМР сополикарбоната на основе ДФЦ с ДФГМИ эквимольного соотношения в исходной смеси и фосгена; структурная формула сополимера может быть представлена



Для идентификации сигналов спектра сополимера были сняты спектры соответствующих гомополимеров на основе ДФЦ и ДФГМИ (рис. 1, б, в): метиленовые протоны Н (3)–(5) ДФЦ дают сигнал в области 1,5 м.д., а протоны Н (2), (6) – в области 2,22 м.д., метиленхлорид дает интенсивный синглет при 5,21 м.д. и два сателита ^{13}C – при 3,75 и 6,67 м.д.;

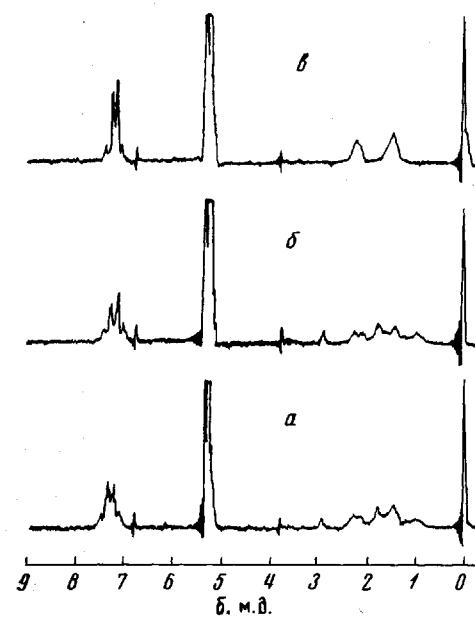


Рис. 1. Спектры ЯМР сополикарбоната на основе эквимольной смеси ДФЦ + ДФГМ + фосген (а), гомополикарбонатов на основе ДФГМИ + фосген (б) и ДФЦ + фосген (в)

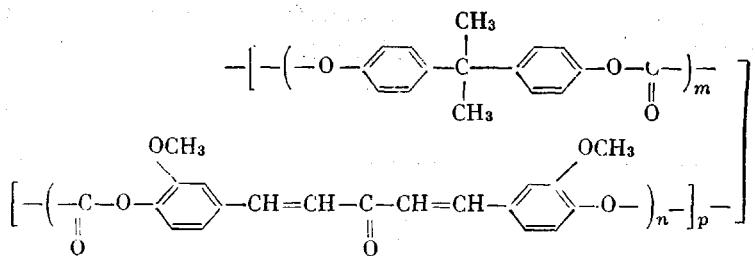
мультиплетный сигнал ароматических протонов (система АВ с $J=9$ Гц) наблюдается при 7,05–7,4 м.д. Такой же вид имеют сигналы ароматических протонов в спектре поликарбоната на основе ДФГМИ (рис. 1, в). Однако вследствие неэквивалентности протонов [Н (2), (6) и Н (2'), (6')] наблюдается дополнительное расщепление сигналов. Сигналы протонов остатка гексагидроиндана лежат в довольно широкой области спектра 1,0–3,0 м.д., причем сигнал одного из протонов сдвинут в область слабого поля (2,92 м.д.) и, как видно из сравнения спектров гомополимеров, не перекрывается сигналами протонов остатка циклогексана. Это дает возможность определить состав сополимера из соотношения площадей сигналов

$$m/n = \frac{10S_2}{S_1 - 13S_2}, \quad (1)$$

где m , n – мольные доли звеньев ДФГМИ и ДФЦ в молекуле сополимера; S_1 – площадь сигналов в области 1,0–2,5 м.д., S_2 – площадь сигнала при 2,92 м.д.

Определенные таким образом составы сополикарбонатов на основе ДФГМИ и ДФЦ с учетом соотношения бисфенолов в исходной смеси представлены в таблице (для упрощения на рис. 1, а представлен спектр ЯМР только для эквимольного соотношения).

Для синтеза сополимеров на основе смеси ДОФП и ДВА (5:1) и фосгена состав сополикарбоната структурной формулы



определяли по отношению площадей сигналов ДОПФ S_1 и метоксильных протонов ДВА S_2 (рис. 2, а) по формуле

$$m/n = S_1/S_2 \quad (2)$$

Для исследуемого сополимера соотношение $m:n=2,5:1$.

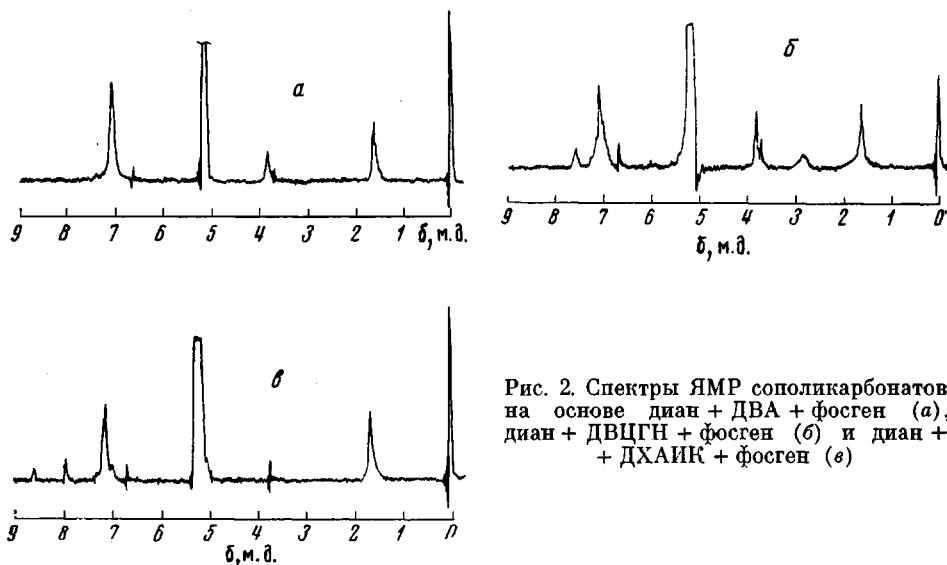
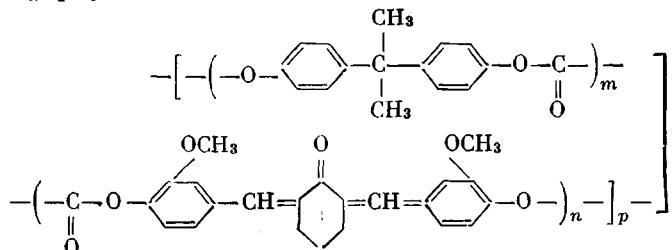


Рис. 2. Спектры ЯМР сополикарбонатов на основе диан + ДВА + фосгена (а), диан + ДВЦГН + фосгена (б) и диан + ДХАИК + фосгена (в)

Спектры сополикарбоната на основе ДОФП и ДВЦГН (1:1) и фосгена структурной формулы



представлены на рис. 2, б. Расчетная формула для определения состава сополимера

$$m/n = (S_1 - S_2/2)/S_3, \quad (3)$$

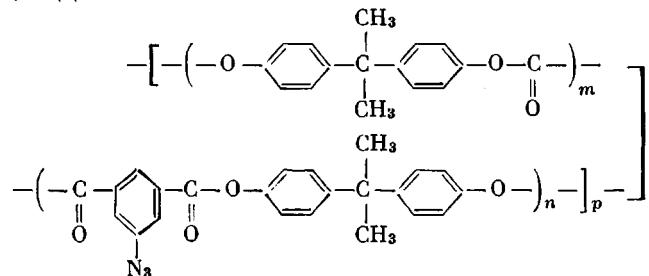
где m, n — мольные доли звеньев ДОФП и ДВЦГН в молекуле сополимера; S_1 — площадь сигнала при 1,65 м.д.; S_2 — площадь сигнала протонов ДВЦГН 2,85 м.д.; S_3 — площадь сигнала метоксильных протонов ДВЦГН при 3,8 м.д. Рассчитанный по формуле (3) состав сополимера отвечал соотношению мономеров $m:n=1,54:1$.

Зависимость состава смешанных сополикарбонатов на основе 1,1-ди-(4-оксифенил)-циклогексана (*n*) и 5,5-ди-(4-оксифенил)-4,7-метаногексагидроцидана (*m*) от состава исходной смеси

<i>n</i> ₀	<i>m</i> ₀	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>a</i> ₁ = <i>m</i> ₀ / <i>n</i> ₀	<i>a</i> ₂ = <i>m</i> / <i>n</i>	<i>r</i> = <i>a</i> ₂ / <i>a</i> ₁
0,90	0,10	0,758	0,242	0,11	0,32	2,90
0,75	0,25	0,656	0,344	0,33	0,53	1,60
0,50	0,50	0,565	0,435	1,00	0,77	0,77
0,25	0,75	0,270	0,730	3,00	2,70	0,90
0,10	0,90	0,170	0,830	9,00	4,90	0,54

$$r_{\text{cp}} = 1,34$$

На рис. 2, в приведен спектр сополикарбоната на основе фосгена ДХАИК (1:1) и ДОФП



Расчетная формула для определения состава сополимера

$$m/n = S_1/2S_2 - 1, \quad (4)$$

где *m*, *n* — мольные доли звеньев с остатками фосгена и ДХАИК соответственно; *S*₁ — площадь сигнала метильных протонов ДОФП при 1,65 м.д.; *S*₂ — площадь сигнала протонов остатка ДХАИК при 7,95 и 8,6 м.д. По формуле (4) *m*:*n*=1:1.

Таким образом, в сополикарбонате на основе ДОФП и ДВА (5:1), мольные доли звеньев ДОФП и ДВА распределяются в соотношении 2,5:1, т. е. сополимер обогащен звеньями ДВА, так как реакционная способность ДВА в реакции поликонденсации значительно больше, чем реакционная способность ДОФП.

При получении смешанного поликарбоната на основе ДОФП и ДВЦГН (1:1) сополимеры обогащены звеньями ДОФП, что указывает на большую реакционную способность молекул последнего по отношению к молекулам ДВЦГН.

В случае синтеза сополикарбоната на основе фосгена, ДХАИК и ДОФП найдено, что соотношение звеньев с остатками фосгена и ДХАИК отвечает исходному.

У смешанных поликарбонатов на основе ДФЦ и ДФГМИ (таблица) зависимость состава сополимера от состава исходной смеси бисфенолов имеет точку перегиба при содержании ДФГМИ в исходной смеси бисфенолов в пределах 50 мол. %. До этой области в сополимерах остатков ДФГМИ содержится больше, чем в исходной смеси. По достижении эквивалентного содержания остатков ДФГМИ в сополимере наступает незначительное отклонение в сторону меньших значений содержания остатков данного бисфенола от линии азеотропа. Такое положение позволяет сделать вывод о близости констант скоростей поликонденсации карбовых бисфенолов ДФГМИ и ДФЦ при условии протекания реакции в кинетической области. Об этом свидетельствует также и средняя константа сополиконденсации, равная 1,34.

Найдено, что с увеличением содержания остатков звеньев ДФГМИ в сополимере увеличиваются как температурные, так и прочностные характеристики синтезированных поликарбонатов. Необходимо также отметить высокую устойчивость этого сополимера в щелочных средах по сравнению с поликарбонатом на основе ДОФП.

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию:
4 VI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. *B. Джексон, И. Колдуэлл*, Химия и технол. полимеров, 7, 141, 1964.
 2. *T. Bruson*, J. Amer. Chem. Soc., 67, 726, 1945.
 3. *D. Vorlander, O. Koch*, Ber., 62, 540, 1929.
-