

УДК 541.64:543.422.23

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ СОПОЛИМЕРНЫХ
СИЛОКСАНУРЕТАНОВ И НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ
НЕРАВНОВЕСНОЙ ГЕТЕРОФАЗНОЙ СОПОЛИКОНДЕНСАЦИИ
МЕТОДОМ ПМР-СПЕКТРОСКОПИИ**

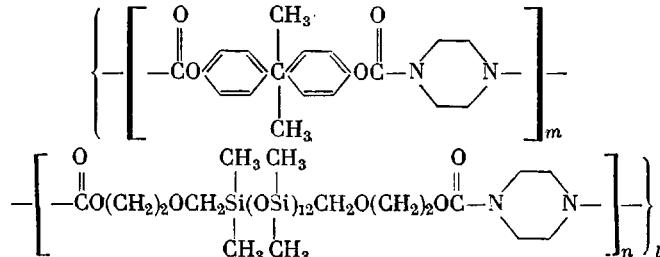
*Райгородский И. М., Урман Я. Г., Гольдберг Э. Ш.,
Алексеева С. Г., Савин В. А., Слоним И. Я.*

Методом ПМР-спектроскопии исследованы состав и строение сополимерных силоксануретанов, полученных неравновесной низкотемпературной поликонденсацией. Показано, что в условиях одностадийной неравновесной гетерофазной сополиконденсации независимо от метода проведения реакции и скорости дозировки интермономера образуются сополимеры блочного строения.

В последнее время для количественной характеристики распределения мономерных звеньев в макромолекулах и связи его со свойствами сополимеров, полученных в результате равновесной [1, 2] и неравновесной поликонденсации в растворе [3—5], был успешно применен метод ЯМР-спектроскопии. Привлечение данных ЯМР-спектроскопии способствовало созданию количественной теории для неравновесной сополиконденсации в гомогенных системах [6]. Для совместной гетерофазной поликонденсации объяснение количественных закономерностей затруднено большим влиянием на процесс диффузионных и адсорбционных факторов [7]. Имеется лишь несколько работ по определению строения сополимеров, получаемых таким способом [8, 9].

В данной работе была сделана попытка установить с помощью ПМР-спектроскопии зависимость строения и состава сополимеров от условий их синтеза в гетерофазных системах с целью выяснения некоторых закономерностей этого процесса.

Объектами исследования были сополимерные силоксануретаны (ССУ) общей формулы



ССУ получали сополиконденсацией в растворе в хлороформе, тетрагидрофуране (ТГФ), межфазной сополиконденсацией (система хлороформ — вода) и эмульсионной сополиконденсацией (система ТГФ — вода). В качестве акцептора HCl использовали Na_2CO_3 , триэтиламин (ТЭА). Объем фаз для гетерогенных систем 1 : 1. Интермономером являлся пиперазин (ПП), сомономерами — бисхлорформнаты силоксана (БХФС) и диана (БХФД).

Спектры ПМР 10–15%-ных растворов исследуемых образцов ССУ в хлороформе снимали на спектрометре C-60HL (60 MHz) при 70° . Для отнесения сигналов в спектрах ПМР были приготовлены гомополимеры БХФД — ПП и БХФС — ПП, изучены исходные БХФД, БХФС и модельные силоксандиолы. Площади сигналов определяли с помощью электронного интегратора, а также взвешиванием, точность определения 3–5%.

Спектры ПМР силоксануретанов. Для характеристики распределения звеньев в сополимерах был предложен [1] «коэффициент перегулярности» B :

$$B = P_{12} + P_{21},$$

где P_{12} — вероятность того, что в цепи за звеном первого сомономера следует звено второго сомономера и P_{21} — вероятность того, что за звеном второго сомономера следует звено первого. Область значений $0 < B < 1$

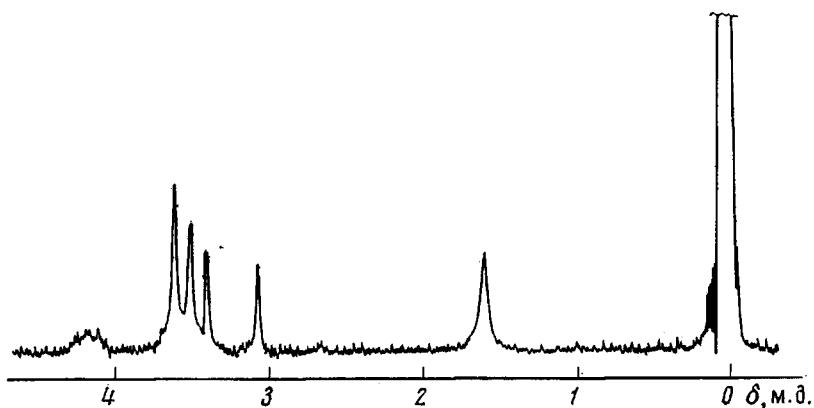


Рис. 1. Спектр ПМР сополимера БХФД–ПП–БХФС

относится к блок-сополимерам, а $1 < B < 2$ — к чередующимся сополимерам. Для смеси гомополимеров $B=0$. Коэффициент B может быть определен из средних длин блоков \bar{l}_1 и \bar{l}_2 ($B=1/\bar{l}_1+1/\bar{l}_2$), а средняя длина блоков — из спектров ПМР.

Исследуемые сополимеры ССУ удовлетворяют условиям, выполнение которых необходимо для того, чтобы по спектру ПМР можно было определить строение цепи сополимера [10]: протоны интермономера ПП в гомополимерах эквивалентны и дают в спектрах синглетные сигналы при $\sim 3,6$ м.д. (гомополимер БХФД — ПП) и $\sim 3,4$ м.д. (гомополимер БХФС — ПП).

Типичный спектр ПМР сополимера БХФД — ПП — БХФС показан на рис. 1. Отнесение сигналов было выполнено путем сравнения спектров сополимеров различных составов, гомополимеров, исходных и модельных соединений. Спектр содержит следующие сигналы протонов: CH_3 -групп при $\sim 0,1$ м.д.; CH_3 -групп остатков БХФД при $\sim 1,6$ м.д.; CH_2 -групп при $\sim 3,1$ м.д.; метиленовых протонов ПП, состоящий из трех пиков, отвечающих гомотриадам БХФД — ПП — БХФД (при $\sim 3,6$ м.д.) и БХФС — ПП — БХФС (при $\sim 3,4$ м.д.) и гетеротриаде БХФД — ПП — БХФС (при $\sim 3,5$ м.д.); $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ -групп остатков БХФС при $\sim 4,2$ м.д. Сигнал протонов $\text{CH}_2-\text{O}-$ -групп остатков БХФС находится в основании сигналов ПП; сигнал ароматических протонов остатков БХФД и частично накладывающийся на него сигнал растворителя на рис. 1 не показаны.

Следует иметь в виду, что вклад сигналов $\text{CH}_2-\text{O}-$ -групп остатков БХФС в основание сигнала ПП для сополимеров, обогащенных силокса-

новыми звеньями, может привести к ошибкам в определении \bar{l} и B . Чтобы уменьшить эту ошибку, мы работали с сополимерами, в которых преобладают диановые звенья. Приближенная оценка этой ошибки была проведена для наименее благоприятного случая (наибольшее содержание силоксановых звеньев). При оценке принимали, что фрагмент $-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ дает спектр типа АА'ВВ', и использовали следующие факты: а) сигнал $\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})$ -группы при $\sim 4,2$ м.д. не перекрывается с другими сигналами; б) спектр системы АА'ВВ' симметричен относительно своего центра; в) положение сигнала CH_2-O -группы можно определить по спектру гомополимера БХФС – ПП. При этих предположениях

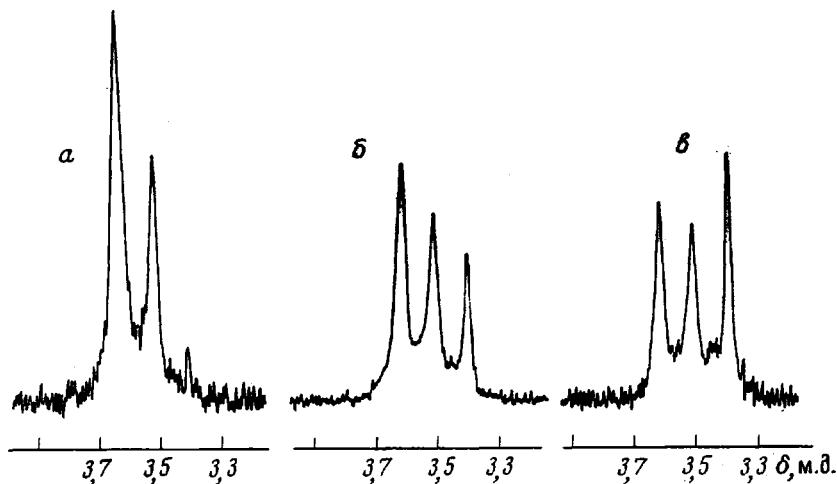


Рис. 2. Сигналы CH_2 -протонов ПП в спектрах ПМР сopolимеров БХФД–ПП–БХФС, полученных сополиконденсацией в растворе (а), межфазной (б), эмульсионной сополиконденсацией (в)

производили «построение» сигнала CH_2-O -группы и вычитали его из сигнала протонов CH_2 -групп ПП. Разница между величинами B , определенными с учетом указанных фактов и без учета последних, не превышает 0,05.

Соотношение площадей сигналов CH_2 -групп остатков БХФД и CH_2-Si -групп дает состав сopolимера. По трем пикам CH_2 -протонов интермономера ПП можно определить состав сopolимера, средние длины блоков сомономеров \bar{l} и коэффициент нерегулярности B , т. е. получить достаточно полную характеристику распределения звеньев сомономеров в цепи сopolимера БХФД – ПП – БХФС. Ошибка в расчете коэффициента B , обусловленная ошибками в определении площадей пиков в сигнале остатка ПП, составляет $\sim 0,1$.

Влияние условий синтеза на строение силоксануретанов, получаемых одностадийной неравновесной поликонденсацией. Как видно из рис. 2, соотношение площадей трех пиков интермономера ПП и следовательно, характер чередования звеньев сомономеров в ССУ существенно зависят от условий проведения сополиконденсации. Результаты обсчета ПМР-спектров ССУ представлены в таблице.

Данные таблицы показывают, что при проведении реакции в растворе (опыты 1 и 2) и одностадийной загрузке сомономеров БХФД и БХФС сopolимер характеризуется статистическим распределением звеньев ($B \approx 1$), причем природа растворителя (его полярность) на величину B существенно не влияет. Это согласуется с полученными ранее результатами [5] для сополиэфиров, синтезированных низкотемпературной поликонденсацией в растворе.

Для ССУ, полученных одностадийной сополиконденсацией в гетерофазной системе хлороформ — вода, независимо от соотношения исходных сомономеров (опыты 3 и 6) и природы акцептора (опыт 10) коэффициент $B=0,77-0,78$, что указывает на их блочное строение. Следует отметить, что если быстро добавить водный раствор интермономера ПП и соды к раствору сомономеров (БХФД+БХФС) в хлороформе, то и здесь мы имеем блочное распределение звеньев в ССУ (опыт 4, $B=0,77$). Аналогичный

Влияние условий проведения процесса на строение ССУ по данным ПМР

Опыт, №	Система	Ак-цептор (моли)	Соотношение БХФД:БХФС мол. доли		Длины блоков		Доли триад			B
			в исходной смеси	в ССУ	БХФД \bar{l}_1	БХФС \bar{l}_2	I	II	III	
1	Раствор в CHCl_3	ТЭА (2,5)	0,70 : 0,30	0,78 : 0,22	4,7	1,3	0,64	0,33	0,03	0,98
2	Раствор в ТГФ	То же	0,70 : 0,30	0,80 : 0,20	4,9	1,4	0,62	0,31	0,07	0,90
3	($\text{CHCl}_3-\text{H}_2\text{O}$)	Сода (3)	0,50 : 0,50	0,65 : 0,35	3,6	2,0	0,46	0,36	0,18	0,77
4	То же	То же	0,50 : 0,50	0,66 : 0,34	3,7	2,0	0,47	0,35	0,18	0,77
5	"	"	0,50 : 0,50	0,62 : 0,38	4,0	2,4	0,47	0,31	0,22	0,66
6	"	"	0,70 : 0,30	0,74 : 0,26	5,0	1,7	0,62	0,28	0,10	0,79
7	"	"	0,70 : 0,30	0,77 : 0,23	5,9	1,8	0,65	0,24	0,11	0,72
8	"	"	0,70 : 0,30	0,65 : 0,35	3,4	3,0	0,38	0,31	0,31	0,63
9	"	"	0,70 : 0,30	0,50 : 0,50	3,4	3,3	0,36	0,30	0,34	0,59
10	"	ТЭА (2,5)	0,50 : 0,50	0,67 : 0,33	3,9	1,9	0,48	0,36	0,16	0,78
11	ТГФ- H_2O	Сода (3)	0,50 : 0,50	0,55 : 0,45	3,5	2,9	0,39	0,31	0,30	0,63

Примечание. I — БХФД — III — БХФС, II — (БХФД — III — БХФС)+(БХФС — III — БХФД); III — БХФС — III — БХФД.

Опыты 1—2 — раствор сомономеров БХФД+БХФС в хлороформе или ТГФ прибавляли в течение 15 мин. к раствору III в хлороформе или ТГФ соответственно с 2,5 моли ТЭА.

Опыты 3, 6—11 — раствор сомономеров БХФД+БХФС в хлороформе или ТГФ прибавляли сразу к раствору ПП в воде с 3 молями соды или 2,5 молями ТЭА.

Опыт 4 — раствор ПП в воде с 3 молями соды прибавляли сразу к раствору сомономеров БХФД+БХФС в хлороформе.

Опыт 5 — раствор ПП в воде с 3 молями соды прибавляли в течение 15 мин. к раствору сомономеров БХФД+БХФС в хлороформе.

В опытах 1—6, 10, 11 БХФС содержит 12 SiO -звеньев в цепи, в опыте 7—17, в 8—35, в 9—50.

способ проведения реакции в растворе для сополиэфиров приводит к статистическому распределению звеньев в цепи [5]. При медленном добавлении раствора интермономера и соды к раствору сомономеров также образуются блок-сополимеры (опыт 5).

Характер распределения звеньев в ССУ, полученных одностадийной сополиконденсацией в межфазной системе, изменяется в сторону более блочного при увеличении длины силоксанового фрагмента в БХФС (опыты 6—9).

Если учесть, что в одностадийных гомогенных неравновесных процессах (вне зависимости от различия в реакционной способности сомономеров) сополимеры блочного строения образуются лишь в случаях медленной дозировки интермономера в зону реакции [6], то полученные нами результаты объясняются, вероятно, условиями, созданными для интермономера гетерофазностью системы. Можно полагать, что для рассмотренного межфазного процесса фактором, определяющим медленную подачу интермономера ПП в зону реакции, является его диффузия. Предположение о влиянии диффузионных факторов в межфазных системах на микроструктуру сополимеров было высказано в теоретической работе [11]. Способ и скорость введения интермономера в случае гетерогенной одностадийной сополиконденсации не являются решающими.

Увеличение блочности ССУ с увеличением длины БХФС можно, вероятно, объяснить не только различием в их реакционной способности, но и меньшей их подвижностью и как следствие этого, меньшей скоростью диффузии в зону реакции. Об уменьшении реакционной способности БХФС с увеличением числа SiO-звеньев косвенно свидетельствует обогащение ССУ силоксановой компонентой, связанное с большей гидролитической устойчивостью длинноцепных бихлорформиатов. Возможно, на увеличение блочности ССУ влияет также и меньшая подвижность, а следовательно, и меньшая скорость диффузии длинноцепных силоксанов в зону реакции.

Интересными являются данные по определению строения ССУ, полученных в системе ТГФ — H_2O (опыт 11). В отличие от системы $CHCl_3$ — H_2O (межфазный процесс), где сополимер находится в растворе в хлороформе, в системе ТГФ — H_2O (эмulsionный процесс) ССУ выпадает из раствора в ТГФ. Полученный эмульсионной сополиконденсацией ССУ имеет четко выраженную блочную структуру ($B=0,63$). Это свидетельствует о том, что поликонденсация не происходит в объеме органической фазы (где B было бы ≈ 1), а, вероятно, она также лимитируется диффузией мономеров в зону реакции.

Таким образом, рассмотренные выше примеры получения сополимеров в условиях одностадийной гетерофазной сополиконденсации показывают, что строение ССУ независимо от условий и метода их синтеза имеет блочный характер.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт медицинских полимеров
Научно-производственное объединение
«Пластмассы»

Поступила в редакцию
6 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Yamadera, M. Murano, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2259, 1967.
2. T. C. Храмова, Я. Г. Урман, О. А. Мочалова, Ф. М. Медведева, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., A10, 894, 1968.
3. В. В. Коршак, В. А. Васнеев, С. В. Виноградова, П. О. Окулевич, Ю. И. Перфилов, Докл. АН СССР, 204, 1129, 1972.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. О. Окулевич, Ю. И. Перфилов, В. А. Васнеев, Э. И. Федин, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 1629.
5. Ю. И. Перфилов, Кандидатская диссертация, Москва, ИНЭОС АН СССР, 1972.
6. В. А. Васнеев, С. И. Кучанов, Успехи химии, 42, 2194, 1973.
7. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, «Химия», 1966.
8. E. V. Gouinloc, R. A. Wolfe, J. C. Rosenfeld, J. Appl. Polymer Sci., 20, 949, 1976.
9. Y. Kodaira, Y. Harwood, Amer. Chem. Soc., Polymer Preprint, 14, 323, 1973.
10. Я. Г. Урман, С. Г. Алексеева, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., A19, 299, 1977.
11. Т. М. Гриценко, Сб. Новые проблемы химии высокомолекулярных соединений, «Наукова думка», 1975, стр. 42.

STUDY OF SILOXAN URETHANES COPOLYMER COMPOSITION AND CERTAIN REGULARITIES OF NON-EQUILIBRIUM HETEROPHASE COPOLYCONDENSATION USING PMR-SPECTROSCOPY METHOD

Rajgorodsky I. M., Urman Ya. G., Goldenberg E. Sh.,
Alekseeva S. G., Savin V. A., Slonim I. Ya.

Summary

The structure and composition of siloxan urethanes copolymers obtained by non-equilibrium low-temperature polycondensation have been studied using the PMR-spectroscopy method. It has been shown, that under the conditions of one-stage non-equilibrium heterophase copolycondensation block-copolymers are formed irrespective of the method of reaction carrying out and intermonomer dosing rate. The possibility of using the chain irregularity coefficient to estimate the place of reacting zone in heterophase processes are discussed.