

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1980

УДК 541.64:543.422.23

ИССЛЕДОВАНИЕ ОЛИГОМЕРОВ И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФРАКЦИЙ ПОЛИКАРБОНАТА МЕТОДОМ ЯМР ^{13}C И ^1H

*Урман Я. Г., Алексеева С. Г., Америк В. В.,
Балабушевич А. Г., Аршава Б. М., Слоним И. Я.,
Григорьянц И. К., Файдель Г. И.*

Методом ЯМР ^{13}C и ^1H исследована природа концевых групп в олигомерах и низкомолекулярных фракциях поликарбоната и проведены количественные определения содержания концевых гидроксильных, хлорформиатных, *n*-трет-бутилфенильных и фенильных групп, бис- и монохлорформиата дифенилолпропана, свободных дифенилолпропана, *n*-трет-бутилфенола и фенола, а также среднечисленной молекулярной массы. Результаты определений по спектрам ЯМР ^{13}C и ^1H хорошо совпадают между собой и с данными других методов анализа. Проведено сравнение структурных характеристик олигокарбонатов, полученных в различных условиях, и низкомолекулярных фракций поликарбоната различных марок.

Одной из основных задач при получении поликарбоната (ПК) является возможно более полное блокирование концов цепей фенильными или *n*-трет-бутилфенильными группами, поскольку, как известно [1], присутствие концевых гидроксильных, хлорформиатных или оксикарбоксильных групп способствует деструкции полимера и приводит к ухудшению эксплуатационных свойств материала. Поэтому чрезвычайно актуально исследование структуры олигокарбонатов (ОК), образующихся на первой стадии синтеза ПК, и низкомолекулярных фракций ПК, точная количественная оценка доли различных концевых групп. Существующие методы химического и спектроскопического анализа хлорформиатных и гидроксильных концевых групп, определения молекулярной массы олигомеров достаточно трудоемки, а химическое определение числа остатков фенола (или *n*-трет-бутилфенола) на концах цепей весьма затруднительно.

Задача настоящей работы — исследование природы концевых групп в ОК и низкомолекулярных фракциях ПК при помощи ЯМР-спектроскопии ^{13}C и ^1H и анализ ОК и низкомолекулярных фракций ПК.

Исследовали ОК, полученные на первой стадии синтеза ПК путем фосгенирования суспензии кристаллогидрата динатриевой соли дифенилолпропана (ДФП) в метиленхлориде. ОК выделяли выпариванием из раствора в метиленхлориде после отмыки дистиллированной водой до отсутствия ионов хлора. Регулятором молекулярной массы служил *n*-трет-бутилфенол (ТБФ) и фенол. Характеристики исследованных образцов приведены в табл. 1.

Изучали также низкомолекулярные фракции, выделенные из ПК различных марок следующим образом: в 10%-ный раствор ПК в метиленхлориде при перемешивании добавляли 3-кратный объемный избыток ацетона, затем через 5 мин после добавления всего ацетона фильтровали суспензию, выпаривали маточный раствор досуха и остаток (низкомолекулярную фракцию) сушили до постоянного веса.

Для отнесения сигналов ОК в спектрах ЯМР были сняты спектры исходных продуктов и модельных соединений: ДФП, бис-хлорформиата дифенилолпропана (БХФД), ТБФ, продуктов взаимодействия БХФД и ТБФ (1 : 2), БХФД и фенола (1 : 2), а также спектры высокомолекулярных ПК.

Спектры ЯМР ^{13}C (22,63 MHz) и ^1H (90 MHz) регистрировали на спектрометре WH-90 фирмы «Брукнер» в импульсном режиме с последующим Фурье-преобразова-

Структурные характеристики олигомеров и низкомолекулярных фракций поликарбоната

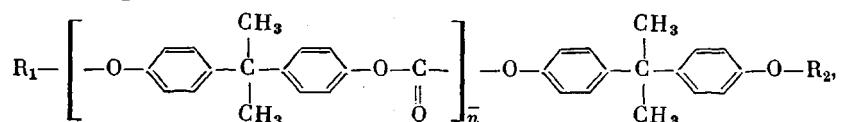
Таблица 1

Образец	$n_{\text{Г}}$						$n_{\text{ХФ}}$		n_{Φ}		$n_{\text{ТБФ}}$		$n_{\text{своб}}^{\text{ДФП}}, \%$	$n_{\text{своб}}^{\text{БХФД}}, \%$	$n_{\text{своб}}^{\text{МХФД}}, \%$	$n_{\text{своб}}^{\text{ТБФ}}, \%$	Соотношение концевых групп $a : b : c : d$	ОН, %		С(О)Cl, %		\bar{M}_n	
	^{13}C	^1H	^{13}C	^{13}C	^1H	^1H	^{13}C	^{13}C	^{13}C	^1H	^{13}C	^{13}C	^1H	^{13}C	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	химический анализ	химический анализ	ЯМР	эбулио-скопия	
Олигокарбонат, полученный фосгенированием динатриевой соли ДФП в отсутствие регулятора молекулярной массы	0,12	0,13	0,40	0	0	0	<1	~6	~3	0	0	0,23 : 0,77 : 0 : 0	0,84	0,55	9,9	12,0	1050	1100					
То же, в присутствии ТБФ при pH 8–9	0,10	0,09	0,38	0	0	0,009	<1	~6	~3	0	0,008	0,21 : 0,77 : 0,02 : 0	0,64	0,69	9,4	10,1	1110	1140					
То же, в присутствии ТБФ при pH 12–13	0,04	0,03	0,27	0	0,042	0,047	<1	~3	0	0	0	0,11 : 0,76 : 0,13 : 0	0,24	0,23	6,7	7,1	1540	1470					
Олигомер, полученный при фосгенировании щелочного раствора ДФП	0,05	0,06	0,09	0	0,038	0,032	0	0	0	0	0	0,30 : 0,51 : 0,19 : 0	0,37	0,33	2,3	2,4	2900	2840					
Олигокарбонат, полученный фосгенированием динатриевой соли ДФП в присутствии ТБФ	0	<0,01	0,15	0	0	0,013	0	0	0	0	0	0,04 : 0,88 : 0,08 : 0	<0,06	0,029	3,8	4,1	3300						
То же	0	<0,01	0,23	0	0	0,008	0	0	0	0	0	0,02 : 0,95 : 0,03 : 0	<0,06	0,016	5,7	6,2	2400						
Низкомолекулярная фракция, выделенная из ПК, полученного в присутствии ТБФ	0,03	0,04	0	0	0,106	0,103	<1	0	0	0	0,007	0,25 : 0 : 0,75 : 0	0,24	—	0	—	4100						
То же	—	0,02	—	0	0,45	—	0	0,097	<1	0	—	0,19 : 0,81 *	0,15	—	0	—	4500						
Низкомолекулярная фракция, выделенная из ПК, полученного в присутствии фепола	0,016	0,02	0	—	—	—	—	—	—	—	0,009	0,12 : 0 : 0 : 0,88	0,13	0,20	0	—	3200						
Низкомолекулярная фракция, выделенная из ПК «Юпилон Е-2000»	—	0,01	—	—	—	0,132	—	—	—	—	0	0,08 : 0,92 *	0,08	—	—	—	—						
Низкомолекулярная фракция, выделенная из ПК «Пенлайт ZН»	—	0,02	—	—	—	0,036	—	—	—	—	0	0,36 : 0,64 *	0,13	0,11	—	—	—						
Низкомолекулярная фракция, выделенная из ПК «Макролон 2800»	<0,01	<0,01	0	0,40	0	0	0	0	0	0	0	0,07 : 0 : 0 : 0,93	<0,06	0,005	0	—	~5300						

* Соотношение $a : c$.

нием. Для съемки спектров ЯМР ^{13}C готовили 15–20%-ные растворы ОК в метиленхлориде, спектров ЯМР ^1H – 10%-ные растворы в очищенном от примеси этанола метиленхлориде и 5%-ные растворы в дейтерохлороформе. Внутренним эталоном служил гексаметилдисилоксан, химический сдвиг которого относительно тетраметилсилоаны составляет 1,94 м.д [2] и 0,05 м.д в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H соответственно. Число последовательных сканирований составляло до 35 000 при регистрации спектров ЯМР ^{13}C и от 100 до 1000 при регистрации спектров ЯМР ^1H .

Спектры ЯМР ^{13}C олигокарбонатов. Общая формула исследованных ОК может быть представлена в виде



где концевые группы $R_1(R_2)=H$ (гидроксильные), $C(O)Cl$ (хлорформиатные), $C(O)-O-C_6H_5$ (фенильные) и $C(O)-O-C_6H_4-C(CH_3)_3$ (*n*-*трет*-бу-

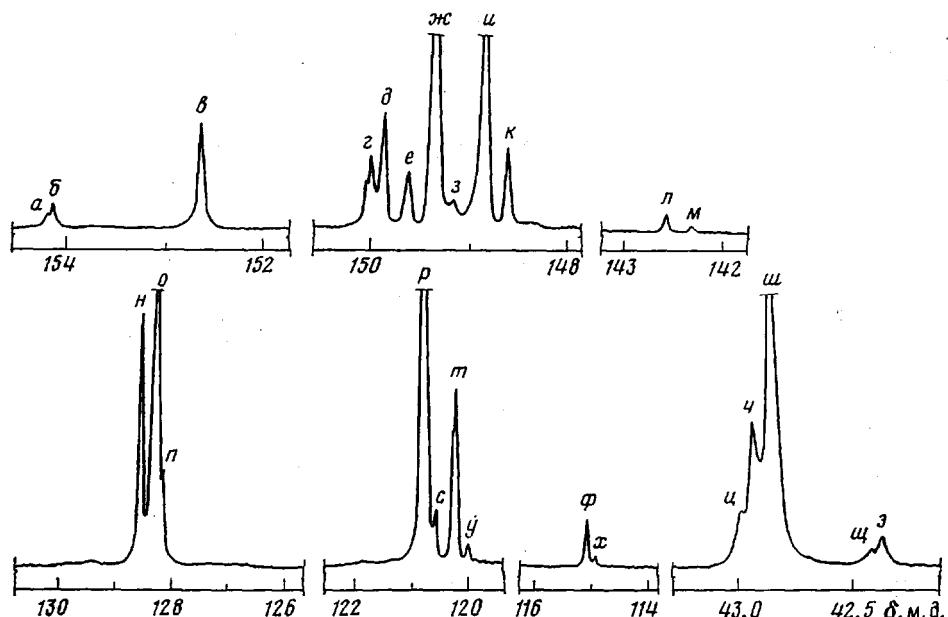


Рис. 1. Спектр ЯМР ^{13}C – ^1H олигокарбоната с хлорформиатными и гидроксильными концевыми группами (получен без регулятора молекулярной массы). Отнесение сигналов представлено в табл. 2 (область сигналов атомов C(1)–C(5) и C(0))

тилфенильные). Оксикарбоксильные концевые группы $R_1(R_2)=COOH$ не наблюдались ни в одном из спектров и поэтому не рассматриваются.

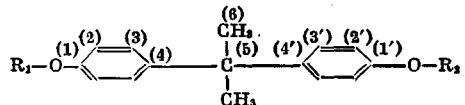
спектра ЯМР ^{13}C олигомера с хлорформиатными и гидроксильными концевыми группами (получен без регулятора молекулярной массы) представлен на рис. 1. Сигнал каждого из углеродных атомов расщеплен на несколько пиков вследствие влияния R_1 и R_2 (кроме сигнала атомов углерода CH_3 -группы, который на рисунке не показан).

Отнесение сигналов в спектрах ОК, исходных и модельных соединений и высокомолекулярного ПК, представленное в табл. 2, было выполнено следующим образом*: а) в спектре ДФП (табл. 2, образец 1) с помощью расчета по аддитивной схеме [3]; б) в спектрах БХФД, продуктов взаимодействия БХФД и ТБФ, БХФД и фенола, высокомолекулярного ПК (табл. 2, образцы 2, 3, 4 и 5 соответственно) — на основе спектра ДФП и известных аддитивных инкрементов заместителей [3]; в) центральных

* Нумерация атомов углерода введена для удобства изложения и не связана с номенклатурой соединений.

Таблица 2

Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C олигокарбонатов, исходных и модельных соединений



Образец, №	R ₁	R ₂	Химические сдвиги сигналов * атомов углерода δ, м.д									
			C(1)		C(1')		C(2)		C(2')		C(3)	C(3')
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
1	H	H	153,87 **	—	153,87 **	—	114,98 (x)	—	114,98 (x)	—	128,28 (o)	128,28 (o)
2	C(O)Cl	C(O)Cl	150,42 (e)	150,10	150,12 (e)	150,10	120,29 (r)	120,29	120,29 (r)	120,29	128,54 (n)	128,54 (n)
3	C(O)OC ₆ H ₄ C(CH ₃) ₃	C(O)OC ₆ H ₄ C(CH ₃) ₃	149,47 (ж)	—	149,47 (ж)	—	120,83 (p)	—	120,83 (p)	—	128,28 (o)	128,28 (o)
4	C(O)OC ₆ H ₅	C(O)OC ₆ H ₅	149,39 (ж)	—	149,39 (ж)	—	120,84 (p)	—	120,81 (p)	—	128,28 (o)	128,28 (o)
5	C(O)O~	C(O)O~	149,31 (ж)	149,34	149,31 (ж)	149,34	120,75 (p)	120,75	120,75 (p)	120,75	128,19 (o)	128,19 (o)
6	C(O)O~	H	149,15 (a)	149,07	154,19 (б)	154,14	120,62 (c)	120,62	115,11 (ф)	115,11	128,30 (o)	128,14 (n)
7	C(O)O~	C(O)Cl	149,37 (ж)	149,42	150,01 (г)	150,03	120,81 (p)	120,84	120,24 (т)	120,24	128,28 (o)	128,52 (n)
8	H	C(O)Cl	154,25 (a)	154,22	***	149,75	***	115,17	120,02 (т)	120,11	***	***

Таблица 2 (продолжение)

Образец, №	R ₁	R ₂	Химические сдвиги сигналов * атомов углерода δ, м.д							
			C(4)		C(4')		C(5)		C(6)	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	найдено
1	H	H	143(70**)	—	143,70 **	—	41,94 **	—	31,13(ю)	—
2	C(O)Cl	C(O)Cl	149,63(е)	149,63	149,63(е)	149,63	42,99(ш)	42,97	30,85(ю)	149,79(δ)
3	C(O)OC ₆ H ₄ C(CH ₃) ₃	C(O)OC ₆ H ₄ C(CH ₃) ₃	148,80(у)	—	148,80(у)	—	42,86(у)	—	30,96(ю)	152,71(ε)
4	C(O)OC ₆ H ₅	C(O)OC ₆ H ₅	148,83(у)	—	148,83(у)	—	42,83(у)	—	30,94(ю)	152,60(ε)
5	C(O)O~	C(O)O~	148,71(у)	148,69	148,71(у)	148,69	42,75(ш)	42,76	30,91(ю)	152,52(ε)
6	C(O)O~	H	149,72(е)	149,84	142,52(а)	142,54	42,35(ε)	42,35	30,96(ю)	152,76(ε)
7	C(O)O~	C(O)Cl	148,56(к)	148,46	149,85(δ)	149,85	42,89(у)	42,87	30,91(ю)	152,66(ε)
8	H	C(O)Cl	142,22(у)	142,32	***	151,01	42,40(ш)	42,46	***	149,85(δ)

* Буквенные обозначения сигналов в спектрах олигомеров как на рис. 1-3. ** Не наблюдаются в спектрах олигомеров из-за малой интенсивности. *** Не наблюдаются в спектрах олигомеров из-за перекрывания другими сигналами.

Примечание. Сдвиги соответствующих атомов в образце 1 приняты за начало отсчета химических сдвигов, а в образцах 3 и 4 не включены в расчет химических сдвигов по аддитивной схеме.

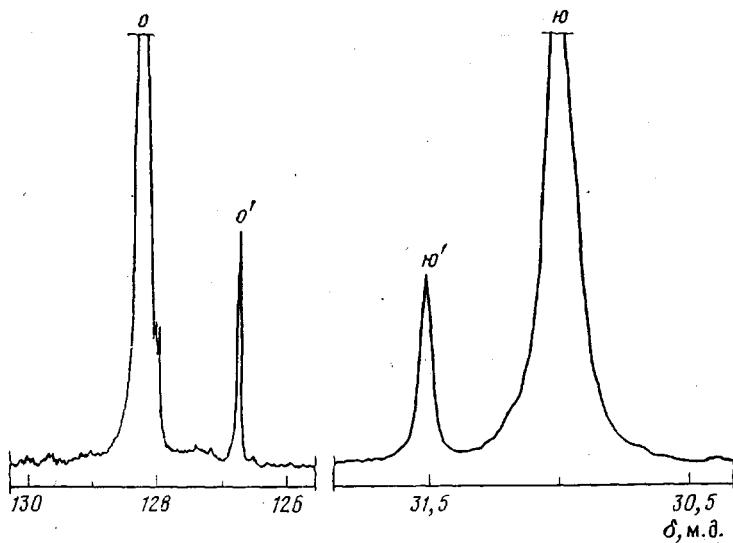


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{13}C – { ^1H } олигокарбоната с преимущественно *n*-трет-бутилфенильными концевыми группами. Отнесение сигналов см. в тексте (область сигналов атомов C(3) и C(6))

звеньев в спектрах ОК – сравнением со спектрами высокомолекулярных ПК; г) концевых звеньев (табл. 2, образцы 6 и 7) в спектрах ОК – путем расчета химических сдвигов по аддитивной схеме. Расчет проводили для атомов углерода C(1) и C(1'), C(2) и C(2'), C(4) и C(4') и C(5) на ЭВМ по методу наименьших квадратов; химические сдвиги атомов углерода C(3) и C(3'), C(6) и карбонильных атомов не рассчитывали ввиду малого расщепления этих сигналов.

В качестве начала отсчета химических сдвигов принимали сдвиги соответствующих атомов в ДФП. Получено хорошее согласие рассчитанных и экспериментальных значений химических сдвигов при следующих значениях инкрементов замещения: при замене $\text{R}_i=\text{H}$ в ДФП на $\text{R}_i=\text{C}(\text{O})\text{O}\sim\dots$ сигналы атомов C(1), C(1'), C(2), C(2'), C(4), C(4') и C(5) смещаются соответственно на -4,80; +0,27; +5,64; +0,13; +6,14; -1,16 и +0,41 м.д. («+» означает сдвиг в слабое поле, «-» – в сильное); при замене $\text{R}_i=\text{H}$ в ДФП на $\text{R}_i=\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ сдвиг соответствующих сигналов составляет -4,12; +0,35; +5,13; +0,19; +7,31; -1,38 и +0,52 м.д.

Наряду со свободными ДФП и БХФД олигомеры могут содержать некоторое количество монохлорформиата дифенилолпропана (МХФД). Этого вещества в нашем распоряжении не было, однако расчет по аддитивной схеме с указанными инкрементами позволяет предсказать значения химических сдвигов для МХФД (табл. 2, образец 8). В спектре ОК (рис. 1) в точном соответствии с расчетом наблюдается ряд сигналов МХФД (кроме тех, которые перекрываются другими, более сильными сигналами ОК).

Интересно отметить, что спектр ЯМР ^{13}C олигомера с концевыми гидроксильными группами очень сходен с описанным недавно [4] спектром ЯМР ^{13}C блок-сополимера поликарбоната и полидиметилсилоxана $\text{R}_1(\text{R}_2)=\text{C}(\text{O})\text{O}\sim\dots$ или $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}\sim\dots$. Расщепление сигналов в спектре ОК вызвано, как уже отмечено выше, влиянием концевых звеньев, а в спектре блок-сополимера – влиянием границ блоков.

Как показывает сравнение химических сдвигов для продукта реакции БХФД и ТБФ, БХФД и фенола и для высокомолекулярного ПК (табл. 2, образцы 3, 4 и 5), концевые *n*-трет-бутилфенильные и фенильные группы практически не влияют на сдвиги сигналов атомов углерода остатков ДФП. Однако, как видно из спектра ОК с преимущественно *n*-трет-бутилфениль-

ными концевыми группами (рис. 2), в этом случае содержание концевых групп можно оценить по сигналам углеродных атомов CH_3 -групп остатков ДФП и ТБФ при 30,96 (ю) и 31,48 м.д. ($\text{ю}'$) соответственно и по сигналам углеродных атомов колец ДФП и ТБФ в мета-положении относительно карбонатной связи при 128,28 (o) и 126,79 м.д. (o') соответственно.

Аналогично из спектра ОК с концевыми фенильными группами (рис. 3) видно, что содержание концевых групп можно оценить по характерным сигналам углеродных атомов фенильных колец в орто- и мета-положениях к карбонатной связи при 121,32 (ρ'') и 129,92 м.д. (ρ''') соответственно.

Таким образом, спектры ЯМР ^{13}C олигомеров дают очень богатую информацию: они позволяют обнаружить и количественно определить (в од-

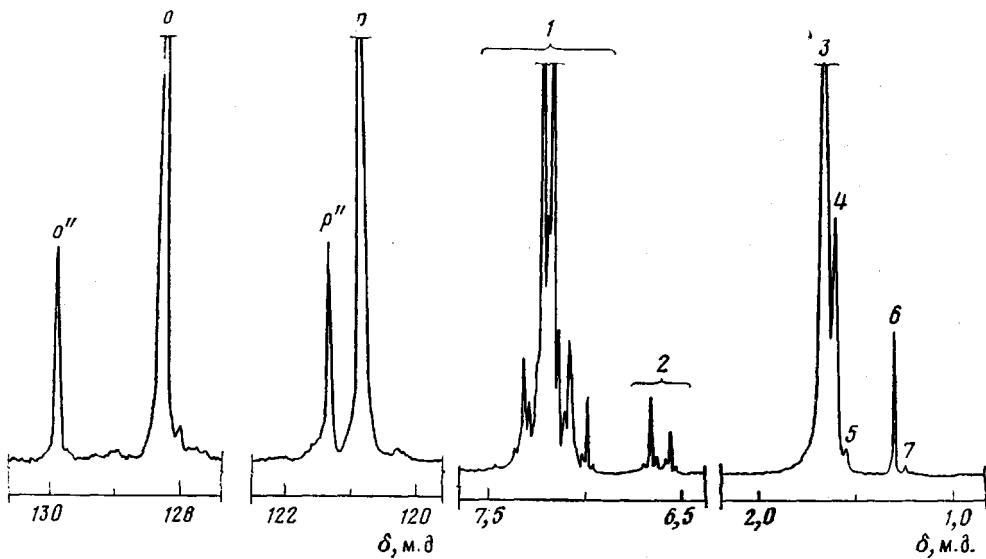


Рис. 3

Рис. 3. Спектр ЯМР ^{13}C – { ^1H } олигокарбоната с преимущественно фенильными концевыми группами. Отнесение сигналов см. в тексте (область сигналов атомов C(2) и C(3))

Рис. 4

Рис. 4. Спектр ЯМР ^1H олигокарбоната, полученного с *n*-трет-бутилфенолом в качестве регулятора молекулярной массы. Отнесение сигналов см. в тексте

ном опыте!) содержание концевых гидроксильных, хлорформиатных, *n*-трет-бутилфенильных и фенильных групп, а также оценить содержание в олигомерах БХФД, МХФД, свободных ДФП, ТБФ и фенола.

Число концевых гидроксильных групп на один остаток ДФП n_g определяется по отношению суммы площадей пиков ϕ и $x S_\phi + S_x$ к сумме площадей всех пиков, отвечающих атомам C(2) и C(2'), $\Sigma S_{p, c, r, v, \phi, x}$. Аналогично число концевых хлорформиатных групп $n_{x\phi}$, *n*-трет-бутилфенильных групп $n_{\text{твф}}$ и фенильных групп n_ϕ на один остаток ДФП рассчитываются с использованием площадей пиков $S_r + S_v$, S_w (или S_o) и $S_{p,v}$ (или $S_{o,v}$) соответственно. Полученные значения n_g , $n_{x\phi}$, $n_{\text{твф}}$ и n_ϕ для удобства сравнения с данными других методов пересчитываются на процентное содержание соответствующих групп.

Метильные группы свободного ТБФ дают сигнал при 31,63 м.д.; по площади этого сигнала можно оценить содержание свободного ТБФ ($n_{\text{твф}}^{\text{своб}}$). Содержание свободного фенола находится по характерному пику при 115,68 м.д. Содержание свободных ДФП, МХФД и БХФД рассчитывается с использованием площадей пиков S_x , S_w и S_e соответственно.

Следует заметить, что при количественных расчетах по спектрам ЯМР ^{13}C необходимо, как известно [3], соблюдать определенные предosto-

рожности. Поэтому при всех расчетах сравнивали площади сигналов только однотипных атомов углерода, что позволяет практически исключить ошибки, вызванные различием времен релаксации и усиления сигналов за счет ядерного эффекта Оверхаузера, и получить достоверные результаты [5, 6].

Некоторые из приведенных выше характеристик ОК могут быть получены также из спектров ЯМР ^1H . Для контроля достоверности получаемых результатов всюду, где это было возможно, проводилось сравнение данных ЯМР ^{13}C с данными ЯМР ^1H , а также с данными других методов (химический анализ концевых групп, эбуллиоскопия).

Спектры ЯМР ^1H олигокарбонатов. Типичный спектр ЯМР ^1H олигомера, полученного с ТБФ в качестве регулятора молекулярной массы, представлен на рис. 4. Сравнение со спектрами высокомолекулярного ПК, свободных ДФП и ТБФ позволяет провести отнесение сигналов: синглеты при 1,25 (?) и 1,30 м.д. (6) принадлежат соответственно протонам CH_2 -групп свободного ТБФ и остатков ТБФ на концах цепей; сигнал CH_3 -протонов остатков ДФП расщеплен на три пика при 1,56 (5), 1,62 (4) и 1,67 м.д. (3), отвечающих свободному ДФП, остаткам ДФП на концах цепей и в середине цепи соответственно; сигнал ароматических протонов ДФП в середине цепи представляет собой квартет $\text{AA}'\text{BB}'$ с центром при 7,23 м.д. (1); сигнал ароматических протонов остатков ДФП на концах цепей также является квартетом $\text{AA}'\text{BB}'$, но с другими значениями химических сдвигов, и правая часть этого квартета при $\sim 6,65$ м.д. (2), отвечающая протонам ароматического кольца в орто-положении к OH -группе, четко отделена от основного сигнала.

Таким образом, по спектрам ЯМР ^1H олигомеров можно количественно определить содержание концевых гидроксильных (по площади S_2) и n -трет-бутилфенильных групп (по S_6), свободного ТБФ (по S_7) и оценить содержание свободного ДФП (по S_5). Значительно более высокая чувствительность ЯМР ^1H по сравнению с ЯМР ^{13}C позволяет уверенно определять $n_{\text{г}}$, $n_{\text{ТБФ}}$ и $n_{\text{ТБФ}}^{\text{своб}}$ для ОК.

Характеристики олигокарбонатов. В табл. 1 приведены характеристики ОК, определенные по спектрам ЯМР ^{13}C и ^1H , а также для сопоставления данные, полученные другими методами. Зная число всех концевых групп на один остаток ДФП, можно определить среднюю степень поликонденсации \bar{n} и \bar{M}_n олигомеров по формулам

$$\bar{n} = \frac{2}{n_{\text{г}} + n_{\text{ХФ}} + n_{\text{ТБФ}} + n_{\phi}} - 1 \quad (1)$$

$$\bar{M}_n = 254\bar{n} + 228a + 353b + 580c + 468d, \quad (2)$$

где a , b , c , d – соответственно доли концевых гидроксильных, хлорформиатных, n -трет-бутилфенильных и фенильных групп, определяемые из соотношения $n_{\text{г}} : n_{\text{ХФ}} : n_{\text{ТБФ}} : n_{\phi}$ ($a+b+c+d=1$), 254 – масса звена ОК, 228 – масса концевого звена при $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$ и т. д.

Как видно из табл. 1, результаты определений характеристик ОК и низкомолекулярных фракций ПК по спектрам ЯМР ^{13}C и ^1H хорошо совпадают между собой и (там где была возможность сравнения) с данными других методов, что свидетельствует о надежности и достоверности разработанных методов анализа ОК с помощью ЯМР-спектроскопии. Предельные определяемые (при указанном выше числе накоплений) значения $n_{\text{г}}$, $n_{\text{ХФ}}$, n_{ϕ} , $[D\Phi P]_{\text{своб}}$, $[BXFD]$ и $[MXFD]$ составляют $\sim 0,01$, а $n_{\text{ТБФ}}$ и $n_{\text{ТБФ}}^{\text{своб}}$ – $\sim 0,001$ (на один остаток ДФП).

Сравнение структурных характеристик ОК, полученных в различных условиях, показывает, что если фосгенование проводится при pH 12–13, то достигается наибольшая конверсия ТБФ (табл. 1), следовательно, и конечный полимер характеризуется большей полнотой блокирования концевых гидроксильных групп. Проведение реакции фосгенования при pH 8–9 приводит к значительному снижению скорости реакции между ТБФ

и концевой хлорформиатной группой, что обуславливает меньшее содержание концевых *p*-терт-бутилфенильных групп и наличие непрореагированного ТБФ. Следует отметить также, что фосгенирование водно-щелочного раствора ДФП (табл. 1) при прочих равных условиях приводит к получению олигомера с меньшим содержанием концевых хлорформиатных групп, что можно объяснить наличием реакции гидролиза.

Сопоставление спектров ЯМР низкомолекулярных фракций ПК различных марок свидетельствует о том, что самая высокая степень блокирования (~98%) наблюдается у низкомолекулярных фракций ПК марок «Юпилон» и «Макролон 2800». В случае ПК других марок они имеют степень блокирования 92–94%. Низкомолекулярные фракции ПК практически не содержат хлорформиатных групп, свободных фенола или ТБФ. Соотношение различных концевых групп колеблется в большей степени, чем можно было ожидать.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
12 III 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Krajewski, Poliweglany, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1971.
2. C. J. Carman, Macromolecules, 6, 725, 1973.
3. Г. Леви, Г. Нельсон, Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков-органиков, «Мир», 1975.
4. E. A. Williams, J. D. Cargioli, S. Y. Hobbs, Macromolecules, 10, 782, 1977.
5. Y. Inoue, A. Nishioka, R. Chujo, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 2237, 1973.
6. T. H. Mareci, K. N. Scott, Anal. Chem., 49, 2130, 1977.

STUDY OF OLIGOMERS AND LOW-MOLECULAR FRACTIONS OF POLYCARBONATE BY ^{13}C AND ^1H NMR-SPECTROSCOPY

Urman Ya. G., Alekseeva S. G., Amerik V. V., Balabushhevitch A. G.,
Arshava B. M., Sionim I. Ya., Grigor'yantz I. K., Faidel' G. I.

Summary

The nature of end groups in oligomers and low-molecular fractions of polycarbonate has been studied and the content of terminal hydroxyl, chloroformate, *p*-tert-butylphenyl and phenyl groups, diphenylopropane bis- and mono-chloroformate, free diphenylopropane, *p*-tert-butylphenol and phenol as well as the number average molecular mass have been quantitatively determined. The results based on the ^{13}C and ^1H NMR-spectra are in mutual coincidence and agree with data of other analytical methods. The structural characteristics of oligocarbonates synthesized under various conditions and of low-molecular fractions of polycarbonate of various trademarks were compared.
