

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

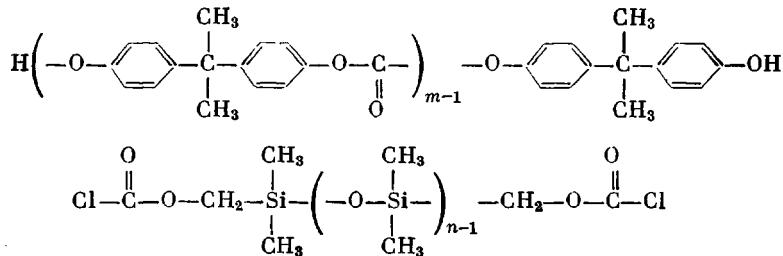
УДК 541.64 : 547.1'128

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ПОЛИКАРБОНАТДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

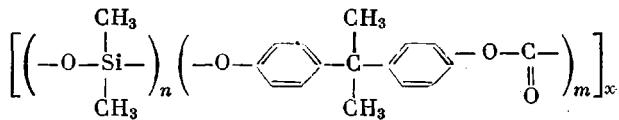
Котов Ю. И., Шелонина И. М., Жданова В. В., Америк В. В.

Разработан ИК-спектроскопический метод определения состава блок-сополимеров на основе диметилсилоxсановых и поликарбонатных олигомеров. Расхождение между ИК-спектроскопическими и ЯМР-данными не превышает 6%. Сопоставление получаемых данных с отношением степеней поликонденсации исходных олигомеров дает возможность сделать заключение о характере концевых блоков, а в отдельных случаях и о ММ блок-сополимеров.

Поликарбонатдиметилсилоxсаны (ПКС) блочной структуры находят применение для изготовления газоразделительных мембран и могут быть получены различными способами [1, 2]. Один из наиболее перспективных способов их получения — сополиконденсация олигокарбонатов (ОК) с концевыми гидроксильными группами и олигосилоxсанов (ОС) с концевыми хлорформиатными группами [2]



Без учета фрагментов между блоками структуру получаемых ПКС схематически можно представить в виде чередующихся силоxсановых (C_n , С-силоxсановое звено) и карбонатных (K_m , К-карбонатное звено) блоков



При протекании побочных реакций по хлорформиатным группам возможно нарушение правильного чередования блоков в цепи сополимера и образование последовательностей $\dots \text{C}_n\text{C}_n \dots$.

Состав n/m блок-сополимеров в зависимости от условий проведения синтеза может отличаться от состава исходной реакционной смеси. Эффективность применения получаемых блок-сополимеров ПКС для целей газоразделения наряду с другими факторами в значительной степени определяется соотношением между силоxсановыми и карбонатными звеньями. Поэтому состав блок-сополимера является важным техническим параметром и его необходимо учитывать при использовании ПКС.

В работе [3] для определения состава ПКС блок-сополимеров предложен УФ-спектрофотометрический метод. Однако для определения состава по предложенному методу необходимо априорное знание ММ исходных олигомеров.

В настоящей работе описано применение для этих целей ИК-спектроскопии, которая может быть использована также для определения содержания концевых групп в исходных олигомерах [4–6].

ИК-спектр ПКС блок-сополимера представлен на рис. 1. С целью определения состава в ИК-спектре могут быть выделены две изолированные полосы поглощения: 1505 (колебание ароматических ядер) и 2965 cm^{-1} (валентное колебание свя-

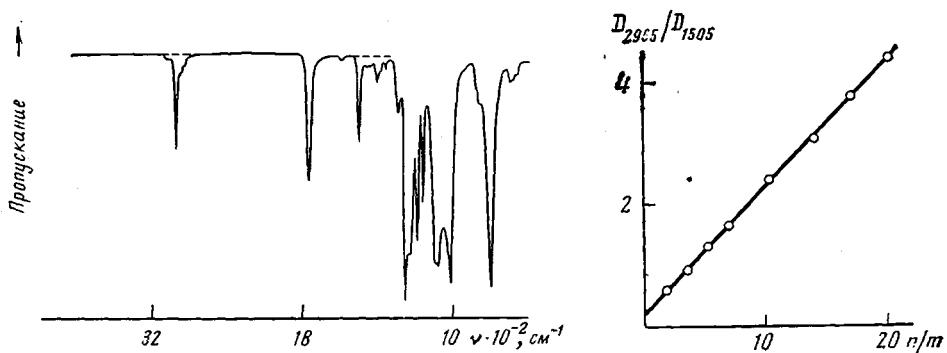


Рис. 1. ИК-спектр ПКС блок-сополимера. Пленка на пластине из хлористого натрия

Рис. 2. Зависимость отношения оптических плотностей D_{2965}/D_{1505} от состава n/m

зей С–Н в CH_3 -группах). Первая полоса поглощения относится к дифенилолпропи новым звеньям, оптическая плотность второй полосы будет суммарной по отношению к CH_3 -группам разного типа. Поэтому отношение оптических плотностей D_{2965}/D_{1505} , очевидно, должно быть линейно относительно состава

$$\frac{D_{2965}}{D_{1505}} = A(n/m) + B \quad (1)$$

В качестве системы, моделирующей блок-сополимеры, были исследованы смеси гомополимеров: ПДМС и ПК. Образцы для записи ИК-спектров (области 1400–1600 и 2650–3200 cm^{-1}) готовили в виде растворов в смешанном растворителе хлористый метилен : углерод четыреххлористый (при соотношении объемов 1 : 1). Измерения оптических плотностей проводили с использованием кювет с толщиной оптического слоя 0,1–0,15 мм при компенсации поглощения растворителей. Положение базисных линий выбранных полос поглощения показано на рис. 1. Работу выполняли на спектрофотометре «Перкин – Элмер» модели 580B.

Результаты измерений, представленные в виде графика зависимости D_{2965}/D_{1505} от n/m , показаны на рис. 2. Для постоянных A и B уравнения (1) и коэффициента корреляции получаются значения $A=0,2001\pm 0,0025$, $B=0,2734\pm 0,0294$; коэффициент корреляции $=0,9995$.

При работе с образцами в виде пленок значения постоянных оказались несколько иными, а именно $A=0,2170\pm 0,0139$, $B=0,4528\pm 0,0815$; коэффициент корреляции $=0,9858$. Эти значения постоянных получены при калибровке по вторичным эталонам. Относительная ошибка определения состава n/m блок-сополимеров составляет 5%.

Данные по составу n/m могут быть пересчитаны на содержание Si в образцах по формуле

$$[\text{Si}] = \frac{37,8 \cdot n/m}{n/m + 3,43} \quad (2)$$

Содержание кремния для нескольких образцов ПКС, полученное методом ИК-спектроскопии, ниже сопоставлено с данными ЯМР-спектроскопии.

Содержание кремния в ПКС		20,2	20,5	29,4	24,1	20,3
по методу ИК-спектроскопии	по методу ЯМР-спектроскопии	19,5	19,3	29,5	24,0	19,2

Максимальное расхождение между значениями, полученными двумя методами, не превышает 6%.

Состав этих блок-сополимеров зависит от отношения ММ исходных силоксанового M_c и поликарбонатного $M_{\text{ПК}}$ олигомеров

$$(n/m)_{1:1} = 3,43 \cdot \frac{M_c}{M_{\text{ПК}}} \quad (3)$$

и условий проведения синтеза. При отсутствии побочных реакций состав блок-сополимеров может колебаться от $1/2$ (n/m)_{1:1} (сополимер типа $K_mC_nK_m$) до 2 (n/m)_{1:1} (сополимер типа $C_nK_mC_n$). При достаточно большом отклонении состава ПКС n/m от величины (n/m)_{1:1} ММ блок-сополимера можно оценить по формуле

$$\bar{M}_n = \frac{(n/m)\bar{M}_c + (n/m)_{1:1}\bar{M}_{\text{ПК}}}{|(n/m)_{1:1} - (n/m)|} \quad (4)$$

Однако точность такой оценки будет невелика (~ 20 отн.%). Вклад ошибки измерения (n/m) будет возрастать по мере уменьшения разности $\Delta(n/m)$.

Состав блок-сополимеров ПКС

Образец, №	\bar{M}_c	$\bar{M}_{\text{ПК}}$	$(n/m)_{1:1}$	Мольное соотно- шение олигомеров	Состав блок-сопо- лимеров n/m
1	4160	3700	3,86	1 : 1	3,96
2	4160	1940	7,36	1 : 1	12,0
3	5640	4250	4,55	1 : 1	3,64
4	5640	4250	4,55	1 : 1,04	3,42
5	5640	4250	4,55	1 : 1,25	2,86
6	5540	4450	4,27	1 : 1,43	2,36
7	3200	3100	3,54	1,6 : 1	4,65

Данные ИК-спектроскопии по составу ряда блок-сополимеров с характеристиками исходных реакционных смесей приведены в таблице. Состав исследованных образцов лежит в пределах 2,4–12,0. Для образца 1 состав (n/m) практически равен величине $(n/m)_{1:1}$. Это отвечает блок-сополимеру типа $K_mC_n \dots K_mC_n$. Для образцов 2 и 6 наблюдается значительное отклонение состава от величины $(n/m)_{1:1}$; в случае образца 2 – в сторону увеличения, а образца 6 – уменьшения. Их ММ, вычисленные по формуле (4), равны соответственно $1,38 \cdot 10^4$ и $1,68 \cdot 10^4$.

По своей структуре эти ПКС приближаются к упомянутым выше трехблочным блок-сополимерам типа $C_nK_mC_n$ ($M=1,03 \cdot 10^4$) и $K_mC_nK_m$ ($M=1,44 \cdot 10^4$).

Таким образом, сопоставление данных по составу с отношением степени полимеризации исходных олигомеров дает возможность сделать заключение о характере структуры цепи (концевых блоках), а в отдельных случаях и о ММ получаемых блок-сополимеров ПКС.

Авторы благодарят Я. Г. Урмана за предоставление ЯМР-данных по содержанию кремния в ряде образцов блок-сополимеров и ММ силоксановых олигомеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vaughn H. A. Polymer Letters, 1969, v. 7, № 8, p. 569.
2. Райгородский И. М., Бахаев Г. П., Савин В. А., Шелудяков В. Д., Мхиторян С. С., Жинкин Д. Я., Андрианов К. А., Макарова Л. И., Житков В. И., Котрелев В. Н., Кострюкова Т. Д. А. с. 604855 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1978, № 16, с. 91.
3. Фихтенгольц В. С., Лобанова О. А. Журн. аналит. химии, 1982, т. 37, № 8, с. 1515.
4. Horbach A., Veiel U., Wunderlich H. Makromolek. Chem., 1965, B. 88, S. 215.
5. Фрейдлина Н. Ю., Котов Ю. И. В кн.: Инструктивно-методические материалы по анализу мономерных и полимерных соединений. Черкассы: НПО «Пластмассы» – НИИТЭХИМ, 1979, с. 28.
6. Котов Ю. И., Шелонина И. М., Кострюкова Т. Д., Америк В. В. В кн.: Тез. докл. XI Урал. конф. по спектроскопии. Челябинск, 1984, с. 66.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
1.II.1985

DETERMINATION OF THE COMPOSITION OF POLYCARBONATE DIMETHYLSILOXANE BLOCK COPOLYMERS

Kotov Yu. I., Shelonina I. M., Zhdanova V. V., Amerik V. V.

Summary

The IR-spectroscopic method of determination of composition of block copolymers on the basis of dimethylsiloxane and polycarbonate oligomers has been worked out. Discrepancies between IR-spectroscopic and NMR data does not exceed 6%. From comparison of obtained data with the ratio of degrees of polycondensation of initial oligomers one can determine the character of the end blocks and sometimes MM of block copolymers.