

УДК 541.64:543.422.23

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ
 α,ω -ДИГИДРОХИПОЛИДИМЕТИЛДИФЕНИЛСИЛОКСАНОВ
 С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ^{29}Si , ^1H**

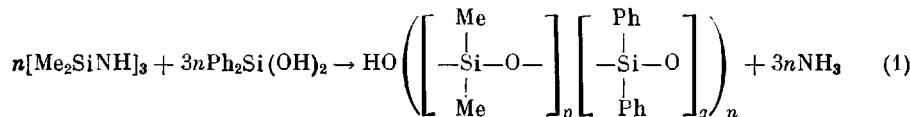
Рыжова О. Г., Молчанов Б. В., Денисова Е. В.,
 Поливанов А. Н., Соловьева Т. П.

Методом спектроскопии ЯМР ^{29}Si исследовано в d_6 -ацетоне строение цепи α, ω -дигидроксидиметилдифенилсилооксанов, содержащих $\sim 40\%$ звеньев $-\text{OSiPh}_2-(\text{D}^{\text{Ph}}_2)$, и определен состав и количество побочных продуктов. Строение таких олигомеров зависит от соотношения реакционноспособных групп в исходных мономерах и условий проведения реакции. Олигомеры с заданной ММ и имеющие склонность к чередующемуся строению цепи, получаются только при использовании перекристаллизованного дифенилсиландиола.

Повышение содержания фенильных групп придает кремнийорганическим эластомерам ряд ценных свойств, таких, как термостойкость, масло-бензостойкость, радиационная стойкость, при сохранении эластичности [1]. В ряде работ предлагается получение полимеров с содержанием фенильных звеньев до 50% путем взаимодействия диоргансиклосилазанов с дифенилсиландиолом [2]. Химизм процесса предполагает получение олигомера с чередующимся построением дифенильных — диметильных звеньев. Однако эти предположения не были подтверждены структурными исследованиями. Поэтому поиск методов, позволяющих контролировать структуру олигомера, представляет не только теоретический, но и практический интерес.

Одним из самых эффективных методов исследования структуры кремнийорганических олигомеров и полимеров является спектроскопия ЯМР ^{29}Si . Поэтому целью настоящего исследования явилось изучение строения цепи α, ω -дигидроксиполидиметилдифенилсилооксанов (ДМФС) с помощью спектроскопии ЯМР ^{29}Si . Кроме того, интересно выяснить влияние условий синтеза и содержания примесей в промышленных мономерах на строение цепи олигомера и образование побочных продуктов.

ДМФС получали в результате взаимодействия гексаметилциклотрисилаана (ГМЦТС) с дифенилсиландиолом (ДФСДО) [3]



За исключением опыта I (номера опытов указаны в таблицах) использовали ДФСДО и ГМЦТС промышленных марок: ДФСДО по ТУ 6-02-628-76, ГМЦТС по СТП 6-02-1-272-83. Проверка частоты промышленных образцов ДФСДО по спектрам ПМР показала (рис. 1), что в виде примесей¹ в них могут присутствовать продукты конденсации ДФСДО, вода (бон=3,323 м.д.), а также бутанол или остаточные бутоxсальные группы при кремнии ($\delta_{\text{Hosn}_2}=3,857$ м.д., $\delta_{\text{Cn}_2}=1,567$ м.д., $\delta_{\text{Cn}_3}=0,957$ м.д.). Количество продуктов конденсации определяли путем сравнения отношения интегральных интенсивностей сигналов протонов $\text{Si}(\text{OH})_2/\text{SiPh}_2$, определенного из спектра ПМР и рассчитанного на основании структурной формулы. В опыте I использовали ДФСДО, перекристаллизованный из раствора в ацетоне. Отношение интегральных интенсивностей сигналов фенильных и групп-ОН соответствовало теоретически рассчитанному, сигналы протонов других веществ в спектре ПМР отсутствовали.

¹ Состав и количество примесей меняется от партии к партии.

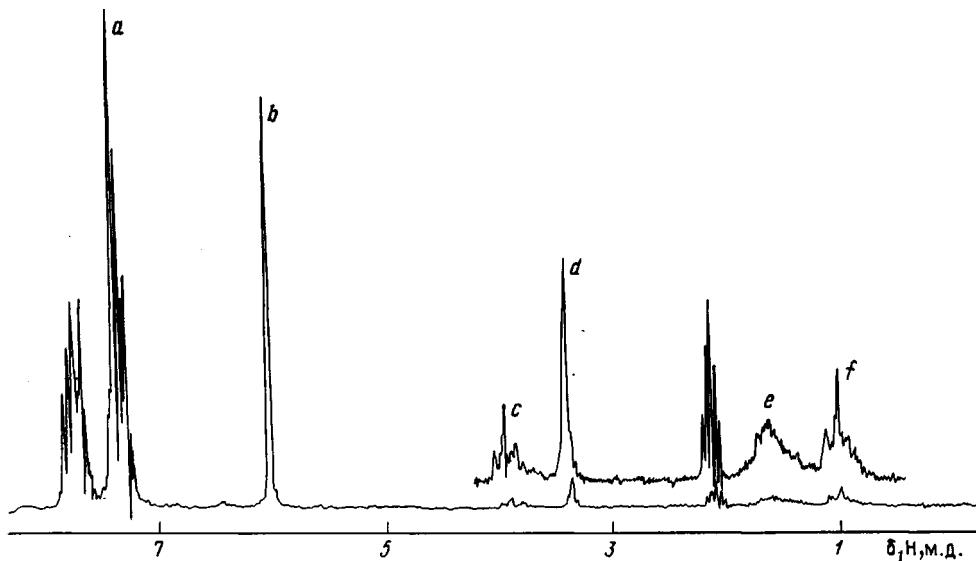


Рис. 1. Спектр ПМР промышленного ДФСДО в d_6 -ацетоне: *a* – сигнал протонов группы D^{Ph_2} ; *b* – сигнал протонов $Si(OH)_2$; *c, e, f* – сигналы протонов бутанола или бутональных групп при кремнии; *d* – сигнал протонов воды

В опытах II и III использовали ДФСДО, содержащий примесь – 10 мол. % воды. Чистоту исходного ГМЦС проверяли с помощью ГЖХ. ММ полученных олигомеров определяли вискозиметрически.

Спектры ПМР записывали на спектрометре BS-467 (60 МГц); спектры ЯМР ^{29}Si – на спектрометре WP-80 фирмы «Брукер» с частотой 15,9 МГц в условиях развязки спин-спинового взаимодействия с протонами только во время считывания сигнала свободной индукции. Хим. сдвиги отсчитывали от внутреннего стандарта тетраметилсилина. Образцы для съемки спектров ЯМР готовили растворением олигомера в d_6 -ацетоне. Для уменьшения времени спин-решеточной релаксации добавляли ацетилацетат хрома. Накопление спектров проводили в условиях, предотвращающих насыщение сигналов. Точность определения хим. сдвигов ^{29}Si составляла $\pm 0,03$, $^1H \pm 0,002$ м.д.

Спектр ПМР α, ω -дигидроксиполидиметилдифенилсилоксана состоит из сигналов двух групп: в области 0–0,2 м.д., что соответствует резонансу протонов метильных звеньев $-OSiMe_2-(D)$, и в области 7,2–7,8 м.д., характерной для протонов фенильных групп. Из спектра ПМР могут быть определены только мольные доли мономерных звеньев (D_m и $D_m^{Ph_2}$) в цепи олигомера.

Более информативным является спектр ^{29}Si (рис. 2), который содержит сведения о распределении звеньев в цепи олигомера [4]. В отличие от олигомера², рассматриваемого в работе [4], в настоящей работе в изучаемом олигомере содержание звеньев D^{Ph_2} увеличено с 20 до 40 %. Последнее обстоятельство приводит к повышению вязкости, возрастанию межмолекулярных взаимодействий вследствие увеличения жесткости цепей молекул, ограничения свободы вращения атомов и групп атомов вокруг связей $Si-O-$, $Si-C-$ [5]. Поэтому необходимо было выбрать растворитель. Анализ спектров кремния в различных растворителях (d_6 -ацетоне, d_6 -бензole, четыреххлористом углероде) показал следующее. Спектр ^{29}Si раствора олигомера в d_6 -бензole не содержит информации о строении цепи. В случае четыреххлористого углерода, хотя и наблюдаются различные хим. сдвиги сигналов триад звеньев D и D^{Ph_2} , полного растворения олигомера и побочных продуктов реакции не достигается. Наиболее эффективным растворителем оказался d_6 -ацетон, поскольку указанные недостатки в нем отсутствуют.

Анализ спектров ^{29}Si не подтвердил предположения ряда авторов [2]

² В работе [4] рассматривали спектры 50 %-ных растворов олигомера, состоящего из звеньев D и D^{Ph_2} в четыреххлористом углероде.

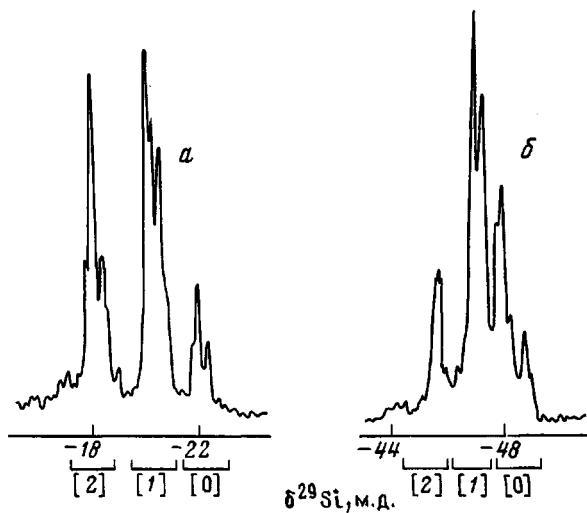


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{29}Si ДМФС в d_8 -ацетоне: *a* – сигнал атомов кремния звеньев D, *b* – звеньев D^{Ph_2}

о возможности получения по реакции (1) строго чередующихся олигомеров, так как вместо двух сигналов кремния, соответствующих такому строению, в спектре наблюдается расщепление сигналов как в области сигналов фрагментов D–(18–21) м. д., так и в области сигналов звеньев D^{Ph_2} –(45–47) м. д. [4]. Сигналы концевых атомов Si, связанных с гидроксильными группами, в спектре не наблюдаются из-за их малой концентрации. Помимо расщепленных на несколько пиков сигналов атомов кремния в звеньях D и D^{Ph_2} в спектре ЯМР ^{29}Si регистрируются сигналы в областях –(7–11) м. д. и –(32–35) м. д. Анализ литературных данных позволил отнести эти сигналы к циклическим продуктам, образующимся в реакционной смеси в качестве побочных (табл. 1).

Наблюданное расщепление для сигналов звеньев D и D^{Ph_2} свидетельствует о нарушении чередования звеньев в цепи олигомера при поликонденсации, которое может происходить в результате протекания побочных реакций. Очевидно, побочные реакции (гидролиз групп NH и конденсация ДФСДО) приводят к образованию последовательностей из одного мономерного звена D или D^{Ph_2} до присоединения к растущей цепи.

Для изучаемого олигомера, состоящего из мономерных единиц D и D^{Ph_2} , возможно образование шести триадных последовательностей звеньев, которые делятся на две группы по принципу центрирования вокруг звена D или D^{Ph_2} . В спектре звеньев D были зарегистрированы девять пиков, а в области сигналов D^{Ph_2} – три, которые на основании данных работы [4] были отнесены соответственно к пентадам и триадам (табл. 2). Поскольку в рассматриваемом случае вид присоединяющегося мономерного звена зависит от строения конца цепи, для получения представления о способе чередования звеньев D и D^{Ph_2} , была применена статистика цепей Маркова первого порядка. Для описания строения и состава бинарного сополимера цепью Маркова первого порядка достаточно определить два независимых параметра этой цепи, например условные вероятности $P_{D/D^{\text{Ph}_2}}$, $P_{D^{\text{Ph}_2}/D}$, а остальные могут быть вычислены по соотношениям, приведенным в работах [9–11]. В работе [12] установлена связь между вероятностью появления данной последовательности и величинами, описывающими структуру олигомера (R , D_m , $D_m^{\text{Ph}_2}$). Авторы работы [4] показали возможность определения этих параметров по спектрам ЯМР ^{29}Si . Микроструктурные параметры олигомеров, вычисленные по формулам, приведенным в работах [4, 9–11], с использованием интегральных интенсивностей триад, представлены в табл. 3. Интенсивности триад, определенные из спектра ЯМР, сравнивали с интенсивностями, предсказанными на основе модели Маркова первого порядка. Как видно из табл. 4,

Таблица 1

Химические сдвиги ^{29}Si побочных продуктов

Соединение	δ , м.д.	δ , м.д.	Литература
$(\text{Me}_2\text{SiO})_3$	-9,90	-10,18	[7]
$(\text{Ph}_2\text{SiO})_3$	-32,97	-33,80	[6]
$(\text{Me}_2\text{SiO})_2(\text{OSiPh}_2)_2$	-6,92; -35,28	-7,07; -36,49	[8]

Таблица 2

Химические сдвиги триадных и пентадных последовательностей в олигомере

Последовательность	Обозначение триад	δ , м.д.	Последовательность	Обозначение триад	δ , м.д.
$D^{\text{Ph}_2}D^{\text{Ph}_2}D^{\text{Ph}_2}D^{\text{Ph}_2}D^{\text{Ph}_2}$	[2]	-18,81	$D^{\text{Ph}_2}D\text{D}\text{D}\text{D}^{\text{Ph}_2}$	[0]	-21,03
$D\text{D}^{\text{Ph}_2}D^{\text{Ph}_2}D^{\text{Ph}_2}D^{\text{Ph}_2}$		-18,90	$D^{\text{Ph}_2}D\text{D}\text{D}\text{D}$		-21,13
$D\text{D}^{\text{Ph}_2}D\text{D}^{\text{Ph}_2}D$		-19,11	$D\text{D}\text{D}\text{D}\text{D}$		-21,31
$D^{\text{Ph}_2}D\text{D}\text{D}^{\text{Ph}_2}D^{\text{Ph}_2}D^{\text{Ph}_2}$	[1]	-20,45	$D\text{D}^{\text{Ph}_2}D$	[2]	-46,07
$D\text{D}\text{D}^{\text{Ph}_2}D^{\text{Ph}_2}D^{\text{Ph}_2}$		-20,32	$D\text{D}^{\text{Ph}_2}D^{\text{Ph}_2}$		-46,88
$D\text{D}^{\text{Ph}_2}D\text{D}\text{D}^{\text{Ph}_2}D^{\text{Ph}_2}$		-20,32	$D^{\text{Ph}_2}D^{\text{Ph}_2}D^{\text{Ph}_2}$		-47,51
$D\text{D}\text{D}\text{D}^{\text{Ph}_2}D$		-20,41			

они согласуются между собой в пределах ошибки эксперимента. Проверка модели Маркова на уровне пентад затруднена из-за перекрывания их сигналов.

Строение цепи, кроме того, было оценено с помощью параметра блочности R [4] и коэффициента нерегулярности B [11], который количественно характеризует степень неупорядоченности в строении бинарного сополимера (табл. 5). В первом случае анализ строения цепи проводили путем сравнения определенной по спектру величины R с величиной R_s ³, рассчитанной для каждого опыта; во втором случае — с учетом соотношений, связывающих величину B с различным типом строения цепи [9, 11].

Анализ значений полученных параметров (табл. 5) показывает, что использование перекристаллизованного ДФСДО приводит к образованию олигомеров, склонных к чередующемуся строению цепи: $R=57,1$, $R_s=49,6$ (опыт I). Побочные продукты, приведенные в табл. 1, присутствуют в виде следовых количеств. Величина параметра $B=1,16$ находится в интервале $1 < B < 2$, что также указывает на склонность олигомера, полученного в опыте I, к чередующемуся строению.

При введении в синтез промышленного ДФСДО, содержащего 10 мол. % примесей (опыт II), получается олигомер, у которого склонность к чередующемуся строению цепи выражена слабее, чем в опыте I, а $M=1,15 \cdot 10^4$ значительно превышает расчетную величину ($6 \cdot 10^3$). Обнаруженное отклонение в значении ММ, по-видимому, связано с наличием в промышленности ДФСДО примесей. Присутствие примесей приводит к нарушению стехиометрического соотношения реакционноспособных групп на начальной стадии синтеза и, следовательно, к избыточному количеству групп NH в конце реакции. Последнее обусловливает возрастание ММ по сравнению с расчетной величиной. Кроме того, содержание побочных продуктов при этом повышается до 15 мол. % (табл. 3).

Одна из причин образования побочных продуктов связана с конденсацией ДФСДО в щелочной среде, в результате которой нарушается стехиометрическое соотношение реакционноспособных групп. Для подавления этого процесса необходимо снижение pH среды, например добавле-

³ R_s — количество блоков на 100 звеньев цепи при статистически случайному распределении мономеров.

Таблица 3

Параметры микроструктуры ДМФС

Опыт, №	D_m	$D_m^{Ph_2}$	$P_{D/D}$	P_{D/Ph_2}	$P_{D/Ph_2/D}$	$P_{D/Ph_2/Ph_2}$	$P_{(D)}$	P_{D/Ph_2}	\bar{L}_D^*	\bar{L}_{D/Ph_2}^*	M	Примеси в олиго-мере, мол. %
I	45	55	0,372	0,629	0,526	0,474	0,454	0,546	1,59	1,91	6 400	Следы
II	45	55	0,400	0,600	0,493	0,506	0,451	0,549	1,67	2,03	11 500	15
III	39	61	0,548	0,422	0,272	0,738	0,392	0,608	2,37	3,67	6 000	12

* \bar{L}_D и \bar{L}_{D/Ph_2} — средние длины блоков метильных и фенильных звеньев.

Таблица 4

Проверка модели цепи Маркова первого порядка для олигомеров, полученных в различных опытах

Опыт, №	Последовательность	Экспериментальная доля последовательности	Доля последовательности, рассчитанная по модели Маркова первого порядка
I	DDD	0,057	0,063
	DDD^{Ph_2}	0,193	0,212
	$D^{Ph_2}DD^{Ph_2}$	0,203	0,179
	$D^{Ph_2}D^{Ph_2}D^{Ph_2}$	0,156	0,123
	$DD^{Ph_2}D^{Ph_2}$	0,280	0,272
	$DD^{Ph_2}D$	0,109	0,163
II	DDD	0,075	0,072
	DDD^{Ph_2}	0,226	0,216
	$D^{Ph_2}DD^{Ph_2}$	0,150	0,162
	$D^{Ph_2}D^{Ph_2}D^{Ph_2}$	0,150	0,141
	$DD^{Ph_2}D^{Ph_2}$	0,300	0,274
	$DD^{Ph_2}D$	0,098	0,133
III	DDD	0,070	0,118
	DDD^{Ph_2}	0,190	0,181
	$D^{Ph_2}DD^{Ph_2}$	0,131	0,027
	$D^{Ph_2}D^{Ph_2}D^{Ph_2}$	0,460	0,331
	$DD^{Ph_2}D^{Ph_2}$	0,113	0,244
	$DD^{Ph_2}D$	0,035	0,045

Таблица 5

Оценка построения цепи и значения параметров R , R_s , k_m , B

Опыт, №	Значения параметров			Вид построения цепи
	$k_m = B$	R	R_s	
I	1,16	57,1	49,6	$R > R_s$, $1 < B < 2$, склонность к чередованию
II	1,09	54,1	49,5	$R > R_s$, $1 < B < 2$, склонность к чередованию
III	0,70	33,1	47,7	$R > R_s$, $0 < B < 1$, склонность к образованию блоков

нием диметилдихлорсилана⁴ в начале синтеза (опыт III). Однако проведенный микроструктурный анализ полученного олигомера показывает, что в данных условиях олигомер имеет тенденцию к превращению в блок-сополимер ($R < R_s$). Это положение согласуется со значением параметра $B = 0,70 < 1$.

Таким образом, только применение перекристаллизованного ДФСДО позволяет получить олигомер с заданной ММ, склонный к чередующемуся строению цепи и содержащий следы побочных продуктов.

Сравнение интенсивностей триад позволяет оценить глубину протекания побочных процессов в реакционной системе. Наибольшую интенсивность, как видно из спектра (рис. 2) и табл. 4, в области сигналов D имеет пик триад [0], [1], а в области сигналов D^{Ph_2} — пик триад [1], [2], что свидетельствует о протекании в большей степени процесса конденсации ДФСДО по сравнению с гидролизом групп NH.

Авторы выражают благодарность А. В. Кисину за помощь в съемке спектров ЯМР ^{29}Si .

ЛИТЕРАТУРА

1. Севастьянова И. В., Понаморев Н. И., Клебанский А. Л. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 4. С. 282.
2. Лосев В. Е., Минскер Е. И. // Журн. общ. химии. 1965. № 2. С. 396.
3. Жинкина Д. Я., Мальнова Г. Н., Гориславская Ж. В., Соловьева Т. П., А. с. 370221 СССР // Б. И. 1973. № 11. С. 76.
4. Janke H., Engelhardt G., Kriegmann H. // Plaste und Kautschuk, 1979, B. 26. № 11. S. 612.
5. Соболевский М. В. Олигоорганосилоксаны. М. 1985. С. 100.
6. Engelhardt G., Magi M., Lippmaa E. // J. Organomet. Chem. 1973. V. 54. № 2. P. 115.
7. Lauterbur P. G. // Determination Organ. Struct. Phys. Metods. V. 2. N. Y.: 1962. P. 511.
8. Пестунович В. А. // Журн. структур. химии. 1977. Т. 18. № 3. С. 578.
9. Кучанов С. Н. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М. 1978.
10. Бови Ф. А. ЯМР высокого разрешения макромолекул. М. 1977.
11. Слоним И. Я., Урман Я. Г. ЯМР-спектроскопия гетероцепочных полимеров. М., 1982.
12. Harwood H. I., Ritchey W. M. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1964. V. 2. № 6. P. 601.

Государственный научно-исследовательский
институт химии и технологии
элементоорганических соединений

Поступила в редакцию
12.I.1987

^{29}Si AND 1H NMR STUDY OF THE STRUCTURE OF α, ω -DIHYDROXYPOLYDIMETHYLPHENYLSILOXANES

Ryzhova O. G., Molchanov B. V., Denisova Ye. V., Polivanov A. N.,
Solov'eva T. P.

Summary

The structure of the chain of α, ω -dihydroxydimethylphenylsiloxanes containing ~40% of $-OSiPh_2-(D^{Ph_2})$ units has been studied by ^{29}Si NMR spectroscopy method and composition and amount of side products has been determined. The structure of such oligomers depends on the ratio of reactive groups in initial monomers and conditions of the reaction. Oligomers with given MM trending to alternating chain structure are formed only when using recrystallized diphenylsilane diol.

⁴ Диметилдихлорсилан добавлялся в количестве 1% от веса исходного ГМЦТС.