

УДК 541.64.543.422.25

## ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ЦЕПИ СОПОЛИКАРБОНАТСИЛОКСАНОВ МЕТОДОМ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

© 1993 г. Я. Г. Урман, И. М. Райгородский, С. Г. Алексеева, Э. Ш. Гольдберг,  
Е. В. Дугина, И. Я. Слоним

Научно-исследовательский институт пластических масс им. Г.С. Петрова  
111112 Москва, Перовский пр., 35

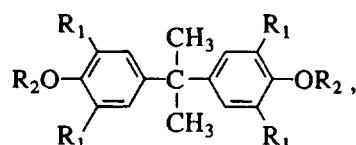
Поступила в редакцию 03.08.92 г.

Для реакционных систем из бисфенолов (дифенилолпропана и тетрабромдифенилолпропана) и бисхлорформиатов (бисхлорформиата дифенилолпропана и бисхлорформиатосилоксана) методом ЯМР-спектроскопии исследована микроструктура образующихся сополикарбонатсилоксанов, синтезированных в условиях гетерофазной поликонденсации. Показано, что при использовании в качестве интермономера дифенилолпропана или тетрабромдифенилолпропана независимо от условий реакции образуются сополимеры с четко выраженной блочной структурой ( $B = 0.15 - 0.35$ ). Микроструктура цепи сополикарбонатсилоксана на основе тетрабромдифенилолпропана–бисхлорформиатосилоксана–дифенилолпропана определяется скоростью введения интермономера (бисхлорформиатосилоксана) в зону реакции и изменяется от статистической в случае быстрого дозирования до блочной при медленном введении.

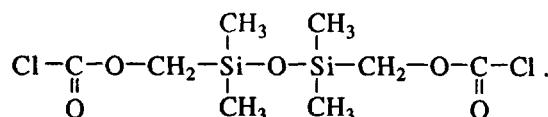
В ряду новых типов сополимеров силоксансодержащие сополимеры приобрели большую научную и практическую ценность в значительной степени благодаря своим интересным морфологическим, реологическим, структурным, поверхностным и диффузионным свойствам [1]. Вместе с тем дальнейший прогресс в улучшении комплекса их свойств, несомненно, лежит на пути химического сочетания карбофункциональных органосилоксанов с различными органическими сополимерами, позволяющим изменять в широких пределах микроструктуру полимерной цепи. Получение сополимеров разной микроструктуры (блочных, чередующихся или статистических) можно прогнозировать, основываясь на данных об относительной реакционной способности сополимеров, взаимозависимости реакционной способности функциональных групп интермономера и условиях проведения реакции (последовательность смешения реагентов, фазовое состояние реакционной системы и т.д.) [2]. Для экспериментальной количественной характеристики микроструктуры цепи сополимеров, в том числе и сополикарбонатов, наиболее эффективным в настоящее время является метод ЯМР-спектроскопии высокого разрешения [3, 4]. В настоящей работе методом ЯМР-спектроскопии исследована и количественно описана микроструктура цепи ряда сополикарбонатсилоксанов (СПКС) с целью разработки подходов к направленному синтезу сополимеров заданной химической структуры.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили СПКС на основе дифенилолпропана (ДФП), 3,3',5,5'-тетрабромдифенилолпропана (ТБД), бисхлорформиатов ДФП (БХФД) и силоксана (БХФС) в разных сочетаниях.



где  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$  (ДФП);  $\text{R}_1 = \text{Br}$ ,  $\text{R}_2 = \text{H}$  (ТБД);  $\text{R}_1 = \text{H}$ ,  $\text{R}_2 = \text{C}(\text{O})\text{Cl}$  (БХФД),



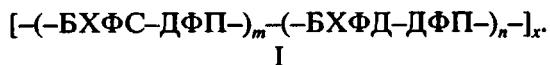
(БХФС)

Синтез СПКС осуществляли в условиях гетерофазной поликонденсации или в растворе по методике [5]. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (200 МГц; растворы в дейтерохлороформе) и  $^{13}\text{C}$  (22.63 МГц; растворы в метиленхлориде) снимали на ЯМР-спектрометрах CXP-200 и WH-90 ("Брукер", ФРГ). При записи спектров ЯМР  $^1\text{H}$  применяли искусственное гуассово-лоренцево сужение линий. Отнесение сигналов проводили путем сравнения с литературными данными для гомо- и сополикарбонатов [3, 4, 6, 7], со спектрами гомополимеров и их искусственных смесей, а также с помощью расчетов хим. сдвигов по аддитивной схеме.

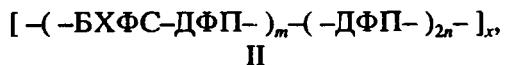
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сополикарбонатсилоксаны  
БХФС-ДФП-БХФД

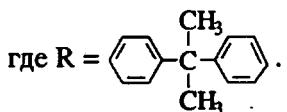
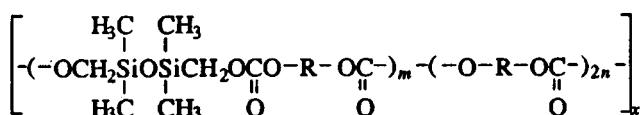
В рассматриваемых СПКС интермономером служил ДФП, а сомономерами БХФС и БХФД, и цепь СПКС можно представить в виде



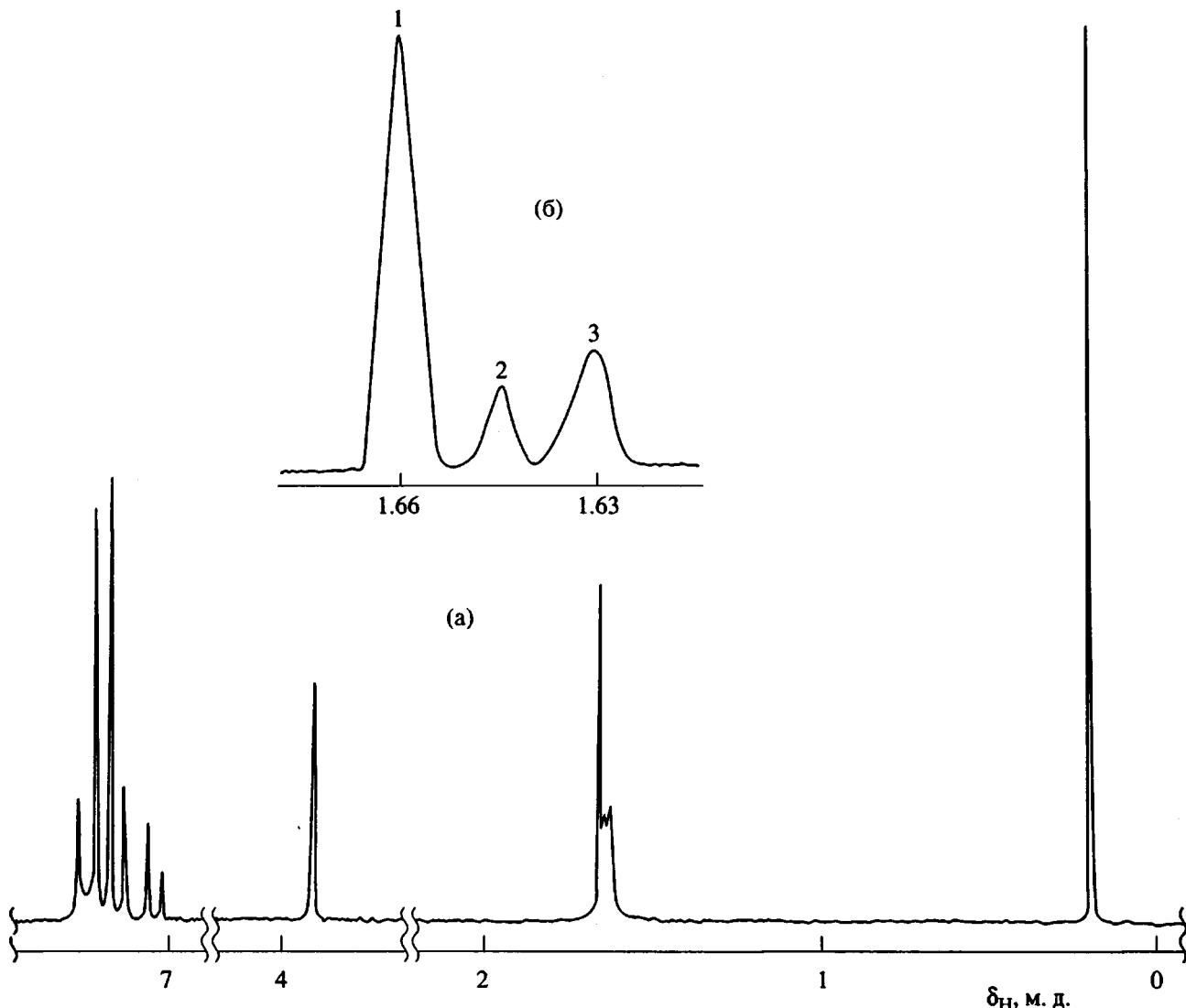
Поскольку после вхождения в цепь остаток сомономера БХФД становится неотличим от остатка интермономера ДФП, сформировавшаяся цепь СПКС имеет следующее строение:



т.е.



Несмотря на неотличимость остатков сомономера БХФД и интермономера ДФП в сформировавшейся цепи с помощью ЯМР-спектроскопии можно тем не менее, как мы покажем ниже, количественно определить средние длины блоков сомономеров  $\bar{l}_{\text{БХФС}}$  и  $\bar{l}_{\text{БХФД}}$ , коэффициент  $B$ , характеризующий распределение звеньев сомономе-



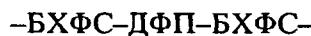
**Рис. 1.** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (200 МГц; раствор в  $\text{CDCl}_3$ ) сополикарбонатсилоксана на основе дифенилпропана и бисхлорформиатов дифенилпропана и силоксана: (а) – полный спектр (0.22 и 3.90 м. д. – сигналы соответственно  $\text{CH}_3$ - и  $\text{CH}_2$ -групп остатков бисхлорформиатсилоксана; отнесение остальных сигналов в тексте); (б) – сигнал протонов  $\text{CH}_3$ -групп остатков дифенилпропана.

ров в цепи [2, 3], и другие характеристики цепи со- полимеров.

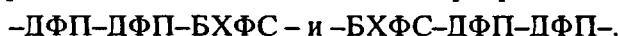
Сигнал протонов  $\text{CH}_3$ -групп остатков ДФП в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  СПКС (рис. 1) состоит из трех пиков в области 1.63 - 1.66 м. д. Пик 1 с хим. сдвигом 1.659 м. д. (вставка "б") принадлежит остаткам ДФП в триадах типа



где центральный остаток ДФП от интермоно- мера, а боковые – от сомономера БХФД (или на- оборот). Пик 3 с хим. сдвигом 1.634 м. д. отвечает остаткам ДФП в триадах



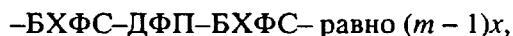
и пик 2 с промежуточным хим. сдвигом 1.647 м. д. принадлежит остаткам ДФП в гетеротриадах



Из структурной формулы II сополимера и от-несения пиков ЯМР следует, что

$$\frac{[\text{B}\text{X}\Phi\text{C}]}{[\text{D}\Phi\text{P}]} = \frac{m}{m+2n} = \frac{1/2 S_2 + S_3}{S_1 + S_2 + S_3}, \quad (1)$$

где  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  – площади соответствующих пиков в спектре ЯМР. Очевидно также, что число триад



общее число остатков ДФП равно  $(m+2n)x$  и

$$\frac{m-1}{m+2n} = \frac{S_3}{S_1 + S_2 + S_3}. \quad (2)$$

Совместное решение уравнений (1) и (2) дает выражение для расчета средних длин блоков со- мономеров

$$\bar{l}_{\text{B}\text{X}\Phi\text{C}} = m = \frac{2S_3 + S_2}{S_2}, \quad (3)$$

$$\bar{l}_{\text{B}\text{X}\Phi\text{D}} = n = \frac{2S_1 + S_2}{2S_2} \quad (4)$$

и коэффициент нерегулярности цепи сополимера  $B$ , как обычно [3], равен

$$B = \frac{1}{\bar{l}_{\text{B}\text{X}\Phi\text{C}}} + \frac{1}{\bar{l}_{\text{B}\text{X}\Phi\text{D}}} = \frac{1}{m} + \frac{1}{n}. \quad (5)$$

Величины  $\bar{l}_{\text{B}\text{X}\Phi\text{C}}$ ,  $\bar{l}_{\text{B}\text{X}\Phi\text{D}}$  и  $B$  дают представление о характере распределения остатков сомо- меров БХФС и БХФД в цепи СПКС и о статисти- ческом механизме процесса сополиконденсации БХФС и БХФД с ДФП.

Цепь СПКС, согласно структурной формуле II, содержит изолированные остатки ДФП в триадах  $\text{--B}\text{X}\Phi\text{C--D}\Phi\text{P--B}\text{X}\Phi\text{C--}$ , образовавшихся в результате реакции между БХФС и ДФП, и длинные блоки из остатков ДФП, образовавши- ся в результате реакции между БХФД и ДФП.

Средняя длина блоков из остатков ДФП  $\bar{l}_{\text{D}\Phi\text{P}}$  в цепи СПКС может быть выражена в виде

$$\bar{l}_{\text{D}\Phi\text{P}} = f_1 \bar{l}_1 + f_2 \bar{l}_2, \quad (6)$$

где  $f_1$  и  $f_2$  – соответственно доля изолированных остатков ДФП и доля длинных блоков ДФП от об- щего числа блоков из остатков ДФП и  $f_1 + f_2 = 1$ ;  $\bar{l}_1 = 1$ , что очевидно для изолированного остатка ДФП в триаде  $\text{--B}\text{X}\Phi\text{C--D}\Phi\text{P--B}\text{X}\Phi\text{C--}$ ;  $\bar{l}_2$  – сред- няя длина длинных блоков из остатков ДФП; посколь- ку эти блоки, как сказано выше, образу- ются в результате реакции между БХФД и ДФП, а БХФД сам с собой не реагирует, минимальная длина такого блока равна трем и  $\bar{l}_2 = 3; 5; 7; 9$  и т.д.

Из структурной формулы II сополимера следу- ет, что

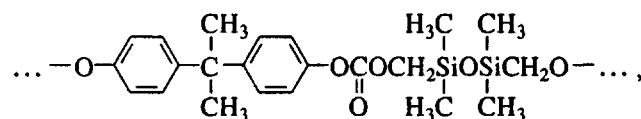
$$\bar{l}_2 = 2n + 1 = \frac{2(S_1 + S_2)}{S_2}, \quad (7)$$

$$\bar{l}_{\text{D}\Phi\text{P}} = \frac{m+2n}{m} = \frac{S_1 + S_2 + S_3}{1/2 S_2 + S_3}. \quad (8)$$

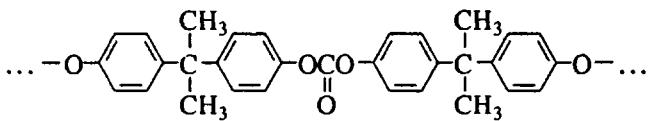
Тогда

$$f_2 = \frac{\bar{l}_{\text{D}\Phi\text{P}} - 1}{\bar{l}_2 - 1} = \frac{1}{m}. \quad (9)$$

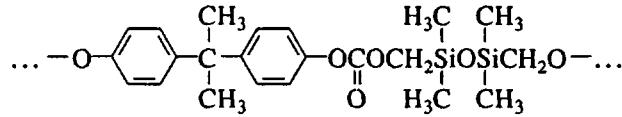
Кроме того,  $\bar{l}_{\text{D}\Phi\text{P}}$  находится из отношения общей пло- щади сигналов протонов ароматических ко- лец остатков ДФП (мультиплет спин-системы AA'BB' в области 7.1 - 7.3 м. д.) к пло- щади сигнала при 7.0 - 7.05 м. д., принадлежащего к ароматичес-ким протонам в орто-положении к карбонатной связи в граничных звеньях (рис. 1)



а также из отношения пло- щадей сигналов карбо- нильных групп в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  в по- следова- тельностях



(хим. сдвиг 152.65 м. д.) и



(хим. сдвиг 155.34 м. д.).

Совпадение результатов расчета  $\bar{l}_{\text{D}\Phi\text{P}}$  разны-ми способами подтверждает правильность отне- сения сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  СПКС. Резуль- таты определения микроструктуры цепи образ-

Таблица 1. Микроструктура цепи сополикарбонатсилоксанов на основе БХФС, ДФП и БХФД

Условия синтеза	Состав БХФД : БХФС	Длины блоков				Доли блоков		Коэффициент распределения $B$
		$\bar{l}_{\text{БХФД}}$	$\bar{l}_{\text{БХФС}}$	$\bar{l}_{\text{ДФП}}$	$\bar{l}_2$	изолированные остатки ДФП $f_1$	блоки ДФП с $\bar{l} \geq 3$ $f_2$	
Гетерофазная поликонденсация в системе метиленхлорид–вода	0.58 : 0.42	6.75	4.88	3.77	14.5	0.80	0.20	0.35
Гетерофазная поликонденсация в тетрагидрофуране–воде	0.61 : 0.39	7.30	4.76	4.07	15.6	0.79	0.21	0.35
Поликонденсация в растворе в метиленхлориде в присутствии триэтиламина	0.45 : 0.55	2.19	2.63	2.66	5.4	0.62	0.38	0.84

цов СПКС, полученных в разных условиях, представлены в табл. 1.

Полученные результаты свидетельствуют о существенном влиянии условий синтеза на микроструктуру СПКС. Блочная микроструктура СПКС, полученных одностадийной сополиконденсацией в системах метиленхлорид–вода (где гетерофазность обеспечивается за счет несмешиваемости фаз) и тетрагидрофуран–вода (где полимер выпадает из раствора в ходе поликонденсации), может быть обусловлена как установленной нами различной реакционной способностью БХФС и БХФД [8], так и влиянием диффузионных факторов на скорость подачи сомономеров в зону реакции. Однако при одностадийной акцепторно-катализитической поликонденсации в растворе, несмотря на различие в активностях сомономеров, образуется сополимер статистической микроструктуры, что согласуется с приведенными в работе [9] данными.

#### Сополикарбонатсилоксаны БХФС–ТБД–БХФД

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  таких СПКС информативным (с точки зрения микроструктуры цепи) является сигнал протонов групп  $\text{CH}_3$ , остатков интермономера ТБД. Этот сигнал расщеплен на три пика с хим. сдвигами 1.63, 1.62 и 1.61 м.д., принадлежащими, как показывает сравнение со спектрами гомополимеров и их смеси, соответственно триадам

- БХФД–ТБД–БХФД-
- БХФД–ТБД–БХФС-
- БХФС–ТБД–БХФС-

Расчет по площадям этих трех пиков дает значения средних длин блоков сомономеров  $\bar{l}_{\text{БХФД}}$  и  $\bar{l}_{\text{БХФС}}$  и коэффициента распределения  $B$ . При проведении поликонденсации в гетерофазной системе метиленхлорид–вода при различных длинах кремнийорганического блока были получены сополимеры БХФС–ТБД–БХФД с четко выраженной блочной структурой ( $B = 0.15 - 0.2$ ).

Блочная микроструктура таких сополимеров, по-видимому, обусловлена теми же причинами, что и в случае сополимеров типа БХФС–ДФП–БХФД.

#### Сополикарбонатсилоксаны ТБД–БХФС–ДФП

Интермономером в таких системах служит БХФС, и в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  сополимера сигнал протонов  $\text{CH}_3$ -групп его остатков расщеплен на три пика с хим. сдвигами 0.232, 0.224 и 0.216 м.д., приписанные соответственно триадам

- ТБД–БХФС–ТБД-
- ТБД–БХФС–ДФП-
- ДФП–БХФС–ДФП-

Длины блоков сомономеров  $\bar{l}_{\text{ТБД}}$  и  $\bar{l}_{\text{ДФП}}$  и коэффициент распределения  $B$ , рассчитанные по площадям этих пиков, показывают, что СПКС, полученный в системе метиленхлорид–вода при быстрой дозировке реагентов, характеризуется практически статистическим распределением звеньев в цепи ( $B \approx 0.9$ ), а полученный в той же системе при медленной дозировке реагентов имеет  $B \approx 0.5$ .

Обнаруженная статистическая микроструктура этих сополимеров и влияние на нее продолжительности введения интермономера не могут быть объяснены на основе представлений о гетерофазности системы и активности сомономеров. Значительная разница в относительной реакционной способности между ТБД ( $pK_a = 9.3$ ) и ДФП ( $pK_a = 12.4$ ) в сочетании с гетерофазностью системы метиленхлорид–вода должны были бы приводить к блочной микроструктуре, как и для рассмотренных выше систем БХФС–ДФП–БХФД и БХФС–ТБД–БХФД. Поэтому нами в модельных условиях межфазной поликонденсации были изучены системы БХФС–ДФП и БХФС–ТБД. Кинетические исследования показали, что несмотря на различные значения  $pK_a$  для бисфенолов, константы скоростей их взаимодействия с БХФС близки. По-видимому, при быстрой подаче интермономера нивелирование реакционных способностей бисфенолов происходит за счет меньшей скорости диффузии в зону реакции более актив-

ного, но стерически затрудненного ТБД. Выравнивание реакционных способностей бисфенолов в условиях рассматриваемой межфазной поликонденсации и приводит к статистической микроструктуре таких сополимеров. При постепенном введении интермономера сомономеры успевают продиффундировать в зону реакции и реагируют в соответствии со своей активностью, в результате чего и возникает блочность в микроструктуре.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Райгородский И.М., Гольдберг Э.Ш. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 11. С. 1893.
2. Кучанов С.И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978.
3. Слоним И.Я., Урман Я.Г. ЯМР-спектроскопия гетероцепочных полимеров. М.: Химия, 1982.
4. Урман Я.Г., Панкова Э.С., Алексеева С.Г., Баскакова Е.Е., Америк В.В., Слоним И.Я. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 11. С. 2312.
5. Райгородский И.М., Бахаева Г.П., Савин В.А., Макарова Л.И., Андрианов К.А. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 1. С. 25.
6. Урман Я.Г., Алексеева С.Г., Америк В.В., Балабушевич А.Г., Аршава Б.М., Слоним И.Я., Григорьянц И.К., Файдель Г.И. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 4. С. 929.
7. Santoro E. // Proc. Eur. Conf. NMR Makromol. Sassari. 1978. P. 143.
8. Гольдберг Э.Ш., Райгородский И.М. // Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. № 10. С. 2312.
9. Райгородский И.М., Урман Я.Г., Гольдберг Э.Ш., Алексеева С.Г., Савин В.А., Слоним И.Я. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 7. С. 1486.

## NMR Study of the Microstructure of Copolycarbonatesiloxanes Chain

Ya. G. Urman, I. M. Raigorodskii, S. G. Alekseeva, E. Sh. Gol'dberg,  
E. V. Dugina, and I. Ya. Slonim

Petrov Institute of Plastics, Perovskii Pr. 35, Moscow, 111112 Russia

**Abstract** – For reactive systems of bisphenols (diphenylolpropane and tetrabromodiphenylolpropane) and bis-chloroformates (*bis*(chloroformate) diphenylolpropane and *bis*(chloroformate)siloxane) the microstructure of copolycarbonatesiloxanes, synthesized under the conditions of heterophase polycondensation, has been studied by NMR. It has been shown that when diphenylolpropane or tetrabromodiphenylolpropane are used as intermonomers, copolymers with a pronounced block structure are formed ( $B = 0.15 - 0.35$ ) independent of the reaction conditions. The microstructure of the chain of copolycarbonatesiloxane (tetrabromodiphenylolpropane–*bis*(chloroformate)siloxane–diphenylolpropane) is determined by the rate of injection of the intermonomer (*bis*(chloroformate)siloxane) into the reactive volume. The microstructure changes from a statistical one in the case of fast injection to a block structure in the case of slow injection.