

УДК 620.183:541.64

АНАЛИЗ СТЕРЕОБЛОЧНОСТИ ПОЛИОКСИПРОПИЛЕНА

*И. В. Кумпаненко, Н. В. Птицына, К. С. Казанский,
С. Г. Энтелис*

Полимеризация окиси пропилена — простейшего из замещенных эпоксидов — представляет собой практически всегда сополимеризацию *D*- и *L*-стереоизомеров. Полимеризация в присутствии стереоспецифических, главным образом металлоорганических катализаторов, приводит к макромолекулам, содержащим достаточно длинные изотактические последовательности мономерных звеньев одного знака оптической активности, прерываемые звеньями противоположного знака или аномальной с точки зрения раскрытия цикла структуры *.

Существующие методы [2, 3] не дают исчерпывающей информации о микроструктуре полиоксипропилена ПОП, необходимой для установления механизма полимеризации.

Ряд литературных данных и некоторые теоретические соображения позволяют по-новому подойти к этой проблеме и получить более детальное описание микроструктуры нерегулярных полимеров [4]. Такую возможность предоставляет измерение спектров разбавленных растворов полимера при низких температурах в специально выбранной частотной области.

В растворе при обычных температурах полимерные молекулы неупорядочены: они содержат дополнительные дефекты конформационного типа. По мере охлаждения раствора макромолекула стремится к своему энергетически наиболее выгодному состоянию, освобождаясь от конформационных дефектов. Основной принцип метода состоит в том, что форма спектральной огибающей $F(v)$ некоторой полосы поглощения связана с функцией распределения по длинам регулярных последовательностей $c(y)$ простым интегральным уравнением

$$F(v) = \int_0^{\infty} c(y) G(v, y) dy, \quad (1)$$

где $G(v, y)$ описывает спектральную кривую полимера, состоящего только из последовательностей длины y .

Цель данной работы — установление функции распределения по длинам регулярных последовательностей в стереорегулярном ПОП. Однако, прежде чем перейти непосредственно к решению этой задачи, необходимо рассмотреть вопросы, относящиеся к выбору полосы поглощения, удовлетворяющей сформулированным выше требованиям, и анализу ее характеристик.

Выбор полосы поглощения. Из результатов проведенного нами сопоставления спектров большого числа образцов ПОП, полученных на различных катализаторах и находящихся в разных физических состояниях, следует, что необходимому комплексу требований удовлетворяет система полос, лежащих в интервале 1240—1300 cm^{-1} (рис. 1). При постепенном разупорядочивании стереорегулярного образца

* Существует мнение [1], что эти нарушения совмещены в одном звене в результате раскрытия цикла через замещенный углерод с инверсией конфигурации.

максимум полосы, находящийся первоначально около 1240 см^{-1} , уширяется и существенно смещается в высокочастотную область.

Такое же явление было недавно обнаружено в ИК-спектрах сополимеров стирола с бутадиеном [5].

Ранее отмечалось [6], что такое смещение не связано с кристаллизацией массы образца, а обусловлено структурными переходами в цепи как одномерном кристалле.

Из теоретического расчета нормальных колебаний бесконечной цепи следует [6], что указанный спектральный интервал перекрывает оптическая ветвь, ограниченная с двух сторон частотами цепочечных колебаний в фазе (S_{1a}) и в противофазе (S_{1b}).

Разность между частотами этих двух колебаний должна составлять, согласно расчету, 55 см^{-1} . В связи с этим в указанной области произведено следующее скорректированное отнесение, не приводящее к существенному изменению валентно-силового поля: 1297 —

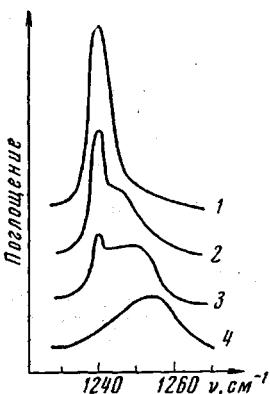


Рис. 1. Изменение спектра ПОП при понижении регулярности образца; упорядоченность фракций падает в ряду криевых 1—4

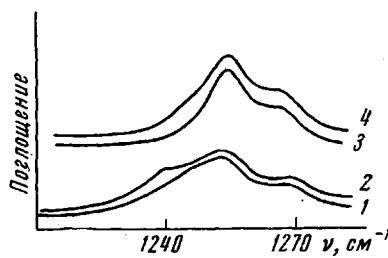


Рис. 2. Зависимость спектра растворов ПОП от длины блоков и природы дефектов для образцов Е (1); В-1 (2); дипропиленгликоля (3) и ацетилированного дипропиленгликоля (4) при -90° (1); 20° (2) и -85° (3, 4)

S_{1b} , $1240 - S_{1a}$, $1210 - S_{2b}$, $1110 - 1150 - S_{2a}$, S_{3a} , S_{3b} , S_{4a} , S_{4b} . Тот факт, что рассматриваемые полосы с ростом упорядоченности образца сужаются, а их интенсивности увеличиваются, указывает на то, что они не являются полосами локальных колебаний.

При таком отнесении экспериментальная разность между двумя крайними частотами оптической ветви 57 см^{-1} хорошо согласуется с теоретической. В дальнейшем рассматривается интервал, ограниченный этими двумя частотами и, в частности, зависимость частоты и интенсивности колебания S_{1a} от длины упорядоченного участка цепи.

Зависимость частоты колебаний от длины регулярной последовательности. Наиболее корректное решение этого вопроса можно представить себе в виде построения зависимостей всех частот оптической ветви от длины цепи для гомологических рядов с различными видами концевых групп. Такое построение не только дало бы возможность установить эмпирическую функцию $y = y(j)$, но и позволило бы учсть влияние природы дефектов на нормальные колебания.

К сожалению, подобный детальный анализ в данном случае невозможен по двум причинам. Во-первых, взаимодействие между двумя соседними звеньями для простых полизифиров типа ПОП слишком мало, в результате чего оптические ветви оказываются недостаточно широкими, что, в свою очередь затрудняет идентификацию полос, составляющих оптическую ветвь. Во-вторых, в настоящее время весьма затруднительно осуществить синтез модельных соединений, содержащих регулярные последовательности заданной длины, ограниченные дефектами различной природы. В связи с этими обстоятельствами единственный выход состоит в том, чтобы аппроксимировать искомую зависимость приближенным теоретическим соотношением

$$y = \sqrt{y(\infty) + 2\omega^2 \left(1 - \cos \frac{\pi}{j+1} \right)} \quad (2)$$

Два неизвестных параметра в этом уравнении определяются экспериментально. Выбор одного из них $y(\infty)$ не представляет никаких затруднений. Это — частота колебаний максимально регулярного образца: $y(\infty) = 1240 \text{ см}^{-1}$. Ввиду того, что величина этой частоты асимптотически запределяется при увеличении длины упорядоченного участка цепи, ошибка при ее определении невелика.

Вопрос определения второго параметра ω тесно связан с проблемой влияния природы дефектов на частоты оптической ветви в ряду цепей различной длины. На

рис. 2 представлены низкотемпературные ИК-спектры (1200—1320 cm^{-1}) растворов дипропиленгликоля и его ацетилированного аналога. Как видно, в спектрах обоих соединений наблюдается полоса с максимумом 1255 cm^{-1} и плечо 1270 cm^{-1} , причем ни положение полос, ни их форма не зависят от вида концевых групп.

Из механизма полимеризации следует, что дипропиленгликоль или его ацетилированный аналог представляет собой смеси $dd(l)$ - и $dl(ld)$ -изомеров с приблизительно равными концентрациями, причем среди них практически отсутствуют нарушения типа «голова к голове» [1]. Отсюда следует, что в смеси находятся примерно равные количества мономерных и регулярных димерных последовательностей, и полосы 1270 и 1255 cm^{-1} могут быть отнесены таким образом к колебаниям цепей длиной в одно и два звена, соответственно. Такое отнесение хорошо согласуется с уравнением (2). Действительно, величина $\omega^2 / y^2(\infty)$, вычисленная на основе взятых попарно частот — $y(\infty) = 1240$, $y(1) = 1270 \text{ cm}^{-1}$ и $y(\infty) = 1240$, $y(2) = 1255 \text{ cm}^{-1}$ — оказалась равной 0,02434 и 0,02436 соответственно.

Важным вопросом является зависимость частоты колебаний блока от природы ограничивающих его дефектов. В данном случае это влияние, видно, невелико. На рис. 2 показаны спектры растворов самого регулярного из имеющихся у нас образцов ПОП при комнатной температуре и синтезированного анионным путем, т. е. практически атактического образца при -90° . В первом случае регулярные отрезки цепи нарушаются конформационными дефектами, во втором — конфигурационными. В обоих случаях положение и форма полос, соответствующих моно- и димерным блокам остаются неизменными и удовлетворительно совпадают с таковыми для димеров. Независимость колебаний от вида дефектов в данном случае можно объяснить малой вариацией вида дефектов среди исследованных образцов.

Таким образом окончательно функциональную зависимость частоты S_{1a} от длины регулярного блока можно представить в виде

$$y(\text{cm}^{-1}) = 1240 \sqrt{1 + 0,04868 \left(1 - \cos \frac{\pi}{j+1} \right)} \quad (3)$$

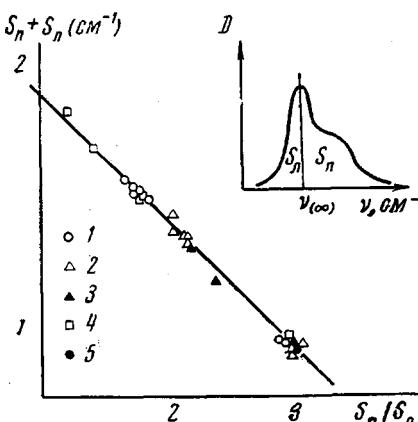


Рис. 3. Зависимость интегральной интенсивности полосы S_{1a} от ее степени асимметрии для образцов А, фракции из ацетона (1); А, ацетилированных, фракции из ацетона (2); А, фракции из изооктана (3); Б (4) и Е (5)

Однако такой расчет слишком трудоемок, требует предварительного решения всей колебательной задачи, а также знания электрооптических параметров молекулы. В связи с этим в качестве первого приближения мы допустили, что зависимость интенсивности колебания от его частоты в ряду молекул различной длины носит линейный характер. Параметры этой зависимости определены графическим методом, показанным на рис. 3, где сопоставлены суммы и отношения площадей рассматриваемой полосы справа и слева от вертикальной линии, проведенной через $y(\infty)$, для большего числа образцов ПОП. Из общего рассмотрения следует, что асимметрия полосы непосредственно связана со степенью упорядоченности образца, причем для абсолютно регулярного полимера полоса должна быть строго симметричной ($S_n / S_{1a} = 1$). В работе [8] аналогичное построение было использовано для анализа степени изотактичности полипропилена.

Экстраполируя полученную прямую до пересечения с осью ординат, можно определить интенсивность полосы поглощения абсолютно регулярного образца, являющуюся одним из параметров искомой зависимости. Второй параметр легко определяется путем измерения интегральной интенсивности полосы поглощения димера. С помощью такого рассмотрения было получено соотношение, связывающее интегральный коэффициент экстинкции (в пересчете на одно мономерное звено) с длиной поглощающего блока

$$\epsilon = 74,6 - 72,7 \sqrt{1 + 0,04868 \left(1 - \cos \frac{\pi}{j+1} \right)} \quad (4)$$

Форма индивидуальной полосы поглощения. Как показал предварительный анализ, форма полос весьма близка к гауссовой. Это в особенности справедливо для спектров наиболее регулярных образцов. В связи с этим ядро в уравнении (4) может быть задано в форме

$$G(v, y) = e^{-H^2(v-y)^2} \quad (5)$$

Между величиной параметра H и частотой y не установлено какой-либо определенной зависимости. Значения H вычислены для ряда образцов ПОП, причем параметры, соответствующие регулярным фракциям, рассматривались как наиболее достоверные и они сгруппированы вблизи значения $H = 0,119$, которое в дальнейшем использовалось при численных расчетах.

Построение и решение основного уравнения. Комбинируя соотношения (3) — (5), получим уравнение, необходимое для расчета функции распределения полимера по длинам регулярных последовательностей в форме (1). В этом уравнении $F(v)$ представляет собой набор экспериментальных значений оптических плотностей спектральной огибающей в интервале 1200 — 1284 см^{-1} , измеренных в точках разбивки интервала. Экспериментальной обработке подвергались ИК-спектры растворов ПОП (~ 1 — 2 вес.%) в CS_2 при температуре, соответствующей запределиванию спектральных интенсивностей [6].

Уравнение (1) можно решить в численном виде, а полученный в результате такого решения набор весовых множителей $D(y)$ использовать для определения искомой функции $c(j)$. Однако в связи с тем, что форма полосы не зависит от y , функцию распределения можно рассчитать на основе более простого соотношения

$$c(j) = \frac{D(y)/\varepsilon(j)}{\sum_{j=1}^l D(y)/\varepsilon(j)}, \quad (6)$$

где $\varepsilon(j)$ определяется из уравнения (4).

Все численные расчеты проведены на БЭСМ-6 с помощью специально разработанных программ.

Результаты и их обсуждение

В таблице даны результаты расчета распределения мономерных звеньев по блокам различной длины в ПОП. Прежде чем рассмотреть эти данные, дадим краткую характеристику исследуемых полимеров. Образцы А — Д были получены полимеризацией в присутствии катализатора

Распределение по блочности в стереорегулярном ПОП

Полимер	Фракция, №	Длина блока				Полимер	Фракция, №	Длина блока			
		1	2	3—9	10 и более			1	2	3—9	10 и более
А	1	0,13	0,37	0,00	0,50	Б	3	0,28	0,47	0,00	0,25
	2	0,15	0,40	0,06	0,44		4	0,31	0,44	0,05	0,20
	3	0,16	0,41	0,05	0,38		5	0,17	0,27	0,05	0,51
	4	0,14	0,46	0,06	0,35		6	0,16	0,27	0,07	0,50
	5	0,21	0,49	0,10	0,20		—	0,18	0,46	0,04	0,32
Б	0	0,17	0,32	0,05	0,46	Г	—	0,13	0,49	0,09	0,29
	1	0,01	0,10	0,08	0,81		—	0,19	0,47	0,07	0,27
	2	0,09	0,14	0,08	0,68		Е	—	0,35	0,50	0,05
0,10											

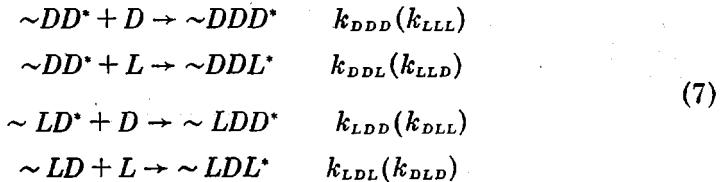
FeCl_3 — окись процилена, подвергнутого частичному гидролизу [9]. Полимеризацию проводили в массе при 80° (А) и при комнатной температуре (Б). Методика выделения полимеров описана ранее [10]. Полимеры А и Б были дополнительно разделены на фракции температурным осаждением из ацетона или изооктана. Фракции А-1 — А-5 соответствуют, в частности, температуры осаждения: 20, 5, —7 и -30° и остаток. Фракции Б-1 и Б-2 получены при 20 и 30° соответственно, а Б-3 представляет собой остаток полимера после выделения этих фракций. При получении фракции Б-4 из Б-3 было проведено дополнительное выделение регулярного материала при -65 и -70° . Образец Б-0 представляет собой исходный полимер. Образцы В — Д получены при одинаковых концентрациях

катализатора при 80° в среде эфира, тетрагидрофурана и мономера, и их анализировали без предварительного фракционирования. Образец Е получен анионной полимеризацией в массе; его молекулярный вес близок к 4000. Блоки длиной от трех до девяти звеньев представлены в полимерах в весьма малой степени и их содержание дано в виде суммы. Так же интегрально даны доли блоков длиной от 10 и выше, так как чувствительность метода к длинным блокам недостаточно велика, чтобы дать их раздельно.

Следует подчеркнуть, что большинство исследованных образцов представляют собой смеси двух различных по характеру распределения полимеров: высокорегулярного, содержащего значительные по длине блоки (I) и другого, состоящего, главным образом, из изотактических диад (II). Не исключено, что при более совершенном способе разделения можно будет получить эти фракции в чистом виде. Пока этого сделать не удалось, и наибольшая степень разделения достигнута в образцах Б-1 (содержание фракции I ~90%) и Б-4 (II — 75%).

Очевидно, что невозможно описать состав какой-либо фракции одной функцией распределения, однако можно попытаться применить хотя бы в первом приближении, совокупность каких-либо функций.

Рассмотрим в связи с этим две модели сополимеризации. Одна из них представляет собой развитие схемы простых марковских цепей на случай сополимеризации с учетом влияния двух концевых звеньев [11]. В соответствии с этой моделью между элементарными константами в схеме сополимеризации



имеют место соотношения $k_{DDD} = k_{LLL}$, $k_{DDL} = k_{LLD}$, $k_{LDD} = k_{DLL}$ и $k_{LDL} = k_{LDL}$. Выполнение этих условий приводит к следующей функции распределения по длинам изотактических блоков:

$$\left. \begin{aligned} c(j) &= \frac{r_2}{2 + r_1 + r_2} & (j = 1) \\ c(j) &= \frac{j \cdot r_1^{j-2}}{(2 + r_1 + r_2)(1 + r_1)^{j-1}} & (j \neq 1) \end{aligned} \right\}, \quad (8)$$

где $r_1 = k_{DDD}/k_{DDL}$, $r_2 = k_{LDL}/k_{LDD}$. Когда влияние предпоследнего звена мало ($r_1 = 1/r_2 = r$), функция (8) принимает простой вид

$$c(j) = \frac{j r^{j-1}}{(1+r)^{j+1}} \quad (9)$$

Вторая модель — энантиоморфная [12] — предполагает наличие специфических центров, полимеризующих преимущественно D- или L-мономеры независимо от характера концевого звена. Эту модель также можно представить схемой типа (7), однако соотношение констант принимает другой вид; например, для D-центра $k_{DDD} = k_{LDD} \neq k_{DDL} = k_{LDL}$. В качестве параметра здесь удобно ввести $r_D = k_{DDD}/k_{DDL} = k_{LDD}/k_{LDL}$ и аналогично для L-центра $r_L = k_{LLL}/k_{LLD} = k_{DLL}/k_{LDL}$. Функция распределения по длинам изотактических блоков для этой модели имеет вид

$$c(j) = \frac{j r^2 (r^{j-2} + 1)}{(1+r)^{j+2}}, \quad (10)$$

где $r = r_D = r_L$.

Кривые распределения для рассмотренных схем и различных значений параметров даны на рис. 4. Из сопоставления результатов анализа блочности, представленных в таблице, с теоретически выведенными кривыми распределения можно заключить, что получающееся в результате полимеризации распределение по длинам изотактических блоков описывается совокупностью функций типа (8) и (9) или (8) и (10). Действительно,

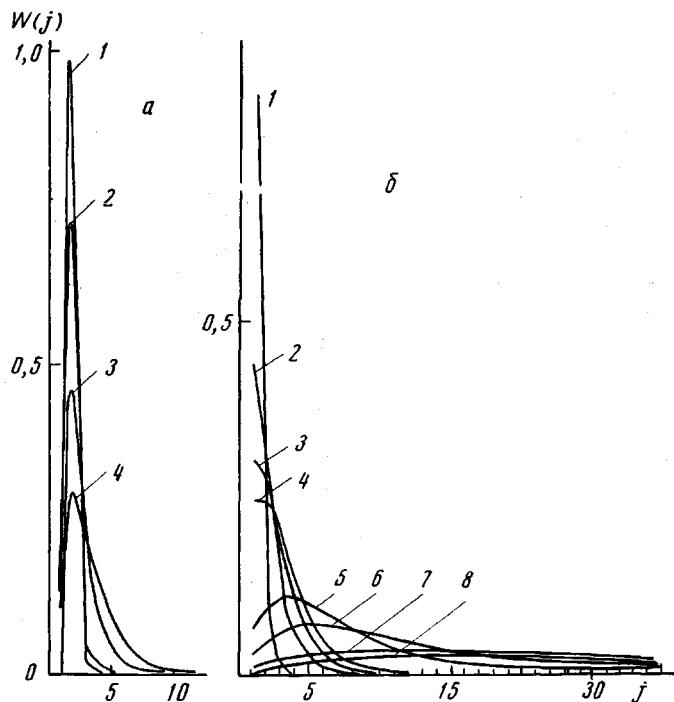


Рис. 4. Кривые распределения мономерных последовательностей по схеме (8) (а) и (10) (б) при $r_1 = 0,01$ (1); 0,1 (2); 0,5 (3) и 1,0 (4); $r_2 = 0,0$ (1) и 0,4 (2-4) и $r = 0,1$ (1); 0,5 (2); 0,8 (3); 1,0 (4); 3,0 (5); 5,0 (6); 10,0 (7) и 15,0 (8)

обогащение полимера фракцией II обусловлено наличием центров, активность которых существенно зависит от природы предпоследнего звена. Преимущественное образование диад в таком случае связано с механизмом полимеризации, согласно которому к растущему концу цепи присоединяется мономер, имеющий противоположный знак оптической активности относительно предпоследнего звена. Образование фракции I предполагает полимеризацию по механизмам, приводящим к распределению типа (9) и (10). Выбор между этими двумя схемами в настоящее время не представляется возможным, поскольку при высокой стереорегулярности, т. е. при больших значениях r , оба выражения стремятся для больших блоков к общему пределу

$$c(j) = j \cdot r^{-2} \quad (11)$$

$$r \rightarrow \infty$$

$$j > 2$$

Следует, однако, отметить, что энантиоморфная схема согласуется с установленным экспериментально [13] образованием оптически активных цепей в полимеризации такого типа, в то время как марковская схема с одним параметром может приводить к этому лишь в результате флюктуации.

Резюмируя можно сказать, что исследуемая катализическая система содержит, как минимум, две группы различных по природе центров, генерирующих полимерные молекулы разной структуры. Аналогичным образом такая неоднородность проявляется в молекулярно-весовом распределении образующихся полимеров [14].

Анализ формы спектральных линий как метод получения информации о структуре полимерных цепей может быть применен также для изучения состояния полимеров в растворе. Так, например, полученная зависимость ИК-спектра раствора ПОП от температуры была использована для оценки изменения термодинамических параметров цепей при конформационных переходах из неупорядоченного в упорядоченное состояние. Необходимые для такой оценки величины концентраций $c(j)$ конформационно-упорядоченных последовательностей различной длины при различных температурах определялись точно так же как соответствующие концентрации конфигурационно-упорядоченных последовательностей образцов различной стереорегулярности. Зная величины $c(j)$, можно рассчитать статистический вес неупорядоченных фракций $\sigma_j = (1 - c(j)) / c(j)$, который очевидно связан с температурой соотношением

$$\sigma_j = e^{-\Delta F_j / RT} \quad (12)$$

где

$$\Delta F_j = \Delta H_j - T \Delta S_j$$

представляет собой разность свободных энергий цепей (в пересчете на одно мономерное звено) в неупорядоченном ($F_{u,j}$) и упорядоченном ($F_{p,j}$) состояниях $\Delta F_j = F_{u,j} - F_{p,j}$. Для определения параметров ΔH_2 и ΔS_2 в уравнении (12) была построена зависимость величины $-4,58 \cdot \lg [(1 - c_2) / c_2]$ от обратной температуры (рис. 5). Рассчитанные путем анализа данной зависимости значения термодинамических параметров перехода из неупорядоченного в упорядоченное состояние диады оказались равными: $\Delta H_2 = 4,65 \text{ ккал/моль}$, $\Delta S_2 = 0,95 \text{ э.ед./моль}$.

Аналогичный расчет на основе полученных спектральных данных можно произвести и для конформационных переходов в триадах, тетрадах и т. д.

В заключение следует отметить, что ПОП как объект исследований не является наиболее рациональным с точки зрения иллюстрации возможностей методики. Рассмотренный пример не позволяет вполне убедительно

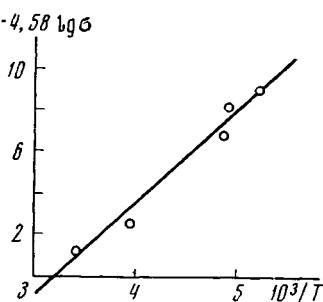


Рис. 5. Зависимость концентрации конформационно-упорядоченных димерных последовательностей от температуры в рамках соотношения (12)

проиллюстрировать все возможности данного метода, тем не менее, он показывает, что объем информации о структуре полимера заметно увеличивается по сравнению с другими ИК-спектральными подходами.

Выходы

1. Анализ формы полос в колебательном спектре использован для определения стереооблачности полиоксипропилена (ПОП).
2. Определен частотный интервал для исследований и получены зависимости частоты и интегральной интенсивности полосы поглощения от длины регулярного блока.
3. Составлено интегральное уравнение, связывающее огибающую спектральной полосы с функцией распределения по длинам блоков.
4. Рассчитаны функции распределения стереопоследовательностей для ряда образцов ПОП.

5. Анализ полученных данных приводит к выводу о наличии нескольких типов активных центров в реакционной смеси.

6. Исследованием температурной зависимости получены термодинамические параметры перехода мономерного звена в упорядоченную последовательность.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
24 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Энтелис, К. С. Казанский, Сб. Успехи химии и физики полимеров, Изд-во «Химия», 1970, стр. 324.
2. J. Schaeffer, J. Organ. Chem., 33, 384, 1968.
3. H. Tani, N. Oguri, S. Watanabe, J. Polymer Sci., B6, 577, 1960.
4. И. В. Кумпаненко, К. С. Казанский, Сб. Успехи химии и физики полимеров, изд-во «Химия», 1973, стр. 143.
5. Л. В. Масагутова, В. Н. Гусева, К. В. Алексеева, Л. П. Семенова, Сб. Промышленность синтетического каучука, 1970, № 12, 5.
6. И. В. Кумпаненко, К. С. Казанский, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A13, 719, 1971.
7. Л. А. Грибов, Т. С. Абильова, Оптика и спектроскопия, 23, 535, 1967.
8. J. Koenig, A. Roggen, J. Appl. Polymer Sci., 9, 359, 1965.
9. К. С. Казанский, Г. И. Банцырев, С. Г. Энтелис, Докл. АН СССР, 155, 132, 1954.
10. Н. В. Птицына, К. С. Казанский, И. В. Кумпаненко, Г. И. Банцырев, Высокомолек. соед., A14, 403, 1972.
11. R. Miller, L. Nielsen, J. Polymer Sci., 46, 303, 1960.
12. R. A. Shelden, T. Fueno, T. Tsunetsugu, J. Furukawa, Polymer Letters, 3, 23, 1965.
13. T. Tsuruta, S. Inone, J. Tsukuma, Makromolek. Chem., 94, 68, 1966.
14. E. Powell, Polymer, 8, 211, 1967; A. Gurgiolo, Polymer Preprints, 4, 260, 1963.

ANALYSIS OF STEREOBLOCKS IN POLYOXYPROPYLENE

*I. V. Kumpanenko, N. V. Ptitsynna, K. S. Kazanskii,
S. G. Entelis*

Summary

The band shape analysis has been used for the derivation of the length distribution function of the isotactic sequences in propylene oxide polymers. Some possible polymerization mechanism of propylene oxide are considered as well as their relationship with the final block length distribution. It has been found that the polymeric product has a complex stereocomposition which can not be described by the Markov chain statistics or an enanthiomorphous scheme.