

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XV

СОЕДИНЕНИЯ

1973

№ 3

УДК 541.64:547.422

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ СОПОЛИМЕРОВ ОКИСИ ПРОПИЛЕНА И ТЕТРАГИДРОФУРАНА

И. В. Кумпаненко, А. И. Кузаев, Г. А. Миронцева,
С. Г. Энтелис

Анализ микроструктуры сополимеров, в частности распределения по длиnam последовательностей (РДП), состоящих из мономерных звеньев одного типа, продолжает оставаться насущной проблемой полимерной химии. Интерес к этой области исследования полимеров обусловлен несколькими причинами, одна из которых состоит в том, что знание РДП в образце позволяет получить важную, часто незаменимую информацию относительно механизма образования сополимера. Кроме того, характер РДП самым непосредственным образом определяет физико-механические, химические и другие свойства полимерных продуктов. Одним из перспективных методов изучения РДП сополимеров, развивающихся в последнее время, является метод колебательной спектроскопии.

Ранее нами детально рассматривался [1] возможный подход к изучению РДП сополимеров, основанный на анализе формы полосы (АФП) поглощения цепочечных колебаний в ИК-спектре, частота которой v_i^0 заметным образом зависит от длины регулярно построенных участков полимерной цепи j . К сожалению, в ряде случаев зависимость $v_i^0 = v^0(j)$ носит слабо выраженный характер, и существуют полимеры, для которых $v_i^0 = \text{const}$ абсолютно для всех спектральных полос. Данное обстоятельство приводит к невозможности использования метода АФП и заставляет искать иные подходы. Один из них, успешно примененный, например для анализа строения сополимеров стирола и стирола — α -д₁ [2], используется в настоящей работе для установления распределения по длиnam последовательностей, состоящих из тетрагидрофурановых (ТГФ) звеньев в сополимерах ТГФ с окисью пропилена (ОП).

Экспериментальная часть

В работе использованы олигомеры политетрагидрофурана (ПТГФ) с молекулярными весами $M = 500; 1000$ и 1700 , которые представляли собой фракции, полученные препаративным фракционированием исходного ПТГФ, синтезированного по методике [3]. Полидисперсность, как отношение средневесового и среднечисленного молекулярных весов указанных фракций, определена методом гель-проникающей хроматографии с использованием ранее полученной калибровочной зависимости между логарифмом молекулярного веса и элюентным объемом [4]. В ряду ПТГФ с $M = 500; 1000$ и 1700 величины \bar{M}_w / \bar{M}_n равны $1,12; 1,23$ и $1,26$ соответственно. Образцы ПТГФ-500 и ПТГФ-1000 были повторно разделены [5] на ряд фракций, среднечисленные молекулярные веса которых определяли методом измерения тепловых эффектов конденсации [6].

Образцы сополимеров состава (ТГФ : ОП) $2 : 1; 1 : 1$ и $1 : 2$ с $M \approx 2500$ были получены в результате совместной полимеризации ТГФ с ОП под действием тетрагидрофураната трехфтористого бора ($0,02$ моль/л) в растворе 1,2-дихлорэтана (66 об. %) [7].

Блок-сополимер ПТГФ с этиленовыми фрагментами в цепи (ПТГФЭ) получали из олигомерного ПТГФ с $\bar{M}_n = 500$ через промежуточное образование алкоголята натрия с последующей конденсацией с 1,2-дибромэтаном. Структуру образовавшегося блок-сополимера можно представить в виде $\sim (\text{CH}_2)_2 - [\text{TGF}] - (\text{CH}_2)_2 - [\text{TGF}] \sim$; где [TGF] — фрагменты цепи исходного олигомерного ПТГФ. Изменение M образца

в результате реакции поликонденсации оценивали вискозиметрически в ТГФ при 25° (концентрация раствора 1,4 вес. %). Величины приведенных вязкостей олигомеров с $M = 500$ и 1700 и синтезированного сополимера равны 0,009; 0,26 и 0,295 соответственно. Из этих данных видно, что молекулярный вес сополимера выше 1700, т. е. в среднем в одной сополимерной макромолекуле находится 3—4 молекулы исходного олигомера.

Измерение низкотемпературных спектров проводили с помощью методики, описанной ранее [8]. В качестве спектральных растворителей использовали: сероуглерод — в области 565 cm^{-1} и смесь (1 : 1) метилаль — диэтиловый эфир — в области 750 cm^{-1} .

Результаты и их обсуждение

Известно [1, 2], что в общем случае коэффициент экстинкции ε_j спектральной полосы, относящейся к цепочечным колебаниям, в пересчете на одно мономерное звено, зависит от длины j регулярно построенной последовательности, в которой находится данное поглощающее звено. При этом если имеет место равенство $v^0 = \text{const} = v^0$ и если не действуют дополнительные правила отбора, например, относящиеся к поглощению последовательностей с четным или нечетным числом звеньев [9], то зависимость $\varepsilon_j = \varepsilon(j)$ при частоте v^0 имеет вид монотонно возрастающей кривой, асимптотически приближающейся к некоторой фиксированной величине при $j \rightarrow \infty$ (рис. 1, кривая 1). Основной предпосылкой метода является допущение о том, что зависимость $\varepsilon_j = \varepsilon(j)$ с некоторой степенью точности можно представить в виде ступенчатой функции, изображенной на рис. 1, кривая 2.

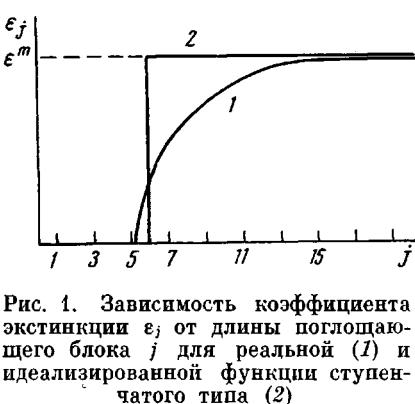


Рис. 1. Зависимость коэффициента экстинкции ε_j от длины поглощающего блока j для реальной (1) и идеализированной функции ступенчатого типа (2).

Другими словами, коэффициент экстинкции одного мономерного звена, находящегося в последовательностях с длинами, превышающими некоторое значение m , принимается равным фиксированной величине $\varepsilon_m = \lim \varepsilon_j$,

а в последовательностях с $j < m$ — нулю. Так как в общем случае величина m различна для разных полос, измеряя интенсивности набора полос, соответствующих значениям m_1, m_2, \dots, m_N , можно оценить содержание полимерных блоков с длинами, заключенными в интервалах $0 < j < m_1, m_1 < j < m_2, \dots, m_{N-1} < j < m_N$. Точность такой оценки определяется, в основном, корректностью замены реальной зависимости $\varepsilon_j = \varepsilon(j)$ функцией ступенчатого типа.

Этот метод, как и метод АФП, предполагает измерение ИК-спектров полимерных цепей, освобожденных от конформационных дефектов. В связи с этим в данной работе применялась методика измерения спектров разбавленных растворов полимеров при низких температурах. На этом вопросе следует остановиться подробнее. Ранее [8] уже отмечалось, что полимерная молекула, находящаяся в разбавленном растворе, по мере его охлаждения стремится перейти в одну из своих наиболее выгодных конформаций, обычно реализуемых в кристаллическом состоянии. Молекула полимера ТГФ не является в этом смысле исключением. Более того, обнаружено, что образование регулярных конформаций в растворе характерно для этого полимера даже при комнатной температуре [10].

На рис. 2 представлены ИК-спектры гомополимера ТГФ-1700 в кристаллическом состоянии, а также его растворов в CS_2 или смеси метилаль — диэтиловый эфир при 50, 25, -50 и -90°*. Из рисунка видно, что по мере охлаждения раствора наблюдаются закономерные изменения в спект-

* Количество поглощающего вещества, находящегося на пути светового пучка, в случае кристаллической пленки и раствора подбирали в каждом данном эксперименте одинаковым.

ре, сводящиеся в основном к сужению полос поглощения и увеличению их интенсивностей в максимуме. Такие изменения обычно имеют место при переходе образцов в упорядоченное состояние. В данном случае можно сделать вывод о том, что конформация регулярных цепей в растворах при низких температурах совпадает с конформацией макромолекул в кристаллической решетке. Это подтверждается фактом полного совпадения спектров раствора при -90° и кристаллического образца. Необходимо также отметить, что интенсивности полос по мере охлаждения раствора полимера асимптотически приближаются к интенсивностям соответствующих полос в спектре кристаллического ПТГФ* (рис. 2). Отсюда следует, что охлаждение раствора способствует разворачиванию макромолекул, которые переходят при этом в состояние одномерного кристалла, причем длина распрямленных отрезков достигает в пределе длины цепей в кристаллитах, способных дать дифракционные максимумы на дифрактограмме, т. е. длины порядка 100 Å. Все это позволяет утверждать, что макромолекулы ПТГФ в низкотемпературных растворах в рамках чувствительности ИК-спектрального метода освобождены от конформационных дефектов. Заметим попутно, что сопоставление спектров растворов при 25 и 50° показывает наличие определенной упорядоченности в растворе при комнатной температуре.

Сравнение спектров гомополимеров ОП и ТГФ показало, что для анализа РДП сополимера ТГФ – ОП подходят только две полосы: 565 и 750 см^{-1} , относящиеся к деформационным колебаниям групп ОСС и ССС и маятниковым колебаниям групп СН₂ в молекуле ПТГФ соответственно [12]. Все прочие полосы в спектрах ПТГФ и ПОП взаимно перекрываются. Кроме того, анализ РДП ПОП затруднен наличием тактичности в этом полимере [1]. В связи с этим в настоящей работе определяли длины последовательностей, состоящих только из звеньев ТГФ.

Измерение пороговой чувствительности m выбранных полос производили с использованием спектров олигомеров модельных соединений. Для каждого из олигомеров с \bar{M}_n измеряли температурную зависимость интенсивностей полос 565 и 750 см^{-1} и определяли положение асимптоты при $T \rightarrow 0$ ($\varepsilon(\bar{M}_n)$, рис. 3). Точки, соответствующие значениям $\varepsilon(\bar{M}_n)$, в зависимости от \bar{M}_n приведены на рис. 4. Из полученных данных следует, что полосы 565 и 750 см^{-1} чувствительны к блокам длиной в 6 и 4 звена и обладают предельными коэффициентами экстинкции $\varepsilon^6 = 0,86$ и $\varepsilon^4 = 0,2$ соответственно.

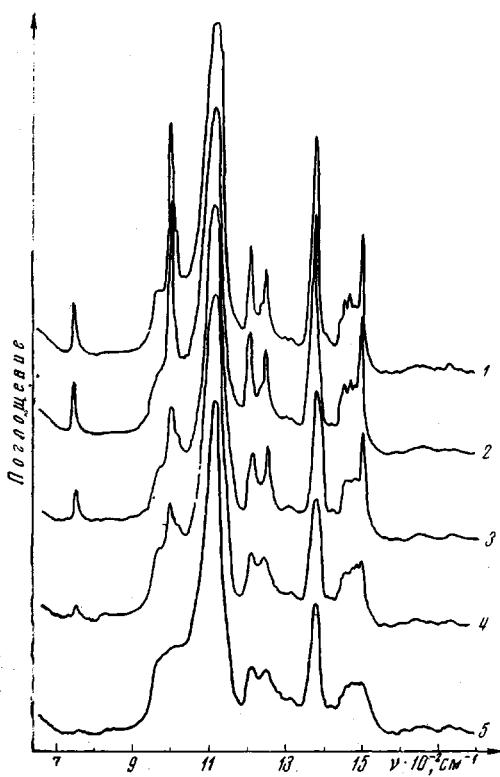


Рис. 2. ИК-спектры поликристалла (1) и растворов ПТГФ-1700 при -90 (2), -50 (3), 25 (4) и 50° (5)

* Степень кристалличности, определенная методом рентгеновского рассеяния, составляла $\sim 80\%$ [11].

Чтобы доказать корректность применения градиуровки, полученной на основе анализа спектров олигомеров, к исследованию сополимеров были проведены два эксперимента, позволяющие учесть влияние природы концевых групп и дефектов на параметры рассматриваемых полос. Один из указанных экспериментов состоял в измерении спектров ацетилированных образцов. Как видно из рис. 4, точки, соответствующие этим образцам, не выпадают из общей зависимости. Для оценки влияния дефектов типа сополимерных стыков был синтезирован с помощью реакции поликонденсации из исходного олигомера ПТГФ-500 и исследован на основе описанной методики блок-сополимер ПТГФ с этиленовыми фрагментами в цепи. В табл. 1 приведены величины ε_{500}^0 для олигомера, его ацетилированного аналога и ПТГФЭ.

Как видно, имеет место удовлетворительное совпадение измеренных коэффициентов для различных образцов, отличающихся между собой только типами дефектов. Полученный результат позволяет считать, что независимо от типа встречающихся в нашем случае нарушений регулярности связь между ε_{500}^0 и j носит однозначный характер и описывается кривыми, представленными на рис. 4.

Рис. 3. Зависимость коэффициентов экстинкции полосы 750 см^{-1} от обратной температуры для фракций ПТГФ с $\bar{M}_n = 276$ (1), 301 (2), 368 (3), 614 (4), 1000 (5) и 2294 (6)

цлов, отличающихся между собой только типами дефектов. Полученный результат позволяет считать, что независимо от типа встречающихся в нашем случае нарушений регулярности связь между ε_{500}^0 и j носит однозначный характер и описывается кривыми, представленными на рис. 4.

Следует подчеркнуть, что из-за небольшого содержания регулярного материала в сополимерных образцах съемку спектров приходилось производить при больших концентрациях полимера в растворе (~ 10 вес. %). В этом случае, как показал опыт, зависимость оптической плотности соответствующей полосы в низкотемпературном спектре от концентрации по-

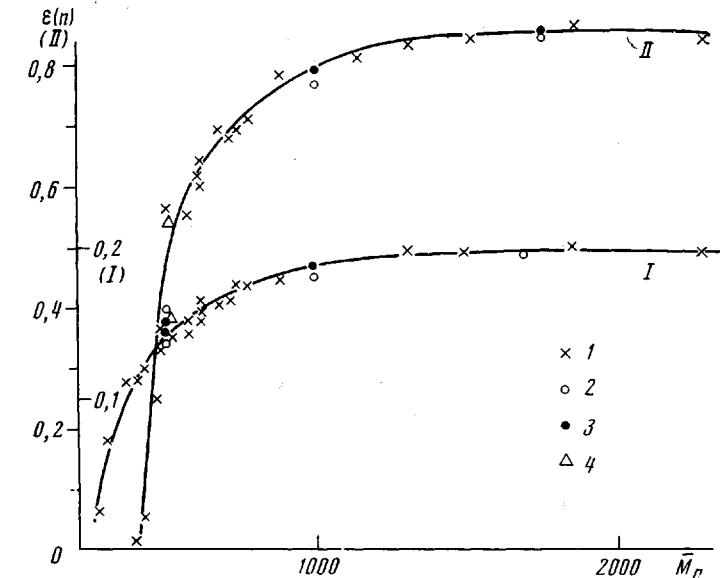


Рис. 4. Зависимость предельного по температуре коэффициента экстинкции полос 750 см^{-1} (I) и 565 см^{-1} (II) от молекуларного веса для олигомерных фракций (I); исходных гликолей (2); ацетилированных олигомеров (3) и блок-сополимера (4)

лимера не подчиняется линейному закону. Такое отклонение от закона Ламберта — Беера связано, по-видимому, с неполным раскручиванием макромолекулярных цепей при понижении температуры вследствие вязкостных затруднений. В связи с этим ИК-спектры каждого из сополимерных образцов измеряли при нескольких концентрациях и производили экстраполяцию наклона касательной к кривой до бесконечного разбавления. Совпадение интенсивностей полос в низкотемпературных спектрах разбавленных растворов исходного олигомера и блок-сополимера указывает на то, что в данном случае регулярные участки цепи в сополимере разворачиваются при понижении температуры точно так же, как и молекулы олигомеров.

С помощью полученных данных были рассчитаны функции распределения для нескольких образцов сополимера ТГФ — ОП. Экспериментальные результаты представлены в табл. 2. Там же приведены значения РДП, рассчитанные на основании кинетических параметров сополимеризации.

Остановимся на результатах расчета распределения несколько подробнее. Известно, что при совместной полимеризации чередование мономерных звеньев определяется величинами их относительных активностей r_1 и r_2 : чем меньше значения r_1 и r_2 , тем больше тенденция к чередованию. Для системы ТГФ — ОП указанные параметры определены путем расчета на электронно-вычислительной машине и оказались равными $r_{\text{ТГФ}} = 0,5$ и $r_{\text{ОП}} = 0,1$ [7]. Расчетная программа для ЭВМ составлена с учетом обратимости гомополимеризации ТГФ и позволяет следить за изменением концентрации тетрагидрофурановых блоков, включающих до 15 мономерных

Таблица 1

Коэффициенты экстинкции в пересчете на одно мономерное звено в ряду образцов с различными дефектами

Образец	ε_{500}	
	565 см^{-1}	750 см^{-1}
Гликоль	0,395	0,138
Ацетилированный олигомер	0,375	0,143
Сополимер	0,380	0,147

Таблица 2

Значения параметров распределения по длинам блоков ТГФ в сополимерах ТГФ — ОП, определенные кинетическим и спектральным методами

Состав сополимера ТГФ:ОП	Звенья ТГФ в блоках различной длины, вес. %					
	1 — 3		4 — 6		7 и выше	
	кинетически	спектрально	кинетически	спектрально	кинетически	спектрально
1 : 2	97,0	95,5	2,8	4,5	0,2	0
1 : 1	85,0	87,0	12,0	13,0	3,0	0
2 : 1	73,2	76,8	17,5	18,0	9,3	5,2

звеньев. По этой же программе произведены вычисления параметров распределения, которые сопоставлены с экспериментальными значениями РДП в табл. 2. Как видно, наблюдается хорошее совпадение между величинами РДП, определенными двумя методами. Анализ погрешностей метода показывает, что минимальная ошибка наблюдается для наиболее «крутых» функций $\varepsilon(j)$ и наиболее «плотных» функций распределения по длинам тетрагидрофурановых блоков $C(j)$ в точке их замены на функцию ступенчатого типа.

Ввиду того, что крутизна функции $C(j)$ заранее не известна, произвести корректное определение ошибки метода не представляется возможным. Тем не менее крутизна функции $\varepsilon(j)$ может дать некоторое представление о величине такой ошибки.

В нашем случае совпадение результатов анализа РДП, проведенного с помощью двух независимых методов, указывает на то, что оценка микроструктуры сополимеров ТГФ – ОП на основе данного метода может быть произведена достаточно надежно.

Авторы выражают свою признательность Л. И. Сарыниной и В. В. Евреинову за предоставление олигомеров ПТГФ.

Выводы

1. Предложен метод анализа распределения по длинам мономерных последовательностей тетрагидрофурана в его сополимерах с окисью пропилена.

2. Произведено измерение распределения по длинам регулярных блоков в образцах сополимеров ТГФ – ОП. Наблюдается хорошее совпадение параметров распределения, полученных на основе предложенного метода и рассчитанных путем обработки кинетических данных. Проведена оценка погрешностей метода.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
28 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Кумпаненко, Н. В. Птицына, К. С. Казанский, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., А15, 594, 1973.
2. М. Kobayashi, K. Akita, H. Tadokoro, Makromolek. Chem., 118, 324, 1968.
3. В. Н. Кузнецов, В. Б. Коган, Л. А. Венкстерн, С. Д. Вогман, Т. А. Усатова, В. М. Морозов, Высокомолек. соед., А12, 2768, 1970.
4. А. И. Кузаев, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., А12, 1033, 1970.
5. В. В. Евреинов, В. И. Гербич, Л. И. Сарынина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., А12, 829, 1970.
6. Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., А9, 2754, 1967.
7. А. И. Кузаев, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, Г. А. Миронцева, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., А11, 443, 1969.
8. И. В. Кумпаненко, К. С. Казанский, Высокомолек. соед., А13, 719, 1971.
9. J. H. Schachtschneider, K. G. Shnyder, J. Polymer Sci., C7, 99, 1964.
10. Э. С. Панкова, Диссертация, 1967.
11. Э. Ф. Вайнштейн, М. Я. Кушнерев, А. А. Попов, С. Г. Энтелис. Высокомолек. соед. А12, 1668, 1970.
12. K. Imada, H. Tadokoro, A. Umehara, S. Murahashi, J. Chem. Phys., 42, 2807, 1965.

STUDY OF THE STRUCTURE OF PROPYLENE OXIDE-TETRAHYDROFURAN COPOLYMERS

I. V. Kumpansenko, A. I. Kuzaev, G. A. Mirontseva,
S. G. Entelis

Summary

A method of analysis is proposed for the length distribution of the sequences of tetrahydrofuran units in its copolymers with propylene oxide. The method is based on the measurement of the IR-spectra of diluted solutions of these copolymers at low temperatures. By means of this method the length distribution of regular blocks in some samples of copolymers has been measured. The distribution parameters obtained by the proposed method show good coincidence with those calculated from the kinetic data.