

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1976

УДК 541.64:539.199

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СРЕДНЕЙ ДЛИНЫ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЕЙ ХИМИЧЕСКИ И СТРУКТУРНО ОДНОТИПНЫХ МОНОМЕРНЫХ ЗВЕНЬЕВ В ГОМО- И СОПОЛИМЕРАХ

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

Предложен метод определения средней длины последовательностей химически и структурно однотипных мономерных звеньев в гомо- и сополимерах посредством измерения оптических плотностей ИК-спектральных полос при низких температурах. Показано, что измеряемая средняя длина, названная среднеоптической, при определенных условиях близка к среднечисленной. Метод проиллюстрирован на примере определения средних длин оксиэтиленовых последовательностей в сополимерах «Плюроник».

Средняя длина последовательности однотипных мономерных звеньев в макромолекулах (блочность) остается одной из наиболее трудно определяемых и вместе с тем важных характеристик полимерного материала. В предыдущих работах [1, 2] нами был описан один из методов определения блочности, основанный на измерении ИК-спектральной огибающей в интервале частот, чувствительных к длинам регулярных макромолекуллярных спиралей. С его помощью была изучена структурная неоднородность гомополимеров окиси пропилена. Однако в ряде случаев возможности такого метода могут не реализоваться ввиду того, что большая часть полос поглощения, активных в ИК-спектре, все же малочувствительна по частоте к указанным длинам. Ситуация усложняется перекрыванием интервала частот, достаточно чувствительных к длинам цепей, полосами иной природы, а также трудностями в подборе растворителя, который должен быть прозрачным в соответствующей спектральной области и позволять охлаждение растворов вплоть до -100° .

Все это вынуждает искать новые подходы, один из которых, основанный на изменении интенсивностей полос цепочечных колебаний, оказался, на наш взгляд, довольно перспективным. Действительно, опыт показывает, что интенсивности полос в ИК-спектрах значительно более чувствительны к структурным переходам в полимере, чем частоты. Более того, можно утверждать, что практически для всех полос цепочечных колебаний характерны изменения оптической плотности при вариации степени регулярности образца.

Интенсивности полос цепочечных колебаний использованы в ряде работ для оценки стереорегулярности гомополимеров и блочности сополимеров. В частности, Кобаяси и Тадокоро с сотр. [3] исследовали микроструктуру сополимеров стирола и стирола-д₁ и показали, что изменение интенсивностей полос спиральных последовательностей при увеличении доли дейтеростирола в сополимере аналогично изменениям, наблюдаемым при переходе изотактического ПС из высококристаллического состояния в расплав или раствор. Используя набор образцов сополимеров различного состава, авторы на основе кинетических данных рассчитали функции распределения по длинам однотипных последовательностей, а затем с помощью простой статистической обработки определили критические длины спиралей, при которых интенсивности полос становятся достаточно большими, чтобы их можно было измерить. Аналогичный прием применен

при изучении полимеров *n*-хлорстиrolа, пропилена и стирола [4, 5], а также сополимеров этилена с пропиленом [6, 7], стирола с пропиленом [8], ТГФ с окисью пропилена [9].

Однако установленная эмпирическим путем взаимосвязь между интенсивностью полосы нормального колебания макроцепей и их средней длиной теоретически не обоснована. Такое исследование явно необходимо потому, что, во-первых, до сих пор не ясно, какому типу усреднения (среднечисленному, средневесовому и т. п.) соответствует спектрально определяемая величина «средней» длины мономерной последовательности, и, во-вторых, в связи с тем, что точность измерения этой величины должна существенно зависеть как от параметров распределения по длинам этих последовательностей, так и от вида зависимости интенсивности от длины цепи.

Теория метода. С принципиальной точки зрения метод измерения средней длины регулярных блоков состоит в том, что наблюдаемая при постепенном понижении температуры раствора предельная интенсивность * поглощения полосы несет информацию о блоциности, поскольку в конформационном смысле блок максимально упорядочен. Общее решение поставленной задачи невозможно без некоторых допущений, которые следует оговорить специально.

Одной из основных является проблема учета конформационной неупорядоченности, под которой мы подразумеваем нарушение пространственной симметрии макроцепей вследствие локального перехода звеньев в одно из состояний, не соответствующих спиральной конформации. Этот вопрос нами детально исследован [10]. В частности, отмечалось, что измерение ИК-спектров разбавленных полимерных растворов при низких температурах в известной степени дает возможность исключить влияние конформационной нерегулярности на спектральную картину.

Существенной является также проблема учета вклада в спектральное поглощение колебательных переходов в конформационно разупорядоченных участках макроцепей. Теоретическое рассмотрение этой проблемы затруднено из-за отсутствия подходов к строгому анализу колебаний в таких системах. Тем не менее, возможно моделирование нерегулярных участков с последующим расчетом спектров соответствующих моделей [11]. Вероятность образования фрагментов различной конформации при этом может быть оценена априорно. Ситуация упрощается ввиду того, что различие между величинами частот конформеров, как правило, превышает полуширину линий, и, следовательно, поглощение неупорядоченных участков «размазывается» на достаточно широком интервале частот. Это обстоятельство является одной из причин того, что интенсивность «нерегулярных» полос в спектрах гораздо меньше интенсивности полос «регулярных».

Имеется и другая, пожалуй, более существенная причина, которая кроется в механизме когерентного поглощения [12]. Дело в том, что интенсивность поглощения излучения регулярной цепью связанных диполей, отнесенная к одному диполю, линейно зависит от длины цепи, которая, следует еще раз подчеркнуть, считается регулярной. Любые, в том числе и конформационные, нарушения регулярности резко уменьшают среднюю длину цепей, а следовательно, и интенсивность поглощения. Конформационные неупорядоченные фрагменты в полимерных цепях представляют собой (с точки зрения теории колебаний связанных осцилляторов) мономерные и гораздо реже димерные образования. Следовательно, соответствующая им суммарная интенсивность поглощения составляет незначительную величину даже при существенной доле конформационно неупорядоченных участков.

* Есть экспериментальные и теоретические основания полагать, что кривая изменения интенсивности с температурой является источником информации о распределении блоков по длинам.

Итак, допустим, что распределение по длинам конформационно регулярных участков в исследуемом образце при определенных температурных условиях и в соответствующем растворителе совпадает с распределением по длинам последовательностей химически и конфигурационно однотипных мономерных звеньев. Для спектрального анализа этих распределений необходимо предварительно установить связь между интенсивностью любого цепочечного колебания и длиной индивидуальной мономерной последовательности. Используем для этого так называемое кластерное

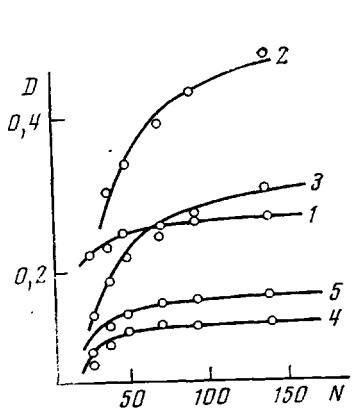


Рис. 1

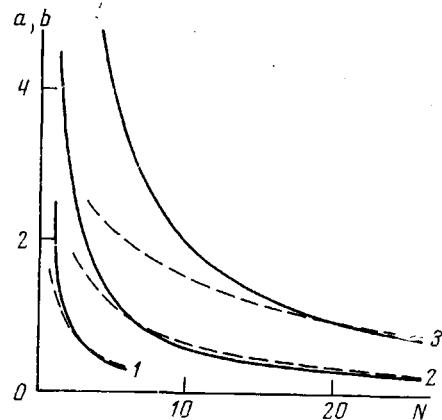


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости оптических плотностей полос 1062 (1), 1150 (2), 1284 (3), 1350 (4) и 1364 см^{-1} (5) в ИК-спектрах гомо- и сополимеров оксиэтиленовой последовательности. Кривые рассчитаны из уравнений (1) с оптимизированными значениями параметров q и $D(\infty)$

Рис. 2. Зависимости величин $a = 2q/N(1-q^2)$ (сплошные линии) и $b = -\ln[1-2q \cdot (1-q^N)/N(1-q^2)]$ (штриховые линии) от N при значениях $q = 0,6$ (1), $0,85$ (2) и $0,95$ (3)

приближение [13], в соответствии с которым в процессе колебательного анализа полимерная цепь может быть аппроксимирована совокупностью конечных цепей, причем распределение по длинам последних совпадает с таковым для регулярных спиральных последовательностей в рассматриваемом полимере.

Кластерное приближение дает возможность применять выводы из теории колебаний конечных цепей к системам типа блок-сополимеров. Выражение для оптической плотности поглощения ИК-излучения конечной полимерной цепью, выведенное нами ранее [12] с учетом ангармонизма, имеет вид

$$D(N) = D(\infty) + \lg \left[1 - \frac{2q(1-q^N)}{N(1-q^2)} \right], \quad (1)$$

где $D(N)$ — оптическая плотность полосы поглощения цепочечных колебаний для цепи, состоящей из N звеньев; q — вероятность «просачивания» фонона — параметр, учитывающий ангармонизм колебаний.

Параметры $D(\infty)$ и q в соотношении (1) определяются путем анализа спектров модельных соединений, например олигомеров с достаточно узким ММР.

На рис. 1 приведены типичные кривые $D=D(N)$ для ряда полос поглощения в спектре полиэтиленоксида [18]. Для всех кривых наблюдается более или менее быстрое «запределивание», однозначно связываемое с величиной параметра q .

Возможным источником ошибок при построении градиуровочной кривой по уравнению (1) может быть неполная «спирализация» молекул олигомера в исследуемом образце. Этот вопрос требует тщательной экспериментальной проверки, например путем измерения спектров монокри-

сталических индивидуальных веществ аналогично тому, как это было проделано в работах Снайдера для n -парафинов [14] и Миядзавы для полиглинов [15].

С учетом сделанных выше предположений можно получить следующее выражение для оптической плотности полосы цепочечных колебаний в низкотемпературном ИК-спектре полимера с весовым распределением по длинам последовательностей $w(N)$

$$D^0 = \sum_{N=1}^{\infty} w(N) D(N) \quad (2)$$

Соотношение (2), где оптическая плотность в спектре исследуемого полимера представлена в виде линейной суперпозиции оптических плотностей цепей различной длины, содержит в неявном виде предположение о независимости частоты рассматриваемого цепочечного колебания от длины цепи.

Подставив выражение (1) для $D(N)$ в (2) и учитя нормированность распределения $w(N)$, получим

$$D^0 = D(\infty) + \sum_{N=1}^{\infty} w(N) \lg \left(1 - \frac{2q(1-q^N)}{N(1-q^2)} \right)$$

или

$$\Delta = \frac{D(\infty) - D^0}{\lg e} = - \sum_{N=1}^{\infty} w(N) \ln \left[1 - \frac{2q(1-q^N)}{N(1-q^2)} \right], \quad (3)$$

где e — основание натуральных логарифмов.

Анализ соотношения (3) показывает, что величина интенсивности полосы поглощения в ИК-спектре характеризует среднюю ММ регулярной последовательности мономерных звеньев. Эта «среднеоптическая» масса \bar{M}_0 зависит от параметра q , а следовательно, от особенностей поведения той полосы поглощения, с помощью которой она измеряется и может быть рассчитана строго из известного распределения $w(N)$ путем решения трансцендентного уравнения

$$\frac{1-q^{\bar{M}_0}}{\bar{M}_0} = \frac{1-q^2}{2q} \left[1 - \prod_{i=1}^{\infty} \left[1 - \frac{2q(1-q^N)}{N(1-q^2)} \right]^{w(N)} \right] \quad (4)$$

Попытаемся установить место этой массы в ряду общепринятых средних ММ, для чего разложим логарифм в правой части выражения (3) по степеням $2q(1-q^N)/(1-q^2)N$

$$\begin{aligned} \Delta &= \frac{2q}{1-q^2} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{w(N)}{N} - \frac{2q}{1-q^2} \sum_{N=1}^{\infty} w(N) \frac{q^N}{N} + \\ &\quad + \frac{1}{2} \left(\frac{2q}{1-q^2} \right)^2 \sum_{N=1}^{\infty} w(N) \left(\frac{1-q^N}{N} \right)^2 + \dots \end{aligned} \quad (5)$$

Обозначив сумму, начиная со второго слагаемого в правой части (5), через σ и принимая во внимание, что нулевой момент распределения

$$\mu_0 = \frac{1}{\bar{M}} = \sum_{N=1}^{\infty} \frac{w(N)}{N}, \text{ где } \bar{M}_n — \text{ среднечисленная ММ, получим}$$

$$\Delta = \frac{2q}{1-q^2} \mu_0 + \sigma \quad (6)$$

Численный анализ выражений (3) и (6) показывает, что величиной σ

в большинстве реальных случаев можно пренебречь. На рис. 2 для сравнения приведены зависимости от N величин $\frac{2q}{1-q^2} \frac{1}{N}$ и $-\ln \left[1 - \frac{2q(1-q^N)}{(1-q^2)N} \right]$,

на которые умножаются доли фракций $w(N)$ в процессе суммирования в соответствии с приближенной (6) и точной (3) формулами при различных разумных значениях q . Как видно, уже при малых N обе кривые сходятся. Отсюда следует, что при отсутствии низкомолекулярных фракций в распределении или при использовании спектральных полос с малыми величинами q измеряемые средние длины мономерных последовательностей совпадают со среднечисленными.

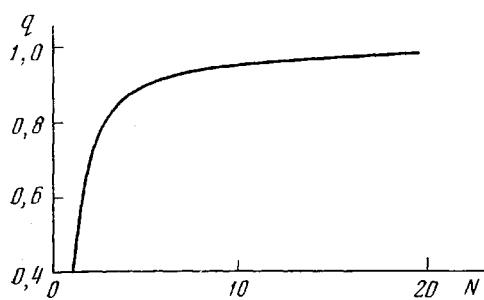


Рис. 3

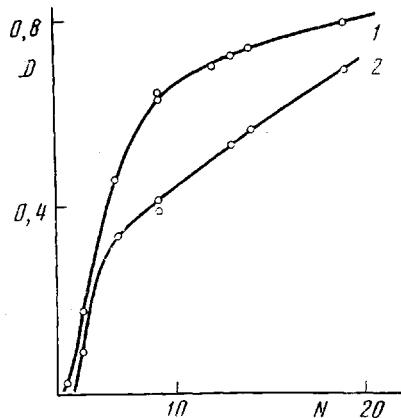


Рис. 4

Рис. 3. Граница области (справа от кривой) значений q и N , при которых относительное отклонение среднеоптической длины от среднечисленной не превышает 15%

Рис. 4. Зависимости оптических плотностей полос 848 (1) и 1284 (2) см⁻¹ в низкотемпературных ИК-спектрах эталонных образцов от средней длины оксиэтиленовой последовательности

При достаточно больших длинах последовательностей целесообразно пользоваться полосами с большими значениями q , так как точность измерений на таких полосах выше вследствие их запределивания при больших длинах N . Во всяком случае, среднеоптическая длина последовательности полосы с $q \leq 0,7$ отличается от среднечисленной длины не более, чем на 10% практически во всем возможном интервале длин цепей. На рис. 3 представлены границы допустимых значений q и N , в пределах которых относительная ошибка отклонения среднеоптической длины последовательности от среднечисленной не превышает 15%.

Здесь следует отметить, что последняя оценка, которая, в сущности, относится к случаю максимально широкого распределения, дает при данном q верхнюю границу отклонения среднеоптической длины цепи от среднечисленной. При переходе к распределениям с реальными ширинами величина отклонения резко падает. Так, например, для прямоугольного распределения с отношением средневесовой длины к среднечисленной, равным 1,06, относительное расхождение указанных величин 5%.

Отсутствие информации относительно величины q и содержания низкомолекулярных фракций в полимере не запрещает использовать градуировку $D=D(N)$ для определения средних длин последовательностей. Однако при этом следует всегда помнить, что измеряемая среднеоптическая длина может не совпадать со среднечисленной. Предварительный анализ показывает, что, по-видимому, $M_0 \leq M_n$, однако этот вопрос требует более детального исследования.

До сих пор молчаливо предполагалось, что точность измерения средних длин последовательностей одинакова во всем интервале изменения

этих длин. Однако, как это следует из вида зависимости (1) (рис. 1), точность резко падает при длинах, соответствующих «запределенному» участку этой зависимости. Следовательно, величина вклада в поглощение фракций с указанными длинами не зависит от длины, и измерение с помощью градуировки, относящейся к одной полосе поглощения, дает не саму длину, а только ее нижнюю границу. Средняя длина в точности совпадает со своим нижним граничным значением только в случае, когда доля «высокомолекулярных» фракций на «запределенном» участке незначительна, т. е. при достаточно малых ширинах распределения. Последнее легко может быть установлено независимым определением средней длины из градуировки для другой полосы с отличающимся значением параметра q . Если величины средних длин, измеренные, по крайней мере, с помощью двух градуировочных зависимостей типа (1) с отличающимися значениями q , совпадают, это указывает на то, что полученные величины близки к истинным.

В качестве объектов исследования были выбраны блок-сополимеры «Плюроник» (фирма «Wyandotte Chem., Co», США), в молекулах которых длина полиоксиэтиленовых блоков варьируется в широких пределах [16]. Для построения градуировочных кривых, выраженных уравнением (1), использовались моно- и полидисперсные эталонные образцы полиэтиленгликолов (ПЭГ) фирм «Merck-Schuchardt» и «Fluka A. G., Buchs S. Q.» с $M=300-6000$, а также 4- и 5-глимы. Полидисперсность ПЭГ, с учетом данных [17], лежит в пределах 1,00–1,14. Анализ спектров этих образцов показал, что наиболее подходящими с точки зрения определения блоchности являются полосы 848 и 1284 см^{-1} , относящиеся к маятниковым и симметричным крутильным колебаниям CH_2 -групп соответственно [15]. Оптические плотности этих полос измеряли в ИК-спектрах эталонных веществ при температурах около -100° . С целью внутренней нормировки в расчетах использовали отношения оптических плотностей исследуемых полос к полосе валентных колебаний CH_2 -групп (2880 см^{-1}). Выбор этой полосы в качестве внутреннего эталона толщины оправдан тем, что, во-первых, валентные колебания метиленовых групп наиболее характеристичны из всех нормальных колебаний полимерной цепи, а значит, менее всего чувствительны к изменению ее длины и, во-вторых, оптическая плотность данной полосы слабо зависит от состава сopolимеров оксиэтилена с окисью пропилена, блоchность которых подлежала исследованию.

Указанные отношения оптических плотностей в виде функции от длины оксиэтиленовой цепи приведены на рис. 4. Как видно, все экспериментальные точки, вне зависимости от природы образцов и характера концевых групп, ложатся на единые кривые с незначительным разбросом. Этот факт косвенно подтверждает правильность вывода о том, что оптическая плотность цепочечного колебания характеризует среднечисленную длину спирали, так как в противном случае наблюдался бы разброс точек, отражающий различную ширину распределения для разных образцов. Отсутствие влияния концевых групп указывает на корректность кластерного приближения в данном случае. С использованием приведенных на рис. 4 градуировочных кривых были определены средние длины оксиэтиленовых последовательностей в нескольких образцах сopolимеров «Плюроник». Результаты представлены в таблице.

Следует подчеркнуть, что различие между длиами оксиэтиленовых последовательностей, определенными по кривым 1 и 2 рис. 4, не превышает единицы в абсолютных величинах, что в соответствии с высказанным подтверждает истинность измеряемых величин и указывает на малую ширину распределения. Из этого факта следует, что приведенные в последней колонке таблицы величины характеризуют среднечисленные длины последовательностей. Это подтверждается также хорошим совпадением определяемых из ИК-спектров длин с задаваемыми в ходе синтеза блок-сополимеров.

Для измерения средней длины однотипных блоков в рассматриваемых сополимерах предлагалось [19] использовать ИК-спектральное определение стыковых звеньев $\text{CH}_2-\overset{|}{\text{CH}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ на полосе $10,3 \text{ мкм}$. Анализ



показывает, что такой подход применим только к статистическим сополимерам либо к блок-сополимерам низкой ММ (максимальная длина блока не должна превышать 5–7 звеньев). Из методов ЯМР, широко используемых при анализе сополимеров такого типа [20, 21] для решения задачи о средних длинах блоков, применим лишь ЯМР-¹³C [22], что пока нельзя считать широко доступным. Несомненно, что следовало бы апробировать данный подход на статистических сополимерах, но мы не располагали достаточно надежными образцами.

**Сравнение среднечисленных и среднеоптических длин
полиоксиэтиленовых блоков эталонных образцов**

Наименование образцов	Среднечисленная длина полиокси- этиленового блока *	Длины, определяе- мые из ИК-спектров
PL-44	9,1	8,8
PL-61	2,2	1,7
PL-62	5,0	4,85
PL-64	12,8	13,7
PF-68	80	80 **
PL-72	5,9	6,14

* Согласно строению цепи полимера.

** Данные получены на основе методики, описанной в [18].

Следует в заключение отметить, что определение средней длины олигомерной молекулы в сочетании с анализом концевых групп позволит оценивать функциональность макромолекул, являющуюся важной характеристикой в случае олигомеров. Результаты показывают, что этот подход применим к полиэтиленгликолям с длиной N порядка 100.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
21 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Кумпаненко, Н. В. Птицына, К. С. Казанский, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A15, 594, 1973.
2. Н. В. Птицына, К. С. Казанский, И. В. Кумпаненко, Г. Н. Банзырев, Высокомолек. соед., A14, 403, 1972.
3. M. Kobayashi, K. Tsumura, H. Tadokoro, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1493, 1968.
4. M. K. Kobayashi, K. Akita, H. Tadokoro, Makromolek. Chem., 118, 324, 1968.
5. G. Zerbi, M. Gassoni, F. Ciampelli, Spectrochim. acta, A23, 301, 1967.
6. Ю. В. Киссин, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., A9, 1374, 1967.
7. C. Tosi, P. Corradini, A. Valvassori, F. Ciampelli, J. Polym. Sci., C22, 1085, 1969.
8. А. Данкович, Ю. В. Киссин, Высокомолек. соед., A12, 802, 1970.
9. И. В. Кумпаненко, А. И. Кузев, Г. А. Миронцева, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A15, 685, 1973.
10. И. В. Кумпаненко, К. С. Казанский, В сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 64.
11. G. Zerbi, L. Pisari, F. Cabassi, Molec. Phys., 22, 241, 1971.
12. Р. Эбинден, Инфракрасная спектроскопия высокополимеров, «Мир», 1966.
13. F. Jonesawa, K. Morigaki, J. Progr. Teor. Phys., Suppl., 1973, № 53, 1.
14. R. G. Snyder, J. H. Schachtschneider, Spectrochim. acta, 19, 85, 1963.
15. H. Matsunaga, T. Miyazawa, K. Machida, Spectrochim. acta, A29, 771, 1973.
16. M. J. Schick, M. Dekker, Nonionic surfactants, N. Y., 1967, p. 1085.
17. H.-G. Elias, Makromolek. Chem., 103, 214, 1967.
18. Н. В. Чуканов, И. В. Кумпаненко, К. С. Казанский, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A18, 1793, 1976.
19. U. Gibson, O. Quicke, J. Appl. Polymer., 15, 2667, 1971.
20. P. W. Flanagan, R. A. Greff, H. F. Smith, Analyt. Chem., 35, 1283, 1963.
21. A. Mathias, N. Mellor, Analyt. Chem., 38, 472, 1966.
22. E. B. Whipple, P. J. Green, Macromolecules, 6, 38, 1973.