

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1976

УДК 541.64:547.422.22-31:543.422.4

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГОМО- И СОПОЛИМЕРОВ ОКИСЕЙ ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

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

Исследованы ИК-спектры гомо- и сополимеров окисей этилена и пропилена различного состава, молекулярной массы и блочности в области 700–4000  $\text{см}^{-1}$  в интервале температур –90–20°. Установлена возможность измерения распределения по длинам оксиэтиленовых последовательностей методом низкотемпературной ИК-спектроскопии.

Развитие производства полимеров окиси этилена (ОЭ), окиси пропилена (ОП) и их сополимеров, используемых в качестве ПАВ, а также полупродуктов для производства полиуретанов, делает насущной проблему комплексного описания свойств этого класса соединений.

Среди них наиболее важными являются состав, средние молекулярные массы и ММР, природа концевых групп и средняя функциональность, а также распределение по длинам однотипных мономерных последовательностей (ДОМП) в полимерной цепи. Изучению некоторых из этих характеристик было уделено более или менее значительное внимание. Так, еще в 1967 г. Уно с сотр. описали метод анализа состава сополимеров ОЭ–ОП по отношению полос поглощения в области валентных колебаний групп  $\text{CH}_2$  (полосы 2870 и 2975  $\text{см}^{-1}$ ) [1]. В работе [2] предложен метод определения  $M_n$  полиэтилен- $(\text{ПЭГ})$  и полипропиленгликоля (ППГ) по отношению оптических плотностей для плёнок при комнатной температуре в максимумах пики поглощения, обусловленных валентными колебаниями групп  $\text{OH}$  (пик 3360  $\text{см}^{-1}$ ) и  $\text{CH}_2$  (пик 2945  $\text{см}^{-1}$ ) соответственно. Однако авторы отмечают, что метод может быть успешно применен лишь в интервале молекулярных масс, ограниченном сверху  $M_n=8000$ , так как при больших молекулярных массах или при значительной толщине пленок, дающей достаточно интенсивный для измерений пик  $\text{OH}$ -групп при 3360  $\text{см}^{-1}$ , интенсивность эталонной полосы становится столь высокой, что не поддается измерению.

Более детальный анализ спектра поглощения ПЭО в растворах в области валентных колебаний  $\text{OH}$ -групп приведен в работе [3]. Сложность наблюдавшейся спектральной картины обусловлена разнотипностью  $\text{H}$ -связей, т. е. наличием свободных и связанных  $\text{OH}$ -групп, следствием чего является отсутствие линейной зависимости оптической плотности  $D$  от концентрации гидроксильных групп сон или даже полное отсутствие закономерности.

Распределение по ДОМП оставалось до настоящего времени практически вне сферы внимания исследователей. Связано это, в первую очередь, с отсутствием достаточно универсальных методов, подходящих для этой цели. Имеется лишь несколько работ, в которых предпринята попытка оценить среднюю длину изотактической оксипропиленовой последовательности методами ЯМР [4] и ИКС [5] и даже рассчитать распределение [6, 7], однако полученные результаты не распространялись на брутто-распределение ППО-блоков. Что же касается распределения по длинам ПЭО-фрагментов, то, насколько нам известно, оно до сих пор не изучалось.

Основной целью настоящей работы является определение средней ДОМП ПЭО-цепей в гомо- и сополимерах ОЭ и ОП различного состава и в разных комбинациях. Необходимость же совершенствования методов исследования состава и определения молекулярной массы сополимеров ОЭ и ОП вызвана тем, что эти характеристики тесно связаны со средней ДОМП, и данные о них могут служить источником для определения констант сополимеризации ОЭ и ОП.

**Определение  $\bar{M}_n$ .** Для определения концентрации гидроксильных групп использовали полосу поглощения в области 3200–3600  $\text{см}^{-1}$ , относящуюся к валентным колебаниям групп ОН.

При исследовании чистых олигомеров в виде пленок наблюдается иная спектральная картина, чем для их растворов, причем в последнем случае она усложняется вследствие того, что концевые гидроксильные группы могут образовывать Н-связи трех типов: с атомами О, находящимися в цепи, с другими гидроксильными группами и с молекулами растворителя [3]. Кроме того, часть групп OH, в соответствии с определенной константой равновесия, вообще не образует Н-связей. Учет этого обстоятельства приводит к необходимости определять концентрации гидроксильных групп либо по пику 3620  $\text{см}^{-1}$ , соответствующему колебаниям гидроксильных групп, не образующих Н-связей (например, в бескислородном растворителе при малых концентрациях [8]), либо по полосе колебаний Н-связанных гидроксильных групп, причем в последнем случае подразумевается, что система содержит в основном однотипные Н-связи. Последнее можно осуществить, используя сильно донорный, например кислородсодержащий, растворитель и работая при достаточно малых концентрациях полимера. В нашей работе использован второй вариант экспериментального учета эффекта комплексообразования. В качестве растворителя применяли ТГФ, предварительно высушенный над KOH, пропущенный через окись алюминия и дважды перегнанный. Следует отметить, что качество осушки растворителя должно быть достаточно высоким, поскольку экранирующее наложение спектра воды в исследуемой спектральной области может значительно снизить точность измерений.

Исследовали растворы с концентрациями 2–11 вес. %, в зависимости от молекулярной массы олигомеров. Толщину кюветы и концентрацию раствора подбирали в каждом конкретном случае с целью максимально повысить точность измерений. Спектры регистрировали на спектрофотометре UR-10. Предварительно проверяли независимость коэффициента экстинкции от концентрации полимеров (для ПЭГ с  $\bar{M}_n \approx 600$ ) в растворе. Проверка показала, что вплоть до концентрации раствора  $\sim 25\%$  закон ЛамBERTA — Бера хорошо выполняется.

Для всех изученных образцов как гомо-, так и сополимеров, измерены оптические плотности при частоте 3520  $\text{см}^{-1}$ . Интенсивность фона определяли из спектральной кривой при 3850  $\text{см}^{-1}$ .

Эти величины, в зависимости от концентрации гидроксильных групп, определенной независимо химическим методом, в виде точек представлены на рис. 1, из которого видно, что, вне зависимости от природы образцов, все точки ложатся на одну прямую. Тот факт, что зависимость оптической плотности валентных колебаний OH-групп от концентрации этих групп образует единую прямую, указывает на значительное смещение равновесия в сторону образования однотипных Н-связей между концевыми OH-группами и кислородом растворителя.

Стандартная ошибка, допущенная при построении градуировочной прямой (рис. 1), не превышает 3 %. Выпадение точки, соответствующей  $\bar{M}_n = 20\,000$ , объясняется, по-видимому, тем, что функциональность данного образца по гидроксилам отличается от двух, однако это трудно установить с хорошей степенью надежности. Анализ точности спектральных измерений с учетом максимально возможной для данного растворителя толщины слоя показывает, что с помощью предлагаемого метода можно определять  $\bar{M}_n$  полимеров с молекулярными массами до 40 000, причем относительная ошибка не превышает в худшем случае 10 %.

В заключение приведем формулу для расчета среднечисленных молекулярных масс полимеров

$$\bar{M}_n = 186 \cdot lc \left/ \lg \frac{I_{3850}}{I_{3520}} \right., \quad (1)$$

где  $l$  — толщина кюветы,  $мм$ ,  $c$  — концентрация полимера, вес.%;  $I$  — интенсивность поглощения при соответствующей частоте.

Простота расчета и пределы применимости показывают преимущество описанного метода по сравнению с измерением отношений оптической плотности, описанным в [2].

**Измерение состава сополимеров.** Для определения состава использовали полосы 2975 и  $2870 \text{ см}^{-1}$ , первая из которых относится к асимметричным колебаниям групп  $\text{CH}_3$ , а вторая представляет результат наложения полос симметричных валентных колебаний  $\text{CH}_3$ - и асимметричных валентных колебаний  $\text{CH}_2$ -групп [9].

Оптическую плотность при указанных частотах можно представить в виде  $D_{2975} = [K_1^n(1-x) + K_1^o x]l$ ;  $D_{2870} = [K_2^n(1-x) + K_2^o x]l$ , где  $x$  — мольная

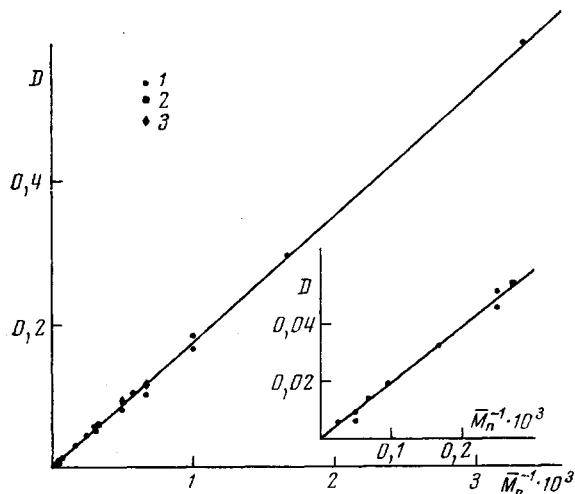


Рис. 1

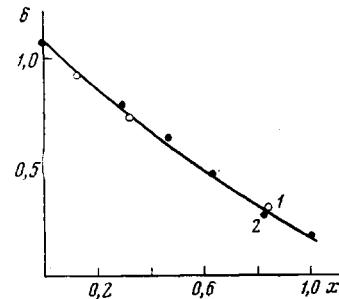


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость оптической плотности полосы валентных колебаний ОН ( $3520 \text{ см}^{-1}$ ) от обратной молекулярной массы гомополимеров ОЭ (1), ОП (2) и их сополимеров (3). Справа приведена та же зависимость в уменьшенном масштабе

Рис. 2. Зависимость отношения оптических плотностей полос  $\delta = D_{2975}/D_{2870}$  от мольной доли оксиэтиленовых звеньев в сополимерах (1) и смесях гомополимеров (2)

доля звеньев ОЭ;  $K_1^n, K_{1,2}^o$  — коэффициенты экстинкции ОЭ и ОП соответственно при частотах 2975 и  $2870 \text{ см}^{-1}$ ;  $l$  — толщина пленки сополимера.

С целью исключения из формул не поддающейся измерению толщины слоя образца, представляющего собой жидкую пленку, нанесенную на окошко из КВг, при расчетах использовали отношение оптических плотностей вышеуказанных полос

$$\delta = \frac{D_{2975}}{D_{2870}} = \frac{ax+b}{cx+1}, \quad (2)$$

где  $a$ ,  $b$  и  $c$  — комбинации коэффициентов экстинкции, определяемые экспериментально. Для построения градуировочной кривой в соответствии с уравнением (2) использовали метод наименьших квадратов.

На рис. 2 представлены экспериментальные точки, соответствующие смесям гомополимеров различного состава и сополимерам. Видно, что все точки, независимо от природы образца, ложатся на общую кривую, являющуюся, в соответствии с уравнением (2), гиперболой со следующими значениями параметров:  $a=-0,861$ ;  $b=1,086$ ;  $c=0,291$ , причем универсальность калибровки указывает на слабую чувствительность коэффициентов экстинкции к блочности сополимеров.

**Определение средней длины последовательности звеньев ОЭ.** Средняя ДОМП в сополимерах ОП–ОЭ может быть измерена на основе метода ИК-спектрального определения концентрации стыков блоков различной природы по интенсивности полосы  $971 \text{ см}^{-1}$  [10], причем при таком подходе подразумевается, что известны состав и среднечисленная молекулярная масса. При этом средняя длина последовательности звеньев типа 1

$$\text{может быть рассчитана по формуле: } m_1 = \frac{\bar{M}_n x_1}{\left[ \frac{n+3}{2} + \Delta n \right]} \quad \text{где } x_1 - \text{весовая}$$

доля звеньев типа 1,  $n$  – число стыков, приходящееся в среднем на каждую молекулу;  $\Delta n=1$ , если на обоих концах цепи находятся блоки типа 2;  $\Delta n=0$ , если на одном конце цепи находится блок типа 1, а на другом – типа 2; и, наконец,  $\Delta n=1$ , если на обоих концах цепи находятся блоки типа 1; квадратные скобки означают, что от знаменателя следует взять целую часть.

Такой подход требует, во-первых, безусловного определения полосы локальных колебаний стыков, а, во-вторых, при больших ДОМП (более 10 звеньев) малочувствителен; в частности, попытка проанализировать блочность сополимеров, изучаемых в настоящей работе, оказалась неуспешной.

Основная идея предлагаемого метода состоит в том, что коэффициент экстинкции  $\varepsilon$  спектральной полосы, обусловленной, хотя бы частично, цепочечными\* колебаниями, зависит от длины регулярной последовательности соответствующих поглощающих звеньев  $j$ . Если при этом частота данного цепочечного колебания не зависит от длины цепи (а это в случае ПЭО, как будет видно из дальнейшего, не всегда справедливо) и если не проявляются правила отбора, связанные с изменением симметрии при росте длины цепи [12, 13], то зависимость  $\varepsilon(j)$  примет вид кривой, проходящей через 0 при  $j=j_0$  и стремящейся к  $\varepsilon_\infty$  при  $j \rightarrow \infty$ . Если к тому же значения  $j_0$  для разных типов цепочечных колебаний окажутся различными, то это может позволить из зависимости  $\varepsilon(j)$  для ряда полос определить распределение по ДОМП.

Описанный метод применяли при изучении сополимеров стирола и стирола- $d_1$  [14],  $n$ -хлорстирола, пропилена и стирола [15, 16], этилена и пропилена [17, 18], стирола и пропилена [19], ТГФ и ОП [7].

В настоящей работе исследовали цепи ПЭГ, содержащие от 3 до 326 звеньев, причем было использовано предположение, что спектр цепочечных колебаний последовательности оксиэтиленовых звеньев практически совпадает с колебательным спектром цепочки той же длины, но со свободными концами.

Твердые полимеры с  $\bar{M}_n=1000$  и выше исследовали в виде пленок при комнатной температуре. С целью контроля толщины в образцы добавляли мелкодисперсный порошок железистосинеродистого калия  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  (20 вес. %), дающего группу полос поглощения в области  $2000$ – $2100 \text{ см}^{-1}$ . Предварительно для этого вещества была проверена независимость коэффициента экстинкции от степени дисперсности порошка. Зависимость оптической плотности от молекулярной массы исследовали для следующих полос поглощения [9, 20]:  $845$ ,  $1062$  и  $1150 \text{ см}^{-1}$  (суперпозиция маятниковых колебаний  $CH_2$ -групп и валентных колебаний  $C-O$  и  $C-C$ );  $1283 \text{ см}^{-1}$  (суперпозиция 80% крутильных колебаний  $CH_2$ -групп и 20% валентных цепочечных колебаний);  $1350$  и  $1364 \text{ см}^{-1}$  (суперпозиция 80% веерных колебаний  $CH_2$ -групп и 20% валентных колебаний  $C-C$ ). Измеренные кривые приведены на рис. 3, а.

\* Цепочечными в теории колебаний периодических систем называются колебания, амплитуда которых равномерно распределена вдоль всей цепи [11].

Для низкомолекулярных образцов подобные зависимости получены при  $-90^\circ$ , в 1–3%-ном растворе в  $\text{CS}_2$ , в кювете из  $\text{ZnS}$  длиной 0,207 мм. Опыт показывает, что при понижении температуры интенсивность полос поглощения, соответствующих цепочечным колебаниям, меняется, что объясняется распрямлением цепочек и образованием конформации, обладающей наименьшей потенциальной энергией, причем запределивание интенсивностей происходит при температурах  $\lesssim -70^\circ$ .

Как видно из рис. 3, б, для частот 943 и  $1245 \text{ см}^{-1}$  не наблюдается монотонной зависимости оптической плотности от степени полимеризации. Этот факт легко объясняется тем, что частоты обоих пиков, каждый из

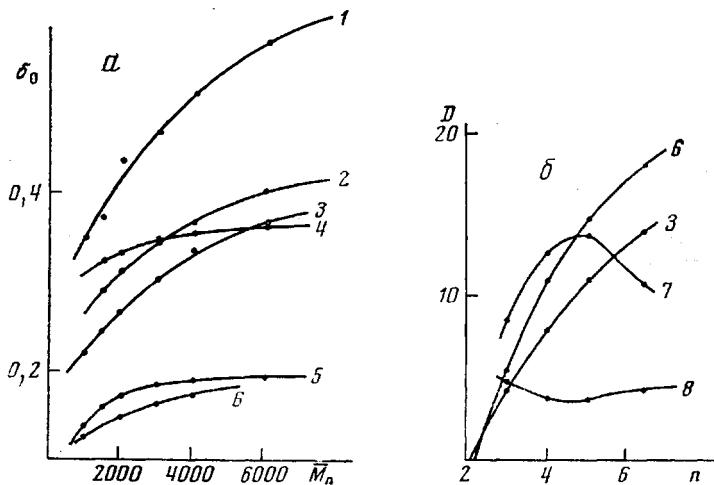


Рис. 3. Зависимость отношения оптических плотностей гомополимеров ОЭ и эталонного вещества при различных частотах от  $M_n$  в твердом состоянии при комнатной температуре (а) и от степени полимеризации  $n$  в растворе в  $\text{CS}_2$  при  $-90^\circ$  (б) в пересчете на единичную концентрацию:

1 — 1150, 2 — 845, 3 — 1284, 4 — 1062, 5 — 1364, 6 — 1350, 7 — 1245,  
8 —  $943 \text{ см}^{-1}$

которых представляет собой результат наложения двух близко расположенных полос поглощения [9], зависят от степени полимеризации, и с ее увеличением возникают два конкурирующих процесса: рост интенсивности в максимуме и уменьшение интенсивности при фиксированной частоте в результате смещения максимума.

Полученные кривые в том виде, как они приведены на рис. 3, могут быть использованы в качестве градиуровочных для определения средней ДОМП неизвестных образцов. Используя же набор из нескольких значений оптических плотностей и составив соответствующую систему линейных уравнений, можно определить параметры распределения по ДОМП, причем с тем большей точностью, чем больше полос поглощения учитывается при расчетах.

Рассматривая перспективы детального спектрального исследования полимеров, укажем также на возможность оценки средней функциональности олигомеров  $f$  как отношение реальной (физической) длины цепи к рассчитанной, исходя из концентрации OH-групп, т. е.  $f = n_{\text{OH}}/n_{\text{полим}} = \bar{M}_{n\text{физич}}/\bar{M}_{n\text{OH}}$ . В настоящее время такие исследования нами проводятся.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *T. Uno, K. Miyajima*, Chem. Pharm. Bull., **15**, 77, 1967.
  2. *A. M. Kotliar, S. Podgor*, J. Polymer Sci., **62**, 286, 1962.
  3. *G. Langbein*, Kolloid. Z. und Z. für Polymere, **203**, 1, 1965.
  4. *H. Tani, N. Oguri, S. Watanabe*, J. Polymer Sci., **B6**, 577, 1968.
  5. *И. В. Кумпаненко, К. С. Казанский*, Высокомолек. соед., **A13**, 719, 1971.
  6. *И. В. Кумпаненко, Н. В. Птицына, К. С. Казанский, С. Г. Энгелис*, Высокомолек. соед., **A15**, 594, 1973.
  7. *Н. В. Кумпаненко, А. И. Кузнецов, Г. А. Миронцева, С. Г. Энгелис*, Высокомолек. соед., **A15**, 685, 1973.
  8. *Д. П. Миронов, В. В. Жарков*, Ж. аналит. химии, **23**, 1869, 1968.
  9. *H. Matsuura, T. Miyazawa*, Bull. Chem. Soc. Japan., **41**, 1798, 1968.
  10. *U. Gibson, O. Ouick*, J. Appl. Polymer Sci., **15**, 2667, 1971.
  11. *И. В. Кумпаненко, К. С. Казанский*, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973.
  12. *R. G. Snyder, J. H. Schachtschneider*, Spectrochim. acta, **19**, 85, 1963.
  13. *J. Iaceš, J. Molec. Spectr.*, **30**, 167, 1969.
  14. *M. Kobayashi, K. Tsumura, H. Tadokoro*, J. Polymer Sci., **6**, A-2, 1493, 1968.
  15. *M. Kobayashi, K. Akita, H. Tadokoro*, Makromolek. Chem., **118**, 324, 1968.
  16. *G. Zerbi, M. Gassoni, F. Ciampelli*, Spectrochim. acta, **A23**, 301, 1967.
  17. *Ю. В. Киссин, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков*, Высокомолек. соед., **A9**, 1374, 1967; **A10**, 1092, 1968.
  18. *C. Tosi, P. Corradini, A. Valvassori, F. Ciampelli*, J. Polymer Sci., **C22**, 1085, 1969.
  19. *А. Данкович, Ю. В. Киссин*, Высокомолек. соед., **A12**, 802, 1970.
  20. *H. Matsuura, T. Miyazawa*, Bull. Chem. Soc. Japan. **42**, 372, 1969.
-