

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А.Л., Минскер К.С., Сангалов Ю.А., Кириллов А.П., Свинухов А.Г., Ошмян В.Г. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 3, с. 566.
2. Берлин А.Л., Минскер К.С., Сангалов Ю.А., Прочухан Ю.А. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 6, с. 1424.
3. Берлин А.Л., Вольфсон С.А. Кинетические методы в синтезе полимеров. М.: Химия, 1973, с. 245.

Башкирский государственный университет
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
31.VII.1985

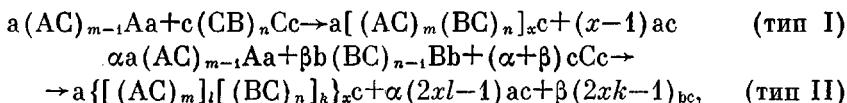
Институт химической физики
АН СССР

УДК 541.64:539.199

О КОНФОРМАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРАХ НЕКОТОРЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Ронова И. А., Пономарева М. А., Дубровина Л. В.,
Павлова С.-С. А.

При исследовании поликонденсационных сополимеров полиблочного типа, полученных различными способами, возникла задача вычисления конформационных параметров макромолекул различного типа блок-сополимеров. Были рассмотрены блок-сополимеры двух типов, полученные по следующим схемам:



где α и β – число молей исходных олигомеров $(AC)_m$ и $(BC)_n$. В первом случае степени полимеризации блоков ¹ АС и ВС равны $2\bar{m}_n$ и $2\bar{n}_n$ соответственно и определяются степенью полимеризации олигомеров: для олигомера АС $\bar{x}_{nA}=2m_n-1$, для олигомера ВС $\bar{x}_{nB}=2\bar{n}_n-1$. Во втором случае степени полимеризации, кроме того, зависят от соотношения компонентов и степени завершенности реакции и равны $(ml)_n$ и $(nk)_n$.

Ранее мы сообщали о расчетах конформационных параметров макромолекул циклоцепного строения. Расчеты проводили в предположении свободного вращения вокруг виртуальных связей прямым машинным экспериментом с использованием метода онте-Карло по программам, написанным для ЭВМ [1–3]. Для расчета конформационных параметров блок-сополимеров использовали ту же методику с некоторыми изменениями. Сополимер первого типа моделировали, как обычный линейный полимер, состоящий из повторяющихся структурных единиц, каждая из которых равна сумме блоков АС и ВС. Такая объединенная структурная единица и была повторяющимся элементом цепи при ее построении. Для сополимеров второго типа сополимер также рассматривали как линейный полимер, состоящий из структурных единиц, содержащих блок АС длиной ml и блок ВС длиной nk . Количество последовательных присоединений одно-

¹ \bar{m} и \bar{n} – среднечисленные коэффициенты полимеризации исходных гомополимеров, но для упрощения считали их величинами постоянными, полагая, что это не скажется на конечных результатах расчетов.

родных блоков l и k зависит от соотношения компонентов. Вопрос о том, следует ли за блоком АС блок АС или блок ВС, решался методом Монте-Карло. Другими словами методом Монте-Карло определяли, будет ли увеличиваться блок АС или произойдет его смена на блок ВС, затем вновь определяли, будет ли расти блок ВС или его сменит блок АС. Вероятности роста блока или его смены на другой принимали одинаковыми $\alpha=\beta=0,5$.

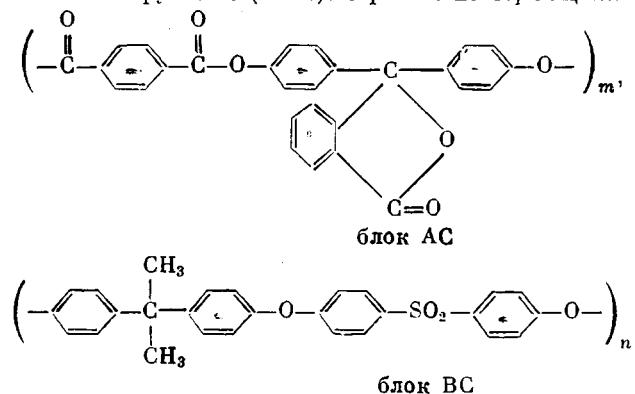
Помимо машинного эксперимента конформационные параметры были оценены по обратной аддитивной схеме [4]

$$\sum_{i=1}^j K_i L_{0i}/A = \sum_{i=1}^j K_i L_{0i}/A_i, \quad (1)$$

где K_i – количество повторяющихся структурных единиц гомополимера в блоке (ml или nk); L_{0i} – контурная длина; A_i – сегмент Куна гомополимера.

Для того чтобы проследить, каким образом жесткость одного из компонентов блок-сополимера влияет на жесткость сополимера в целом, рассмотрели сополимеры трех групп. Во всех случаях один из гомополимеров был постоянным (полиарилат Ф-2), жесткость другого уменьшалась при переходе от одной группы сополимеров к другой – в ряду полиариленсульфоноксид (ПСО) – ПДМС – полиоксиэтилен (ПОЭ).

Поли(арилат-ариленсульфоноксид) (ПАСО-1 и ПАСО-2) был синтезирован первым и вторым способами. В первом методе синтез проводили на основе олигоарилата с концевыми карбоксильными группами ($m=11$) и олигоариленсульфоноксида с концевыми гидроксильными группами ($n=10$). Строение повторяющихся звеньев таково



При синтезе по второму методу оба олигомера имели гидроксильные группы на концах и их конденсация осуществлялась реакцией с интермономером – хлорангидридом терефталевой кислоты [5–7]. В этом синтезе коэффициенты полимеризации исходных блоков были $m=12$ и $n=10$. Состав сополимеров 1:1. Оба сополимера фракционировали методом распределения между двумя несмешивающимися жидкостями в системе трихлорэтан – фенол, осадитель – гептан. ММ фракций измерены методом светорассеяния на фотогониодиффузометре фирмы «FICA» (Франция) при $\eta=546$ нм и 25° в хлороформе и диоксане. Характеристические вязкости $[\eta]$ измерены в диоксане при 0 -температурах. 0 -температура для ПАСО-1 составляет $23,5^\circ$. Для ПАСО-2 в диоксане существуют две 0 -температуры: верхняя и нижняя критические температуры смешения 27 и 23° [8, 9].

Экспериментальные значения $\langle h^2 \rangle/M$ вычислены из уравнения

$$\langle h^2 \rangle/M = K_\theta / 2,87 \cdot 10^{21},$$

где K_θ – коэффициент в уравнении Марка – Куна – Хаувинка, $[\eta] = K_\theta M^{0,5}$.

В табл. 1 приведены экспериментальные значения конформационных параметров гомополимеров Ф-2 и ПСО и обоих сополимеров, теоретические значения, вычисленные машинным экспериментом при условии свободного вращения вокруг всех виртуальных связей, кроме связи

$\text{---}\overset{\parallel}{\text{C}}\text{---O---}$. Вращение вокруг этой связи запрещено, поскольку она счита-

Таблица 1

Конформационные параметры гомополимеров и блок-сополимеров

Полимер	$m : n$ (исходное)	w_{AC}	A_3	A_{CB}	A_{ad} (по уравнению (1))	$(A_3/A_{CB})^{1/2}$	$(A_3/A_{ad})^{1/2}$
			\AA				
Ф-2	—	—	29,0	25,7	—	1,06	—
ПСО	—	—	16,6 [10]	16,3	—	1,01	—
ПДМС	—	—	9,6 [12]	6,0	—	1,26	—
ПОЭ	—	—	4,3 [13]	3,7	—	1,08	—
ПАСО-1	11 : 10	0,500	20,6	21,3	20,1	0,98	1,01
ПАСО-2	12 : 10	0,473	20,5	19,5	19,5	1,02	1,02
Силар-1	10 : 34	0,697	23,6	19,6	12,0	1,09	1,40
Силар-2	10 : 105	0,427	17,3	12,8	8,4	1,16	1,44
Силар-3	5 : 324	0,112	12,6	6,4	6,5	1,40	1,39
ПАЭ	10 : 45	0,703	13,1	13,0	6,8	1,00	1,39

Примечание. A_3 — экспериментальное значение сегмента Куна; A_{CB} — значение, рассчитанное в предположении свободного вращения; A_{ad} — величина, рассчитанная по аддитивной схеме.

Таблица 2

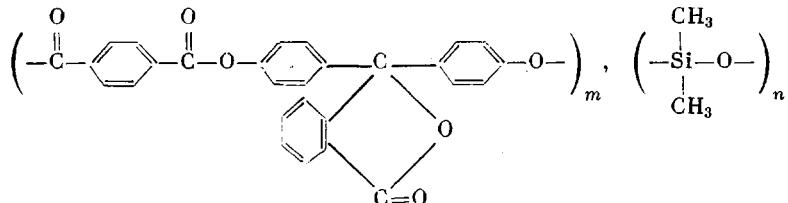
Экспериментальные значения конформационных параметров сополимеров Силар

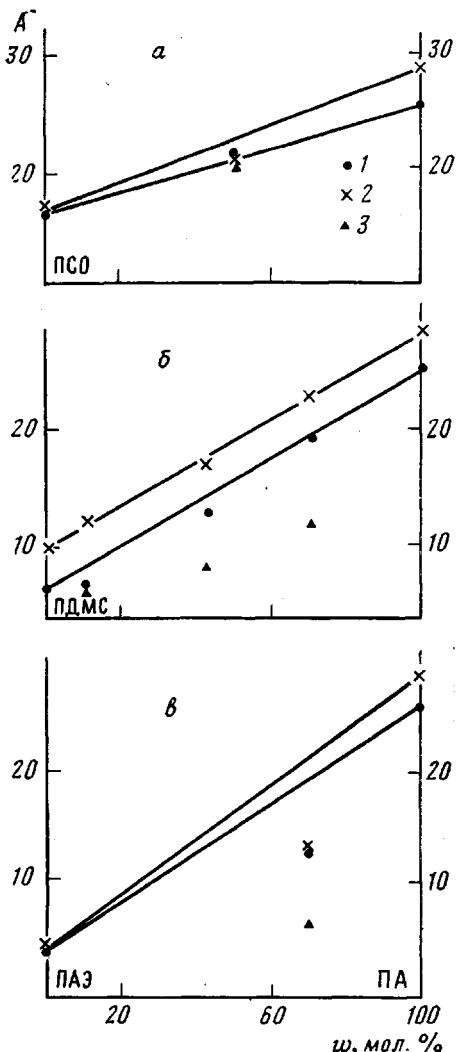
Сополимер	$\bar{M}_w \cdot 10^3$	[η], дл/г	$\langle h^2 \rangle / M, \text{\AA}^2$	$A_3, \text{\AA}$
Силар-1	80	0,721/0,780	0,930/0,980	22,4/23,6
Силар-2	100	0,470/0,600	0,649/0,764	14,7/17,3
Силар-3	360	— /0,785	— /0,586	— /12,7

Примечание. В числителе приведены данные, полученные при использовании в качестве растворителя ТГФ, в знаменателе — хлороформа.

ется полуторной: ее длина меньше суммы ковалентных радиусов атомов кислорода и углерода. Кроме того, были рассчитаны по аддитивной схеме, т. е. по уравнению (1), значения A_{ad} , причем для A_{ad} значения сегмента Куна в правой части уравнения (1) равны величине A_{cb} соответствующего гомополимера. Сравнение приведенных в табл. 1 данных показывает, что, во-первых, для обоих блок-сополимеров значения сегментов Куна гомополимеров мало различаются и длины блоков существенно не влияют на конформационные параметры макромолекул блок-сополимеров; во-вторых, хорошее согласие экспериментальных значений сегментов Куна с вычисленными машинным экспериментом при условии свободного вращения и по аддитивной схеме; в-третьих, степень заторможенности вращения как для гомополимеров, так и для сополимера близка к единице. Этот результат — следствие близости конформационных параметров обоих гомополимеров, входящих в блок-сополимер.

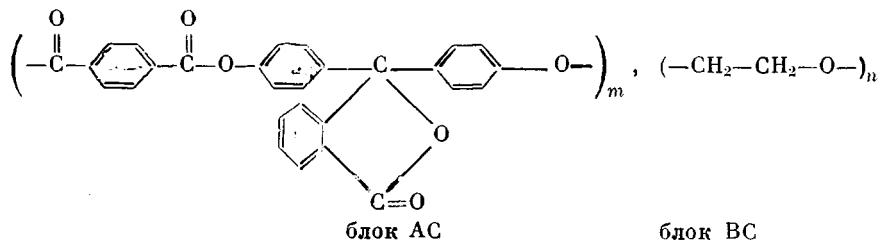
Вторая группа — это блок-сополимеры, содержащие компоненты, сильно отличающиеся по жесткости, сополимеры Силар на основе полиариата Ф-2 и ПДМС. Для них повторяющиеся звенья





Зависимость сегмента Куна от состава сополимеров для ПАСО (а), Силара (б), ПАЭ (в). Точки отвечают значениям $A_{\text{св}}$ (1), $A_{\text{св}}$ (2), $A_{\text{ад}}$ (3). w — содержание Ф-2

блок-сополимер поли(арилат-полиоксиэтилен) (ПАЭ), полученный на основе полиарилата Ф-2 и ПОЭ. Для него повторяющиеся звенья



Гомополимер ПОЭ был выбран в качестве второй компоненты сополимера потому, что для него значение сегмента Куна еще меньше, чем для ПДМС и, в отличие от последнего, степень заторможенности ПОЭ невелика (табл. 1). Исследованный полимер ПАЭ, состава $m:n = 10:45$, был расфракционирован на фракции в системе трихлорэтан — фенол, осадитель —

Машинным экспериментом вычислены конформационные параметры ПДМС и трех сополимеров Силар следующего состава: Силар-1, для него $m:n$ составляет 10 : 34, Силар-2 — $m:n = 10 : 105$ и Силар-3 с $m:n = 5 : 324$. Для всех трех сополимеров измерены кажущиеся ММ образцов в ТГФ и хлороформе, а кроме того для Силар-1 и Силар-2 в диоксане и для Силар-3 в бензole. На основании этих данных по уравнению Бущук — Бенуа [11] вычислены истинные ММ. Характеристические вязкости измерены в хлороформе и ТГФ. Поскольку для этих сополимеров не удалось найти θ -условий и подобрать систему для фракционирования по ММ, значения $\langle h^2 \rangle / M$ приблизительно оценены по уравнению (2) для этих двух растворителей, общих для обоих компонентов сополимера, но отличающихся от θ -растворителей (табл. 2). Для сополимеров Силар экспериментальные значения сегмента Куна выше, чем $A_{\text{св}}$ и $A_{\text{ад}}$ (табл. 1). Это объясняется тем, что один из компонентов сополимера (ПДМС) характеризуется сильной заторможенностью вращения и с ростом доли этого компонента в сополимерах возрастает степень заторможенности вращения. Обратная аддитивная схема дала значения сегмента Куна $A_{\text{ад}}$ меньше, чем при свободном вращении.

К третьей группе исследованных нами сополимеров относится

тентан. Для него удалось измерить характеристические вязкости при θ -температуре. В диоксане она составила 22° . Показатель степени в уравнении Марка – Куна – Хаувинка, равный 0,5, позволил воспользоваться уравнением (2) для получения значений A_α в θ -условиях (табл. 1). Значения сегмента Куна, полученные машинным экспериментом, хорошо совпадают с A_α . Это неудивительно, поскольку заторможенность вращения в гомополимерах невелика, а эксперимент проведен в θ -условиях. Значение A_{ad} значительно ниже A_α .

Данные относительно вклада гибкого и жесткого компонентов в гибкость сополимеров довольно противоречивы (рисунок). Хорошо коррелируют между собой данные машинного эксперимента и полученные исследованием растворов для всех трех типов блок-сополимеров. Для сополимеров Силар эти данные хорошо соответствуют прямой аддитивной схеме:

$$A = \sum_i w_i A_i, \text{ где } w_i - \text{весовая доля блока} \text{ (рисунок). Для сополимера,}$$

где $A_{\Phi-2} > A_{\text{поз}}$, не работает ни прямая, ни обратная аддитивные схемы. Обратная аддитивная схема по уравнению (1) не работает также для Силара.

Таким образом, исследование конформационных параметров блок-сополимеров, приведенных в табл. 1, на основании данных, полученных экспериментально и вычисленных при свободном вращении, показывает, что гибкость блок-сополимеров зависит от гибкости обоих компонентов и возрастает с ростом доли гибкого компонента. Заторможенность вращения, если она существует у одного из гомополимеров, также проявляется в свойствах блок-сополимеров и также возрастает с ростом этой компоненты в сополимере.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pavlova S. A., Timofeeva G. I., Pancratova L. A., Ronova I. A. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1980, v. 18, № 1, p. 1.
2. Pavlova S. A., Timofeeva G. I., Ronova I. A. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1980, v. 18, № 6, p. 1175.
3. Павлова С. А., Тимофеева Г. И., Ронова И. А., Кроян С. А., Кронгауз Е. С., Травников А. П., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 1698.
4. Погодина Н. В., Старченко Л. В., Цветков В. Н., Кудрявцев Г. И., Волохина А. В., Лукашова Н. В., Калмыкова В. Д. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1467.
5. Сторожук И. П., Широкова Л. Б., Валецкий П. М., Роговина Л. З., Никифорова Г. Г., Виноградова С. В., Коршак В. В., Слонимский Г. Л. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 152.
6. Воищев В. С., Белоглавов В. А., Сторожук И. П., Мордвиков В. В., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 10, с. 2197.
7. Валецкий П. М., Сторожук И. П. Успехи химии, 1979, т. 48, № 1, с. 75.
8. Дубровина Л. В., Павлова С. А., Пономарева М. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 7, с. 1536.
9. Дубровина Л. В., Павлова С. А., Пономарева М. А. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 4, с. 780.
10. Allen G., McAinsh J., Straziella D. Europ. Polymer J., 1969, v. 5, № 2, p. 319.
11. Buchuk W., Benoit H. Canad. J. Chem., 1958, v. 36, № 12, p. 1616.
12. Flory P. J. Statistical Mechanics of Chain Molecules. N. Y.: Intersci., 1969.
13. Mark J. E., Flory P. J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, № 7, p. 1415.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
31.VII.1985