

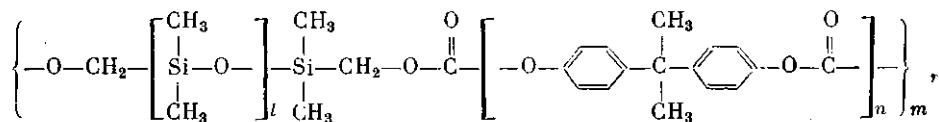
УДК 541(64+24)

**ХАРАКТЕРИСТИКИ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИБЛОЧНОГО
СОПОЛИМЕРА — ПОЛИКАРБОНАТСИЛОКСАНА**

Гурьянова В. В., Алкаева О. Ф., Наринян Ц. А.,
Жданова В. В., Аршава Б. М., Павлов А. В.

Исследованы характеристики ММР поликарбонатсилооксанов различного состава. С использованием данных ГПХ и вискозиметрии определены значения констант в уравнении Марка — Куна — Хаувинка для сополимера в ТГФ. Константы мало меняются при изменении состава сополимера в изученных пределах. Сопоставление результатов определения ММ и ММР образцов при использовании различных независимых методов обнаружило хорошее совпадение получаемых значений. Оценены параметры равновесной жесткости макромолекул.

Поликарбонатсилооксановый (ПКС) блок-сополимер является полиблочным, состоящим из чередующихся блоков различной длины общей структурной формулы



где l и n — число повторяющихся силоксановых и карбонатных звеньев в макроцепи, m — степень полимеризации.

Свойства разбавленных растворов полиблочных полимеров изучены сравнительно мало. Исследованы некоторые свойства растворов полиилатсилооксановых блок-сополимеров Силар [1]. Предложен метод определения параметров ММР таких сополимеров из величин ММ и степени завершенности реакции с помощью статистического подхода, развитого в работах Флори, и проведен расчет молекулярных масс полиилатсилооксанов [2].

Развитие метода ГПХ значительно облегчило решение задач, связанных с оценкой ММ и ММР нехарактеризованных гомо- и сополимеров. Определению констант K и a в уравнении Марка — Куна — Хаувинка, необходимых для расчета молекулярных характеристик с использованием метода ГПХ и минимального количества дополнительных данных (например, значений характеристической вязкости образцов или значений \bar{M}_w или \bar{M}_n), посвящен ряд работ [3]. Особое внимание эти определения привлекли в последние годы в связи с развитием компьютерной техники в жидкостной хроматографии и методов подбора искомых величин. В работе [4], используя значения $[\eta]$ ряда охарактеризованных образцов и гель-хроматограммы и варьируя константу a от 0,5 до 0,98, рассчитывали значение K , оценивая при этом сходимость значений \bar{M}_w , \bar{M}_n , \bar{M}_w/\bar{M}_n . Исследован целый набор полимеров — ПВХ, полибутиадиен, ПС в широком интервале ММ ($4 \cdot 10^4$ — $2,5 \cdot 10^5$) и коэффициентов полидисперсности от 2,0 до 5,7. Очевидно преимущество применения метода — минимальная затрата времени для определения констант по сравнению с другими методами. Однако к ограничениям и недостаткам метода следует отнести необходимость проверки применимости универсальной калибровочной зависимости,

используемой при расчетах для исследуемого полимера, неоднозначность, некоторая закоррелированность рассчитанных значений K и a .

В работе [5] реализован ранее описанный подход [6] определения K и a по двум полидисперсным полимерам с известными значениями $[\eta]$ применительно к сополимеру этилена с пропиленом. Задавая a равным 0,5–0,9 и используя данные ГПХ, итерационным методом авторы рассчитали значения $[\eta]$, отличающиеся от экспериментальных не более чем на ~5%. Установлена зависимость значений K и a от состава сополимера. Отмечена необходимость в каждом случае проверки корректности и физического смысла рассчитываемых значений a . Авторы работы [7] используют описанные выше приемы с применением вычисления в качестве промежуточного параметра среднегидродинамических ММ. Учет приборного уширения при применении ГПХ для расчета констант предложен в работе [8].

В работе [9] с применением ГПХ оценены ММ-характеристики поликарбонатсилоксануретанов, сополимеров, близких по химическому строению к исследуемым в данной работе. При этом авторы не учитывали влияния состава сополимера на значения K и a .

В связи с этим представляло интерес, используя рассмотренные методы оценки констант K и a , определить их значения для нового класса перспективных сополимеров – ПКС, изучив при этом зависимость изменения K и a от состава сополимера, и оценить ММ и структурные особенности макроцепи сополимера.

Исследовали восемь серий сополимера различного состава (табл. 1). Каждая серия включала 4–14 образцов, значения $[\eta]$ при этом изменялись от 0,3 до 1,4. ММ исходных олигокарбонатов и олигосилоксанов определяли с помощью методов ГПХ и ЯМР. Гель-хроматограммы изучаемых сополимеров получали на высокоэффективном жидкостном хроматографе фирмы «Спектра-Физикс». Условия хроматографирования: сорбент микростирагель с размерами пор 10^5 , 10^4 , 10^3 , 500 Å; элюент ТГФ, скорость подачи растворителя 1 мл/мин, УФ-детектор с длиной волны 254 нм.

Значения $[\eta]$ определяли в ТГФ при 25°, вискозиметрическим методом типа Уббеледе. Для определения значений ММ независимым методом использовали метод скоростной седиментации в ультрацентрифуге фирмы МОМ (Венгрия) при 25°. Скорость вращения ротора 50 000 об/мин. Плотность ТГФ $\rho=0,8815$ г/см³, вязкость ТГФ $\eta_0=0,46$ сП. $M_s \eta$ рассчитывали с использованием формулы Флори – Мандельберна

$$S_0 [\eta]^{1/2} M_s^{-1/2} = \Phi^{1/2} P^{-1} (1 - \bar{v}\rho) / \eta_0 N,$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость раствора; число Авогадро $N=6,02 \cdot 10^{23}$; $(1 - \bar{v}\rho)$ – архимедов множитель, равный 0,2162; $\Phi^{1/2} P^{-1}$ – постоянная, равная $2,5 \cdot 10^{-6}$; S_0 – константа седиментации. Парциальный удельный объем сополимера \bar{v} , определенный пикнометрическим способом при концентрации 1–2%, составляет 0,8892 см³/г. M_s определяли методом парофазной осмосетрии в хлороформе с помощью осмометра фирмы «Кнауэр». Определение констант K и a проводили следующим образом. Универсальная калибровочная зависимость описывается полиномом $F(V)=A_1 - A_2 V + A_3 V^2 - A_4 V^3$, где A_i – калибровочные коэффициенты; V – элюирующий объем; $F(V)$ – функция, связывающая значения V с соответствующими ММ. Для $[\eta]$ справедливо выражение

$$[\eta]_i = \left\{ K^{\frac{1}{1+a}} \int_{V_H}^{V_K} \exp \left[\frac{a}{1+a} F(V) \right] h_i(V) dV \right\} / \int_{V_H}^{V_K} h_i(V) dV,$$

Таблица 1

Состав исследуемых образцов

Серия	l/n	$M \cdot 10^{-3}$	$W_{\text{ПДМС}}^{**} \%$	Серия	l/n	$M \cdot 10^{-3}$	$W_{\text{ПДМС}}^{**} \%$
I	30/16	2,2/4,0	0,35	V	77/16,5	5,7/4,2	0,58
II	30/10	2,2/2,5	0,46	VI	40/7	2,9/1,8	0,62
III	30/7	2,2/1,8	0,54	VII	50/8,5	3,7/2,1	0,62
IV	40/10	2,9/2,5	0,54	VIII	56/7	4,1/1,8	0,7

* В числителе приведена молекулярная масса ПДМС-блока, в знаменателе – поликарбонатного.

** Весовая доля ПДМС-блока.

Примечание. Данные ЯМР по составу сополимера были любезно предоставлены С. Г. Алексеевой.

Таблица 2

Значения констант K и a образцов ПКС

Серия	$K \cdot 10^4$	a	Серия	$K \cdot 10^4$	a
I	13.1 ± 0.4	0.6 ± 0.02	V	2.1 ± 0.3	0.76 ± 0.12
II	0.35 ± 0.05	0.93 ± 0.13	VI	2.8 ± 0.4	0.74 ± 0.11
III	2.4 ± 0.3	0.75 ± 0.1	VII	1.1 ± 0.1	0.81 ± 0.09
IV	3.7 ± 0.2	0.72 ± 0.04	VIII	2.0 ± 0.3	0.73 ± 0.06

где $h_i(V)$ — ордината хроматограммы; V_n , V_k — элюирующие объемы, соответствующие началу и концу хроматограммы; K и a — искомые параметры. С использованием экспериментально определенных значений $[\eta]$ наборов образцов сополимера, их хроматограмм и коэффициентов универсальной калибровочной зависимости решается задача отыскания минимума функции двух переменных $\sigma(K, a) = \sum ([\eta]_i - [\eta]_s)^2$, где i — номер образца; $[\eta]_i$ и $[\eta]_s$ — значения характеристической вязкости, рассчитанные по данным ГПХ и определенные экспериментально; K и a — искомые параметры. С использованием ЭВМ были разработаны программы подбора величин K и a для ряда сополимеров различного состава и рассчитаны их значения.

Поскольку метод определения K и a предполагает использование образцов с различной вязкостью и различной степенью полимеризации, получаемых, как правило, по ходу синтеза, предварительно важно установить, что состав образцов сополимера в процессе поликонденсации постоянен или меняется незначительно. С этой целью было проведено двухдетекторное хроматографическое исследование образцов, при этом ИК-детектор оценивал количество силоксановых блоков в макромолекуле, УФ-детектор — карбонатную часть сополимера. На рис. 1 представлены хроматограммы образцов сополимера, полученных на различных стадиях сополиконденсации. Очевидная симметричность хроматограмм свидетельствует о статистическом характере чередования карбонатных и силоксановых блоков, независимом от продолжительности синтеза полимера, т. е. о постоянстве состава образцов сополимера с различной $[\eta]$.

Далее, используя экспериментальные значения $[\eta]$ образцов, их хроматограммы и универсальную калибровочную зависимость, были определены константы K и a для всех серий образцов в ТГФ (табл. 2).

Используя полученные значения констант K и a для каждой серии сополимеров, были рассчитаны средние значения ММ и характеристики ММР образцов (табл. 3). Для примера в табл. 3 представлены результаты определения ММ одного состава.

Для ряда образцов проведено сопоставление ММ, полученных различными независимыми методами. Так, значения \bar{M}_w и \bar{M}_{η} различных образцов, рассчитанные по данным ГПХ и скоростной седиментации, соответственно равны $40 \cdot 10^4$ и $48 \cdot 10^4$, $107 \cdot 10^4$ и $100 \cdot 10^4$, ГПХ и вискозиметрии — $38 \cdot 10^4$ и $39 \cdot 10^4$, ГПХ и парофазной осмосетрии — $16,3 \cdot 10^4$ и $15 \cdot 10^4$. Наблюдается хорошее совпадение значений ММ.

На рис. 2 показана зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg M$ (по данным ГПХ). Полученные данные свидетельствуют о том, что значения ММ при одной и

Таблица 3

Характеристики молекулярно-массового распределения ПКС серии II

$[\eta]$ (ТГФ, 25°), дл/г	\bar{M}_η	Значения $M \cdot 10^{-3}$ по данным ГПХ				
		\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_η	\bar{M}_z	\bar{M}_w/\bar{M}_n
0.42	23	22	14	21	31	1.6
0.45	25	26	17	25	42	1.6
0.58	33	38	24	36	53	1.6
0.68	39	40	21	38	70	1.8
0.89	52	64	32	61	84	2.0
0.99	58	65	35	62	95	2.2
1.27	76	107	46	101	183	2.3

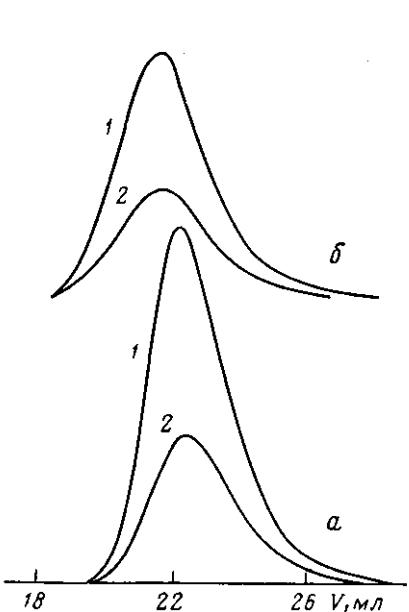


Рис. 1

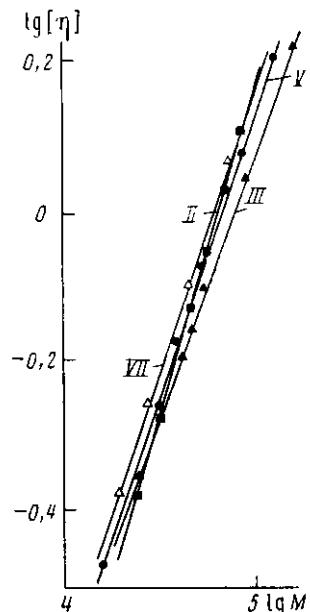


Рис. 2

Рис. 1. Гель-хроматограммы образца ПКС, полученные с использованием УФ-детектора ($\lambda=254$ нм) (1) и ИК-детектора ($\lambda=9,3$ мкм) (2) для $[\eta]=0,42$ (а) или $1,065$ (б)

Рис. 2. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M$ для ПКС различного состава. Здесь и на рис. 4 обозначения на прямых соответствуют номерам серий сополимеров в табл. 1

той же $[\eta]$ для сополимеров разного состава различаются не более чем на 10%, за исключением образцов серии I. Это обстоятельство позволяет для приближенной оценки ММ сополимера при изменении его состава в изученных пределах использовать усредненные значения констант: $K=-2,6 \cdot 10^{-4}$ и $a=0,75$. Для более точной оценки ММ следует использовать значения K и a , приведенные выше.

На рис. 3 для примера представлены кривые ММР образцов ПКС одной серии. Дифференциальные кривые имеют унимодальный характер, что указывает на отсутствие низкомолекулярных примесей в непрореагировавших исходных олигомеров. Наличие последних в полимере обычно приводит к увеличению коэффициента полидисперсности.

При определении ММ-характеристик ПКС представляло интерес оценить конформационные параметры макромолекул сополимера. Принимая во внимание значения a , равные в ТГФ для ПК 0,7 [10], для ПДМС 0,784, для сополимера 0,75 и значения сегментов Куна (для ПК 25 Å, ПДМС 10 Å), можно полагать, что сополимеры относятся к гибкоцепным полимерам. Поэтому, моделируя цепь ПКС статистическим клубком и считая, что к полиблочным сополимерам применимы экстраполяционные методы оценки параметров жесткости [1], использовали уравнение Фиксмана – Штокмайера $[\eta]=K_b M^{0.5} + 0,51 \Phi_0 B M$, где Φ_0 – константа Флори, равная $2,87 \cdot 10^{21}$ при $[\eta]$ в дл/г, K_b – значение в θ -растворителе, B – константа. Из зависимости $[\eta]/M^{0.5}$ от $M^{0.5}$ можно определить K_b для сополимеров различного состава (рис. 4). Видно, что различия величин отрезков на оси ординат и соответственно значений K_b невелики для различных образцов. Значения K_b изменяются в интервале от 1,7 до $1,9 \cdot 10^{-3}$. Из соотношения $K_b = \Phi_0 (\bar{h}_0^2/M)^{1.5}$ определили и другой параметр, характеризующий статистическую гибкость макроцепи сополимера, а именно величину (\bar{h}_0^2/M) (табл. 4).

Оценка величин K_b и (\bar{h}_0^2/M) показывает, что, во-первых, они характерны для гибкоцепных полимеров, поэтому ПКС следует относить к тому же классу полимеров; во-вторых, данные значения близки к анало-

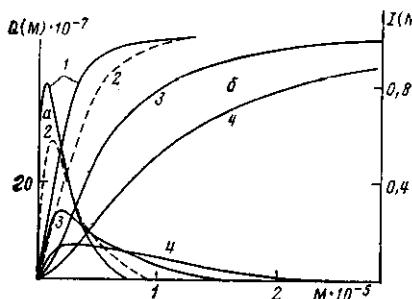


Рис. 3

Рис. 3. Дифференциальные (а) и интегральные (б) кривые ММР образцов ПКС с различной вязкостью серии I



Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $[\eta]/M^{0.5}$ от $M^{0.5}$ образцов ПКС

тичным величинам для ПК, т. е. введение в гибкую ПДМС-цепь более жестких ароматических блоков в выбранном соотношении приводит к повышению жесткости макромолекулы сополимера.

Также интересно проверить правило аддитивности для сополимеров при оценке (\bar{h}_0^2/M) , K_θ и $[\eta]$, значения которых для сополимеров рассчитывали, исходя из весового содержания гомополимеров, соответствующего концентрации различных блоков по следующим формулам:

$$(\bar{h}_0^2/M) = (\bar{h}_0^2/M)_{\text{ПК}} W_{\text{ПК}} + (\bar{h}_0^2/M)_{\text{ПДМС}} W_{\text{ПДМС}}$$

$$K_\theta = [K_\theta^{\frac{2}{3}}_{\text{ПК}} \cdot W_{\text{ПК}} + K_\theta^{\frac{2}{3}}_{\text{ПДМС}} \cdot W_{\text{ПДМС}}]^{1.5}$$

$$[\eta] = [[\eta]_{\text{ПК}}^{\frac{2}{3}} \cdot W_{\text{ПК}} + [\eta]_{\text{ПДМС}}^{\frac{2}{3}} \cdot W_{\text{ПДМС}}]^{1.5}$$

В табл. 4 сопоставлены значения K_θ , \bar{h}_0^2/M и $[\eta]$, рассчитанные по правилу аддитивности и полученные экстраполяционными методами для θ -условий с использованием экспериментальных данных в хорошем растворителе. Как видно, значения параметров, найденных по закону аддитивности, ниже по сравнению с экспериментальными для всех составов. Известно [1], что в близких по химической структуре полиарилатдиметилсилоксановых и других аналогичных сополимерах компоненты несовместимы во всей области составов. Поэтому можно полагать, что отталкивание компонентов макроцепи приводит к увеличению невозмущенных размеров клубков сополимеров по сравнению с рассчитанными по закону аддитивности.

Таблица 4

Параметры, характеризующие равновесную жесткость макромолекул ПКС

Серия	Состав l/n	$K_\theta \cdot 10^3$	$\bar{h}_0^2/M \cdot 10^{17}$	$[\eta]$ при $M=50 \cdot 10^3$
II	30/10	1,86/1,78	7,43/6,15	0,415/0,352
V	77/16,5	1,8/1,66	7,32/5,82	0,402/0,319
VI	40/7	1,9/1,62	7,58/5,52	0,424/0,356
VII	50/8,5	1,7/1,62	7,05/5,34	0,38/0,304
VIII	56/7	1,7/1,52	7,05/5,1	0,38/0,28
ПК		1,75	7,18	0,39 *
ПДМС		0,78	4,2	0,112 **

* Рассчитывали по соотношению $[\eta]_{\text{ТГФ}}^{25} = 1,75 \cdot 10^{-3} M^{0.5}$ [10].

** Рассчитывали по соотношению $[\eta]_{\text{ТГФ}}^{25} = 0,78 \cdot 10^{-3} M^{0.5}$, полученному из вискозиметрических данных по трем охарактеризованным образцам ПДМС с известными \bar{M}_η .

Примечание. Для K_θ , \bar{h}_0^2/M и $[\eta]$ в числителе — экспериментальные данные, в знаменателе — результаты расчета по аддитивной схеме.

Авторы выражают благодарность А. Г. Морозову за полезное обсуждение материалов статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Покомарева М. А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1985.
2. Пискареев Е. А., Эренбург Е. Г., Поддубный И. Я. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 4. С. 784.
3. Rudin A., Bennet G. W., McLaren J. R. // J. Appl. Polymer Sci. 1969. V. 13. P. 2371.
4. Ambler M. R. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1973. V. 11. № 1. P. 191.
5. Wang K.-Q., Zhang S.-I., Xu J., Li Y. // J. Liquid Chromatogr. 1982. V. 5. № 10. P. 1899.
6. Weiss A. R., Cohn E. // J. Polymer Sci. B. 1969. V. 7. P. 349.
7. Mahabadi H. Kh. // J. Appl. Polymer Sci. 1985. V. 30. № 4. P. 1535.
8. Kubin M. // Collect. Chechosl. Chem. Commun. 1986. V. 51. P. 1636.
9. Гольберг Э. Ш., Райгородский И. М., Кузнецов А. И., Слоним И. Я. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1369.
10. Sitaramiah G. // J. Polymer. Sci. A. 1965. № 8. P. 2743.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
10.XII.1987

CHARACTERISTICS OF MOLECULAR MASS DISTRIBUTION OF POLYBLOCK COPOLYMER — POLYCARBONATE SILOXANE

Gur'yanova V. V., Alkaeva O. F., Narinyan Ts. A., Zhdanova V. V.,
Arshava B. M., Pavlov A. V.

Summary

Characteristics of MMD of polycarbonate siloxanes of various composition have been studied. The constants in the Mark-Kuhn-Hawink equation for copolymers in THF have been determined using GPC and viscometry data. The constants change slightly when changing the composition in the range under study. MM and MMD of samples determined using various independent methods are in good coincidence. Parameters of the equilibrium rigidity of macromolecules are evaluated.