

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XV

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1973

УДК 541.64:532

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРА  
ОКИСИ ТЕТРАФТОРЦИКЛОБУТАНЭТИЛЕНА  
В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ**

**Л. С. Ясенкова, Л. А. Киселева, Н. М. Хомутова,  
Л. А. Невзорова, В. А. Пономаренко**

В работе [1] сообщалось о влиянии заместителя — атома хлора — на термодинамическую гибкость цепи полиэтиленоксида.

В работе [2] был впервые получен аморфный полимер окиси тетрафторциклогексанэтилена (ПТФЦБЭО) с выходом 89% и температурой стеклования  $T_c = 25^\circ$ .

В литературе нет сведений о гидродинамическом поведении растворов и о невозмущенных размерах клубка ПТФЦБЭО. Исследование же этих вопросов представляет несомненный интерес, поскольку, как известно, введение атома фтора в боковую цепь полимера придает ему некоторые специальные свойства.

В данной работе проведено фракционирование образца ПТФЦБЭО, полученного в блоке при  $20^\circ$  в присутствии катализатора (триэтилалюминий — вода), взятого в количестве 0,1 вес.%, исследованы седиментация, вязкость и светорассеяние разбавленных растворов этого полимера.

**Экспериментальная часть**

Для установления зависимостей константы седиментации  $S_0$  и характеристической вязкости  $[\eta]$  от средневесового молекулярного веса  $\bar{M}_w$  образец ПТФЦБЭО фракционировали методом экстракции из коацервата [3] в системе ацетон — вода.

Вязкость растворов полимеров определяли при 4—5 концентрациях в вискозиметре с висячим уровнем при  $20^\circ$ . Полученные значения приведенной вязкости  $\eta_{sp}/c$  и логарифмической приведенной вязкости ( $\ln h_{optk}/c$ ) экстраполировали к нулевой концентрации. В качестве растворителей использовали ацетон и тетрагидрофуран (ТГФ).

Опыты по седиментации проводили по методу наслоения в ультрацентрифуге G-120 фирмы МОМ с оптической системой Филпота — Свенсона ( $30\ 000\ ob/min$ , температура  $20^\circ$ , растворитель — ацетон).

Поскольку экспериментальные седиментационные диаграммы симметричны, коэффициент седиментации  $S$  определяли по скорости смещения максимума градиентной кривой в зависимости от времени начала опыта и рассчитывали по формуле

$$S = \frac{\ln \frac{X_2}{X_1}}{\omega (t_2 - t_1)},$$

где  $X_1$  и  $X_2$  — положение максимума градиентной кривой в моменты времени  $t_1$  и  $t_2$ ;  $\omega$  — угловая скорость ротора центрифуги. Парциальный удельный объем определяли пикнометрически [4] при  $20^\circ$ .

Светорассеяние растворов ПТФЦБЭО в ацетоне изучали на приборе ФПС-2М ЦКБ Университетского приборостроения АН СССР при  $20^\circ$  при углах 90, 45 и  $135^\circ$ . Инкременты показателя преломления растворов  $\Delta n / \Delta c$  и показатели преломления растворителей  $n_0$  были определены на рефрактометре ИРФ-23 с дифференциальной кюветой при  $20^\circ$  и длине волны  $\lambda = 4360\ \text{\AA}$ .

$$n_{0_{\text{ак}}} = 1,381266; \quad (\Delta n / \Delta c)_{\text{ак}} = 0,035\ \text{cm}^3 / \text{г}$$

## Результаты и их обсуждение

Величины  $S_0$  фракций ПТФЦБЭО находили экстраполяцией к бесконечному разбавлению величин обратных значений коэффициентов седиментации  $I/S$ , полученных при трех конечных концентрациях ( $\text{г}/100 \text{ мл}$ ): 0,5, 0,6 и 0,7.

Молекулярные веса фракций ПТФЦБЭО, определяемые по светорассеянию, рассчитывали по формуле

$$\frac{kc}{I_{90}} = \frac{I}{\bar{M}_w P_{90}} + 2A_2 c$$

с поправкой на асимметрию, где  $k$  — константа, равная  $2\pi^2 n_o^2 (\Delta n/\Delta c)^2 / \lambda^4 N$ ;  $c$  — концентрация,  $\text{г}/\text{мл}$ ;  $I_{90}$  — интенсивность рассеяния света под углом 90°;  $P_{90}$  — поправка на асимметрию;  $A_2$  — второй вириальный коэффициент.

Результаты вискозиметрических и седиментационных измерений фракций ПТФЦБЭО в ацетоне и ТГФ сведены в таблицу.

Линейные зависимости в двойных логарифмических координатах  $S_0$  от  $\bar{M}_w$  и  $[\eta]$  от  $\bar{M}_w$  для ацетоновых растворов, рис. 1, рассчитанные методом наименьших квадратов, выражаются уравнениями

$$S_0 = 1,6 \cdot 10^{-2} \bar{M}_w^{0,58 \pm 0,03}$$

$$[\eta] = 2,4 \cdot 10^{-3} \bar{M}_w^{0,42 \pm 0,03}$$

Рис. 1. Зависимость  $S_0$  (1) и  $[\eta]$  (2) от  $\bar{M}_w$  для ПТФЦБЭО в ацетоне

Вышеуказанные зависимости справедливы для молекулярных весов в интервале 100 000—700 000. Вторые вириальные коэффициенты  $A_2$  фракции ПТФЦБЭО в ацетоне имеют отрицательное или нулевое значение, что указывает на отсутствие объемных эффектов.

Характеристика фракций ПТФЦБЭО в ацетоне и ТГФ

| $[\eta], \text{дл/г}$ |       | $S_0 \cdot 10^{13}, \text{сек}$<br>(ацетон) | $\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$<br>в ацетоне | $[\eta], \text{дл/г}$ |       | $S_0 \cdot 10^{13}, \text{сек}$<br>(ацетон) | $\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$<br>в ацетоне |
|-----------------------|-------|---|--|-----------------------|-------|---|--|
| в ацетоне             | в ТГФ |   |  | в ацетоне             | в ТГФ |   |  |
| 0,360                 | 0,350 | 11,0  | $130 \pm 7$                            | 0,575                 | 0,570 | 26,0  | $490 \pm 40$                           |
| 0,400                 | 0,400 | 15,0  | $190 \pm 10$                           | 0,620                 | 0,580 | 26,5  | $520 \pm 40$                           |
| 0,480                 | 0,487 | 19,5  | $310 \pm 15$                           | 0,650                 | 0,647 | 27,5  | $640 \pm 40$                           |
| 0,510                 | 0,500 | 20,0  | $400 \pm 40$                           | 0,725                 | 0,719 | 28,0  | $680 \pm 20$                           |

Значение экспоненты  $a$  в уравнении Марка — Хаувинка свидетельствует о сильном гидростатическом взаимодействии в макромолекуле, возможно за счет полярных атомов заместителя.

Исследование  $[\eta]$  и  $\bar{M}_w$ , определенного по светорассеянию, позволяет найти конформационные параметры гибкости клубка ПТФЦБЭО  $(h_0^2/\bar{p})^{1/2}$  и  $\sigma = (h_0^2/h_{cr}^2)^{1/2}$ , где  $(h_0^2)^{1/2}$  — средний квадрат расстояния между концами цепи при свободном вращении;  $\bar{p}$  — степень полимеризации.

Для определения невозмущенных размеров  $K_0$  находим экстраполяцией по формулам Фиксмана — Штокмайера [5]

$$\frac{[\eta]}{M^{1/2}} = K_0 + 0,51\Phi_0 BM^{1/2},$$

где  $\Phi_0$  — универсальная константа Флори, равная  $2,5 \cdot 10^{21}$  [6].

На рис. 2 представлена зависимость  $[\eta]/\bar{M}_w^{1/2}$  от  $\bar{M}_w^{1/2}$  для ПТФЦБЭО в ацетоне и ТГФ. Как видно, наблюдается линейная зависимость, прямые имеют незначительный наклон: для ацетона  $-(2,85 \pm 0,40) \cdot 10^{-7}$ , для ТГФ  $-(3,77 \pm 0,64) \cdot 10^{-7}$ . Экстраполяцией прямых, рассчитанных методом наименьших квадратов, на ось ординат по формуле Фиксмана — Штокмайера получены значения  $K_0 = (10,5 \pm 1,11) \cdot 10^{-4}$  и  $(h_0^2/\bar{p})^{1/2} = (9,78 \pm 0,32) \cdot 10^{-8}$ .

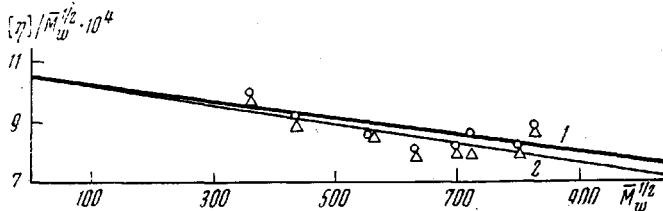


Рис. 2. Зависимость  $[\eta]$  от  $\bar{M}_w^{1/2}$  для ПТФЦБЭО в ацетоне (1) и ТГФ (2)

Поскольку валентные углы связи С — С и С — О — С приблизительно равны и являются тетраэдрическими, средний квадрат расстояния между концами цепи при свободном вращении можно рассчитать по формуле [7]

$$(h_{cb}^2)^{1/2} = l\sqrt{2np},$$

где  $l$  — длина связи  $l_{C=O} = 1,43$ ;  $l_{C-C} = 1,53$  Å [8];  $n$  — число связей в повторяющемся звене цепи.

Тогда, принимая среднее значение  $l = 1,46$  Å для цепи со свободным вращением, параметр  $(h_{cb}^2/p)^{1/2} = 3,58$  и  $\sigma = 2,73 \pm 0,09$ .

По литературным данным параметр гибкости полиэтиленоксида (ПЭО) — 1,55 [9].

Величина статистического сегмента Куна  $A$  цепи ПТФЦБЭО, вычисленная по известной формуле [10],  $A = h_0^2 / L = h_0^2 / p3L \sin \theta / 2 = (26,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-8}$ , где  $L$  — контурная длина, выпрямленная без нарушения валентных углов реальной цепи  $L = P \cdot n \cdot l \cdot \sin \theta / 2$ ;  $\theta$  — валентный угол связей, равный  $\sim 109,5^\circ$ .

Величина статистического сегмента Куна ПЭО равна 8,5 Å (рассчитана по параметру  $(h_0^2/p)^{1/2} = 0,84$  [9]).

Таким образом, проведенное исследование позволяет заключить, что введение циклического заместителя, содержащего атомы фтора, в боковую цепь ПЭО уменьшает термодинамическую гибкость цепи.

### Выводы

1. Проведено фракционирование методом экстракции из коацервата политетрафторциклообутанэтиленоксида (ПТФЦБЭО), полученного в блоке при  $20^\circ$  в присутствии катализатора триэтилалюминий — вода (1 : 0,5).

2. Изучено светорассеяние растворов фракций ПТФЦБЭО в ацетоне, определены константы седиментации в ацетоне и характеристическая вязкость в ацетоне и тетрагидрофуране (ТГФ). Установлены зависимости константы седиментации и характеристической вязкости от молекулярного веса в ацетоне.

3. Определены константы  $K_0$  для ПТФЦБЭО в ТГФ и ацетоне и рассчитаны конформационные параметры клубка и величина статистического сегмента Куна.

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского  
АН СССР

Поступила в редакцию  
23 IV 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. С. Ясенкова, Л. А. Киселева, А. П. Алимов, В. А. Пономаренко, Высокомолек. соед., **Б13**, 366, 1971.
2. В. А. Пономаренко, Н. М. Хомутова, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 1153.
3. П. В. Аллен, Методы исследования полимеров, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 58.
4. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 43.
5. W. H. Stockmayer, M. Y. Fixman, J. Polymer Sci., **C1**, 137, 1963.
6. S. Newman, W. R. Kriegbaum, C. Laugier, P. I. Flory, J. Polymer Sci., **14**, 451, 1954.
7. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1951, стр. 256.
8. P. I. Flory, J. E. Mark, Makromolek. Chem., **75**, 11, 1964.
9. D. R. Beech, C. B. Booth, J. Polymer Sci., **7**, A-2, 575, 1969.
10. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964, стр. 24.

---

## INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF TETRAFLUOROCYCLOBUTANETHYLENE OXIDE POLYMER IN DILUTED SOLUTIONS

*L. S. Yasenkova, L. A. Kiseleva, N. M. Khomutova,  
L. A. Nevezorova, V. A. Ponomarenko*

### Summary

The fractionation of poly(tetrafluorocyclobutanethylene oxide) (PTO) obtained in bulk at 20° in the presence of catalyst triethylaluminium-water has been carried out. The sedimentation, intrinsic viscosity and light scattering of the solutions of PTO fractions have been examined. The dependences of  $S_0$  and  $[\eta]$  on  $M_w$  in acetone have been established. The constant  $K_0$  for PTO as well as the conformation and coil parameters have been determined. The value of the statistical Kuhn segment has been calculated.