

составляющей в уравнении (4), т. е. с повышением температуры до 80° молекулярный вес полимера возрастает (кривая 2).

Ранее [1] для случая совместного инициирования было получено следующее уравнение для температурной зависимости степени полимеризации:

$$A/\bar{P}^2 = K_3 e^{\alpha_3/RT} + K_4 e^{\alpha_4/RT}, \quad (5)$$

где  $K_3$  и  $K_4$  — константы;  $A = [M]^2 A_p^2 / A_0$ ,  $\alpha_3 = 2E_p - E_o - E_{u1}$ ,  $\alpha_4 = -2E_p - E_o - E_{u2}$ .

Так как при фото- и термохимическом инициировании  $\alpha_3$  и  $\alpha_4$  имеют разные знаки, то функция  $1/\bar{P}^2 = f(1/T)$  будет иметь минимум при  $T = T^*$  (рис. 5, а)

$$T^* = \frac{E_{u2} - E_{u1}}{R} \cdot \frac{1}{\ln \frac{K_4}{K_3} + \ln \left( \frac{E_{u2} - E_{u1}}{2E_p - E_o - E_{u1}} - 1 \right)} \quad (6)$$

Это означает, что в некотором интервале температур вблизи  $T^*$  и при соответствующем выборе параметров процесса молекулярный вес полимера слабо зависит от изменения температуры.

В самом деле, как видно из рис. 4 (кривая 3) и рис. 5, б (кривая 1), при определенном соотношении ПБ и ДА (0,022 и 0,002% соответственно) в условиях опыта реализуется случай, когда степень полимеризации практически не зависит от температуры в интервале 0–80° и имеет энергию активации, близкую к нулю.

С изменением количественного соотношения ПБ и ДА температурный интервал слабой зависимости молекулярного веса полимера сужается (рис. 5, б, кривая 2).

Следует заметить, что при более высоких температурах (выше 80°) в случае совместного инициирования молекулярный вес ПММА резко падает, что согласуется с теорией.

Таким образом, использование метода совместного инициирования дает возможность получать полимерные блоки с постоянной степенью полимеризации по сечению образца.

Поступила в редакцию  
30 VII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Гладышев, Б. С. Когарко, Т. Ф. Шацкая, Докл. АН СССР, 207, 367, 1972.
2. М. И. Булатов, И. П. Калинкин, Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа, «Химия», 1972.
3. Г. Батцер, Введение в химию высокомолекулярных соединений, Изд-во иностр. лит., 1960.
4. Г. П. Гладышев, Полимеризация винильных мономеров, Изд-во АН КазССР, 1964.
5. Х. С. Барадасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.

УДК 541.64:532.137:535.36

#### СВЕТОРАССЕЯНИЕ И ВИСКОЗИМЕТРИЯ РАСТВОРОВ ПОЛИ- $\alpha$ , $\beta$ , $\beta$ -ТРИФТОРСИРОЛА

**А. Л. Илюмников, А. Г. Даутян, Л. К. Ходжемирова,  
Т. С. Никитина, А. Н. Приведников**

За последние годы в связи с развитием синтеза полимеров, пригодных для создания высокопрочных и термостойких материалов, были получены новые полимеры, макромолекулы которых характеризуются повышенной жесткостью их цепей. Хорошей основой для получения полимеров такого типа является перфторированная цепь типа политетрафторэтилена. Одна-

ко конформационные свойства макромолекул этого класса полимеров мало изучены.

В данной работе методами светорассеяния и вискозиметрии исследовали некоторые молекулярные характеристики поли- $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -трифторстирола (ПТФС).

### Экспериментальная часть

Исходный образец ПТФС, полученный эмульсионной полимеризацией  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -трифторстирола [1], фракционировали на 14 фракций методом дробного осаждения из 1%-ного раствора в метилэтилкетоне (МЭК) метанолом. Для исследования отбирали 10 фракций. Светорассеяние растворов этих фракций в МЭК измеряли на нефелометре «Sofica» (Франция) при вертикально поляризованном падающем свете ( $\lambda_0 = 5460 \text{ \AA}, 25^\circ$ ). Прибор калибровали по рассеянию бензола, принимая  $R_{V_b} = 23 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ . Перед измерениями растворы очищали от пыли центрифугированием при 20000 г в течение 1–2 час., а растворитель — фильтрованием через стеклянный фильтр G5 (размер пор  $\approx 1,5 \text{ \mu m}$ ). Степень деполяризации светорассеяния растворов исследованных фракций оказалась небольшой. Инкремент показателя преломления растворов ПТФС в МЭК определяли на дифференциальном рефрактометре PCL (Англия) ( $dn/dc = 0,125$  при  $\lambda_0 = 5460 \text{ \AA}$ ). Результаты измерений светорассеяния обрабатывали по методу Зимма [2]. Для фракций, выделенных при повторном фракционировании, угловые зависимости данных светорассеяния имели выраженную кривизну, характерную для узких фракций. В этих случаях экстраполяцию выполняли по способу Берри [3].

Для определения  $\theta$ -условий измеряли светорассеяние фракций при различных составах смешанного растворителя МЭК — изопропиловый спирт (ИПС). Экстраполяцией полученных данных находили весовой состав МЭК : ИПС = 11 : 1, при котором второй вириальный коэффициент  $A_2$  равен нулю.

Характеристические вязкости фракций измеряли при  $25^\circ$  в МЭК, бензole и ДМФА с помощью вискозиметров типа Бишофса. Время истечения растворителей составляло 100–150 сек.

### Результаты и их обсуждение

Как видно из таблицы, величина  $A_2$  для исследованных фракций ПТФС оказалась небольшой и мало зависела от молекулярного веса, поэтому влияние объемных эффектов на размеры клубков ПТФС должно быть сравнимо невелико. Об этом свидетельствует также малая зависимость  $[\eta]$  от термодинамического качества растворителя.

Характеристики фракций ПТФС

МЭК	$[\eta], \delta \text{л/г}$		$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$	$A_2 \cdot 10^5, \text{моль} \cdot \text{см}^3/\text{г}^2$	$\overline{R_z^2} \cdot 10^{12}, ** \text{ см}^2$
	бензол	ДМФА			
0,42	—	0,41 *	4,66	9,8	—
0,45	—	—	1,92	8,2	9,21
0,51	0,47	0,55	2,50	5,5	—
0,67	0,63	0,70	2,91	12,1	—
0,82	—	0,84 *	3,98	6,8	7,58
1,20	1,18	1,09 *	6,40	11,9	—
1,32	—	—	6,55	8,9	12,6
1,45	1,40	1,60	7,88	8,8	15,5
1,54	—	1,70	9,17	10,3	—
2,31	—	1,69 *	15,3	9,5	33,7

\* Измерено в смеси МЭК — ИПС; \*\* измерено для фракций, полученных при повторном фракционировании.

В связи с этим для оценки невозмущенных размеров клубков использовали соотношение, вытекающее из уравнения Фиксмана для коэффициента набухания [4]

$$\left( \frac{\overline{R_z^2}}{\bar{M}_w} \right)^{1/2} = \left( \frac{\overline{R_{0z}^2}}{\bar{M}_w} \right)^{1/2} + \frac{1,914}{(4\pi)^{1/2}} \cdot B \bar{M}_w^{1/2}, \quad (1)$$

где  $\overline{R_z^2}$  — средний квадрат радиуса инерции макромолекул, найденный по данным светорассеяния.  $\overline{R_{0z}^2}$  — невозмущенный средний квадрат радиуса

инерции клубка, а  $B$  — параметр исключенного объема. На рис. 1 представлена соответствующая экспериментальная зависимость для фракций ПТФС в МЭК, а также нанесены данные для двух фракций, определенные в  $\theta$ -условиях. Полученная прямая пересекает ось ординат в точке, отве-

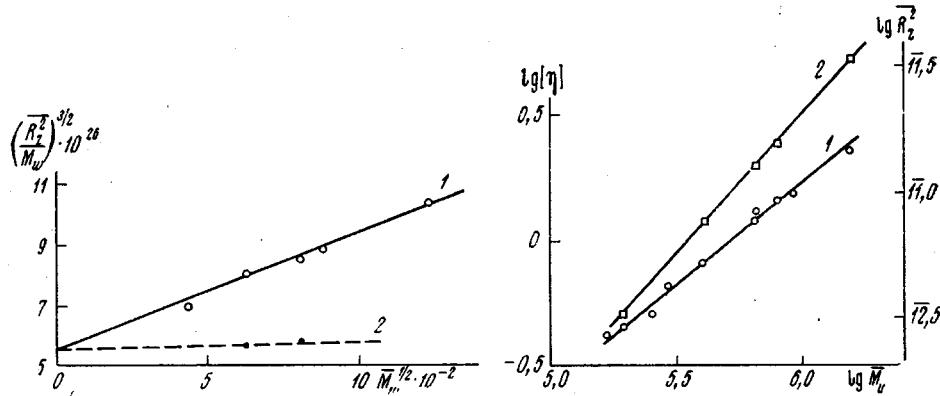


Рис. 1. Зависимость  $(\bar{R}_z^2/\bar{M}_w)^{3/2}$  от  $\bar{M}_w^{1/2}$  для фракций ПТФС в МЭК (1) и в смеси МЭК — ИПС (2)

Рис. 2. Зависимость  $\lg [\eta]$  (1) и  $\lg \bar{R}_z^2$  (2) от  $\lg \bar{M}_w$  для фракций ПТФС в МЭК

чающей размерам, найденным непосредственно в  $\theta$ -условиях ( $\bar{R}_0^2/\bar{M}_w = 1,47 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$ ). Расчет по этим данным величины статистического сег-

мента Куна по соотношению  $A = \frac{6\bar{R}_0^2}{\bar{M}_w} \cdot \frac{\bar{M}_0}{b_0}$  (молекулярный вес моно-

мерного звена ПТФС  $M_0=158$  и длина его проекции на направление транс-цепи  $b_0=2,5 \text{ \AA}$ ) приводит к значению  $A=56 \text{ \AA}$ . Найденная величина статистического сегмента ПТФС существенно превышает соответствующие величины гибкоценных полимеров (для полистирола (ПС)  $A=20 \text{ \AA}$  [2]) и свидетельствует о повышенной жесткости цепей ПТФС.

Повышенная жесткость ПТФС проявляется и в гидродинамических свойствах его растворов. На рис. 2 в двойном логарифмическом масштабе представлены зависимости  $R_z^2$  и  $[\eta]$  от  $\bar{M}_w$ , построенные по данным таблицы. Полученные прямые описываются уравнениями

$$\bar{R}_z^2 = 4,47 \cdot 10^{-18} \cdot \bar{M}_w^{1,11} \quad (2)$$

$$[\eta] = 2,10 \cdot 10^{-5} \cdot \bar{M}_w^{0,82} \quad (3)$$

Сопоставление величин экспонент в этих уравнениях показывает, что полученное сравнительно высокое значение экспоненты в последнем соотношении, по-видимому, обусловлено не только объемными эффектами, но и эффектами протекания клубков [5]. Используя полуэмпирический метод Камиде и Коваи [5, 6] учета эффектов протекания, по данным  $[\eta]$ ,  $A_2$  и  $\bar{M}_w$ , для ПТФС получено значение невозмущенных размеров клубков  $\bar{R}_0^2/\bar{M}_w = 1,32 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$  ( $A=48 \text{ \AA}$ ), удовлетворительно согласующееся с данными светорассеяния.

На рис. 3 экспериментальные данные по  $[\eta]$  фракции ПТФС в МЭК представлены в виде зависимостей Штокмайера — Фиксмана ( $[\eta]/\bar{M}_w^{1/2} - \bar{M}_w^{1/2}$ ) [7] и Хирста ( $\bar{M}_w/[\eta] - \bar{M}_w^{1/2}$ ) [8]. Как видно из рис. 3, первая из этих зависимостей нелинейна, что, вероятно, обусловлено эффектами протекания [9]. По другой зависимости получены завышенные значения невозмущенных размеров, по-видимому, из-за объемных эффектов. В  $\theta$ -условиях (рис. 3) зависимость Штокмайера — Фиксмана нелинейна лишь в низкомолекулярной области. Расчет невозмущенных размеров по данным в высокомолекулярной области дает  $\bar{R}_0^2/\bar{M}_w = 1,10 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$  и

$A=42$  Å (принимая  $\Phi_0=2,6 \cdot 10^{21}$ ). Из зависимости Хирста в  $\theta$ -условиях найдено  $\bar{R}_0^2/\bar{M}_w=1,15 \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup> и  $A=44$  Å. Полученные из данных по  $[\eta]$  значения невозмущенных размеров ПТФС оказались несколько ниже величин, определенных по данным светорассеяния. Это различие, вероятно, можно объяснить полидисперсностью фракций.

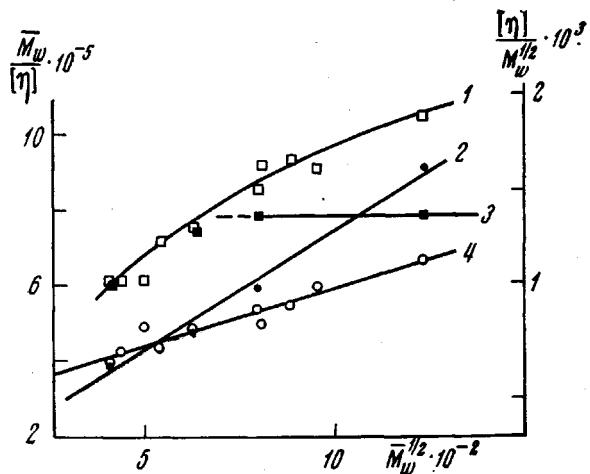


Рис. 3. Зависимость  $[\eta]/\bar{M}_w^{1/2}$  (1, 3) и  $\bar{M}_w/[\eta]$  (2, 4) от  $\bar{M}_w^{1/2}$  для фракций ПТФС в МЭК (1, 4) и в смеси МЭК – ИПС (2, 3)

В работах [10, 11] был предложен метод оценки равновесной гибкости цепей полимеров, основанный на сочетании измерений анизотропного рассеяния поляризованного света их растворов и двулучепреломления в потоке. Было показано, что приведенная интенсивность горизонтальной компоненты рассеянного света  $R_{H_0}/c$  (при вертикально поляризованном падающем свете) связана с оптической анизотропией сегмента ( $\alpha_1-\alpha_2$ ) и числом мономерных звеньев в сегменте  $S$  соотношением

$$\frac{R_{H_0}}{c} = \frac{16\pi^4 N_A n_0^4}{15\lambda_0^4 M_0} \frac{(\alpha_1-\alpha_2)^2}{S} \left( \frac{n_0^2+2}{3} \right)^4, \quad (4)$$

где  $n_0$  – показатель преломления растворителя.

Измерения горизонтальной компоненты светорассеяния растворов низкомолекулярного образца ПТФС дали величину  $(R_{H_0}/c)_{c=0}=1,15 \cdot 10^{-4}$ , что значительно превышает значения этой величины у ПС [11]. В то же время рассчитанная по уравнению (4) (при  $S=20$ ) анизотропия мономерного звена ПТФС  $|\alpha_{||}-\alpha_{\perp}|=|\alpha_1-\alpha_2|/S=35 \cdot 10^{-25}$  см оказалась относительно близкой к таковой для ПС и его производных [2]. Поскольку она в основном определяется анизотропией бензольного кольца, то найденная большая величина  $R_{H_0}$  для ПТФС есть следствие повышенной жесткости его макромолекул.

Повышенная жесткость цепей ПТФС по сравнению с ПС, по-видимому, связана с большей заторможенностью внутреннего вращения в цепях вследствие возрастания стерических помех вращению звеньев из-за большего ван-дер-ваальсова радиуса фтора. Эти помехи усиливаются электростатическим взаимодействием диполей С–F [12]. Теоретический расчет характеристического отношения  $\bar{h}_0^2/nl^2$  ( $\bar{h}_0^2$  – средний квадрат расстояния между концами цепи из  $n$  связей длиной  $l$ ) политетрафторэтилена, выполненный Бейтсом и Штокмайером [13], дал величину  $\bar{h}_0^2/nl^2=30 \pm 15$  (или  $A=56$  Å), удовлетворительно согласующуюся с экспериментальными данными. Как видно, это значение близко к найденному для ПТФС.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
30 VII 1973

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. К. Ходжемирова, Т. С. Никитина, А. Г. Даствян, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A15, 1304, 1973.
2. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
3. G. C. Berry, J. Chem. Phys., 44, 4550, 1966.
4. M. Fixman, J. Chem. Phys., 36, 3123, 1962.
5. K. Kamide, Makromolek. Chem., 128, 197, 1969.
6. K. Kamide, T. Kawai, Chem. High Polymer Japan, 20, 506, 1963.
7. M. Fixman, W. H. Stockmayer, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
8. J. E. Hearst, J. Chem. Phys., 40, 1506, 1964.
9. G. C. Berry, H. Nomura, K. G. Mayhan, J. Polymer Sci., 5, A-2, 1, 1967.
10. Е. П. Пискарева, Е. Г. Эренбург, И. Я. Поддубный, Докл. АН СССР, 180, 1395, 1968.
11. Е. Г. Эренбург, Е. П. Пискарева, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., A12, 2644, 1970.
12. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
13. T. W. Bates, W. H. Stockmayer, Macromolecules, 1, 17, 1968.

УДК 541.64:535.376

## ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕСИ ПОЛИЭТИЛЕНА С СОПОЛИМЕРОМ ФОРМАЛЬДЕГИДА С ДИОКСОЛАНОМ МЕТОДОМ РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Ю. С. Липатов, В. А. Вонсяцкий, Е. П. Мамуня,  
Г. Я. Боярский

Возможность получения материалов с новыми свойствами в результате смешения полимеров обуславливает интерес к физико-химическим исследованиям таких систем. Несомненно перспективным методом в этом плане является метод радиотермолюминесценции (РТЛ), с помощью которого в работах [1, 2] изучены смеси различных эластомеров. Показано, что

анализ кривой высвечивания дает возможность судить о взаиморастворимости компонентов смеси и получении совмещенной системы. Исследование механических свойств смеси полиэти-

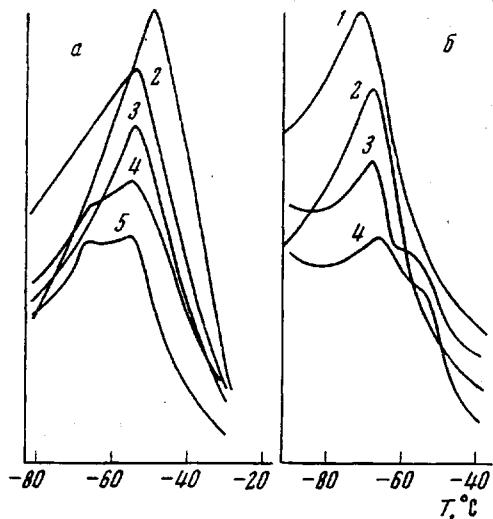


Рис. 1

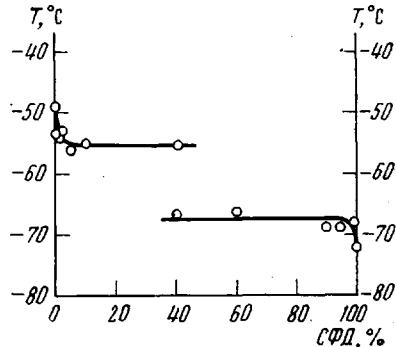


Рис. 2

Рис. 1. Кривые РТЛ смесей ПЭ с СФД при содержании СФД в ПЭ, равном 0 (1); 0,5 (2); 1 (3); 10 (4) и 40 вес.% (5) (а), и содержании ПЭ в СФД, равном 0 (1); 1 (2); 5 (3) и 40 вес.% (4) (б)

Рис. 2. Зависимость температур стеклования ПЭ и СФД от соотношения компонентов смеси