

УДК 541.64 : 532.77 : 539.199 : 535.5

**ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ
НЕКОТОРЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИ-*n*-
АЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ В РАСТВОРЕ**

***В. М. Ямщикова, Г. А. Фомин, В. С. Сказка,
Э. Н. Захарова, И. Г. Кириллова, Г. В. Тарасова,
Л. Д. Будовская, Е. Н. Ростовский, В. Н. Иванова***

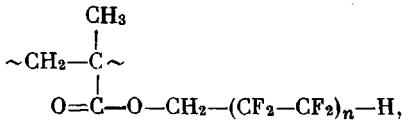
Методами вискозиметрии, диффузии, седиментации и двойного лучепреломления в потоке исследованы растворы фракций поли-1Н, 1Н, 5Н-октафтор-*n*-амилметакрилата (ПФМА2) и поли-1Н, 1Н, 7Н-додекафтор-*n*-гептилметакрилата (ПФМА3). Определены конформационные параметры исследованных полимеров и проведено их сопоставление с соответствующими параметрами поли-*n*-алкилметакрилатов, имеющих боковые группы приблизительно той же длины; обсуждаются причины повышенного значения равновесной жесткости ПФМА2 и ПФМА3. Вопрос о некотором расхождении значений равновесной жесткости, полученных по данным вискозиметрии и поступательного трения, рассмотрен в связи с величиной гидродинамического инварианта *A*. Значения оптической анизотропии мономерного звена ПФМА2 и ПФМА3 близки друг к другу и к соответствующим величинам для нефттированных аналогов.

Присутствие атомов фтора в составе макромолекул существенно влияет на физические свойства полимера в блоке, улучшая целый ряд важных эксплуатационных характеристик (повышенная электроизолирующая способность, термостойкость, стойкость к действию химических реагентов и растворителей и пр.). Поэтому изучение подобных полимеров представляет существенный практический интерес. В литературе имеется описание синтеза и физических свойств некоторых полимеров, содержащих атомы фтора в боковой группе (поли-1,1-дигидроперфтор-*n*-алкилакрилаты [1, 2], акриловые эфиры ряда фторсодержащих спиртоэфиров [3], виниловые эфиры перфторкислот [4]). В работах [5, 6] было показано, что присутствие атомов фтора в боковых группах *n*-алкилметакрилатов заметно увеличивает скорость полимеризации и сообщает полимеру повышенную термостойкость и значительную химическую стойкость, возрастающую по мере увеличения содержания фтора в макромолекуле [5], а также способствует построению регулярных макромолекул [6].

Кроме того, введение атомов фтора в боковую группу макромолекулы может заметно влиять на ее конформационные характеристики в растворе [7]. Систематические исследования конформации и оптических свойств гребнеобразных молекул до сих пор проводились преимущественно в рядах с углеводородными боковыми радикалами (поли-*n*-алкилметакрилаты [8–10], поли-*n*-алкилакрилаты [11–13], сложные виниловые эфиры жирных кислот [8, 14, 15]). С этой точки зрения фторсодержащие поли-*n*-алкилметакрилаты являются интересной структурной моделью, позволяющей выяснить влияние замещения в боковой группе атомов водорода фтором на конформационные и оптические свойства гребнеобразных молекул. Для получения соответствующих сведений в настоящей работе методами вискозиметрии, диффузии, седиментации и двойного лучепреломления в потоке

исследованы разбавленные растворы двух фторсодержащих поли-*n*-алкилметакрилатов.

Мономерное звено изученных полимеров имеет следующее строение:



где $n=2$ (поли-1Н,1Н,5Н-октафтор-*n*-амилметакрилат (ПФМА2)) и $n=3$ (поли-1Н,1Н,7Н-додекафтор-*n*-гептилметакрилат (ПФМА3)).

Полимеризацию ПФМА2 и ПФМА3 проводили в запаянных ампулах в атмосфере аргона в блоке с инициатором циклогексилпироксидикарбонатом (0,1 вес.%) при 25°. Полимеры очищали переосаждением из ацетонового раствора в бензол. Полученные образцы имели характеристическую вязкость в циклогексаноне $[\eta]=5,8 \cdot 10^2$ (ПФМА2) и $1,2 \cdot 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$ (ПФМА3). Полимеры растворимы в некоторых кетонах, ацетатах и амидах, а также в гексафторбензоле.

Фракционирование полимеров производили дробным осаждением из 0,6%-ного раствора в ацетоне хлорбензолом в случае ПФМА2 (выделено 17 фракций, из них исследовано 11) и из 0,68%-ного раствора в метилэтилкетоне хлорбензолом в случае ПФМА3 (выделено 18 фракций, из них исследовано 11).

$[\eta]$ растворов фракций ПФМА2 в циклогексаноне (ЦГ) и ПФМА3 в ЦГ и гексафторбензоле (ГФБ) определяли в вискозиметре Оствальда обычным методом [8]. Для первых трех фракций ПФМА2 в ЦГ и для фракции 1 ПФМА3 в ГФБ измеряли также зависимость $[\eta]$ от градиента скорости g в ротационном вискозиметре типа Зимма [16] и проводили экстраполяцию данных к $g=0$. Для фракции 4 ПФМА2 в ЦГ зависимость $[\eta]$ от g уже отсутствовала.

Коэффициенты поступательной диффузии D фракций ПФМА2 и ПФМА3 в ЦГ определяли на поляризационном диффузометре [8] с использованием кюветы длиной 5 см по ходу луча. Это дало возможность даже при малых значениях инкремента показателя преломления в ЦГ ($dn/dc=-0,046$ для ПФМА2 и $-0,051 \text{ см}^3/\text{г}$ для ПФМА3) исследовать растворы достаточно низкой концентрации ($c=0,058 \cdot 10^{-2}$ для ПФМА2 и $0,050 \cdot 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$ для ПФМА3). В связи с большой длительностью опытов (до 6 суток) температуру в баке терmostата поддерживали постоянной с высокой точностью ($\pm 0,001^\circ$). Вычисление D проводили по методу площадей и максимальных ординат [8]. Для фракций 1 ПФМА2 и ПФМА3 исследовали зависимость дифференциального коэффициента диффузии от концентрации $c_{\text{ср}}=1/2(c_1+c_2)$ (c_1 и c_2 — концентрации приводимых в соприкосновение растворов) и определяли D_0 ($D_0=D_{c \rightarrow 0}$). Полученная зависимость для обеих фракций (рис. 1) приближенно может быть описана линейным уравнением $D=D_0(1+K_D c_{\text{ср}})$ с $K_D=6,6 \cdot 10^2$ для фракции 1 ПФМА2 и $2,5 \cdot 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$ для фракции 1 ПФМА3. Для других фракций отличием D от D_0 в первом приближении можно пренебречь.

Седиментационные измерения для растворов фракций ПФМА2 и ПФМА3 в ЦГ проводили при $c \sim 0,1 \cdot 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$ на ультрацентрифуге МОМ-Г-100 (Венгрия), оснащенной поляризационно-интерферометрической оптикой [17], при скорости вращения ротора $50 \cdot 10^3 \text{ об}/\text{мин}$. Вычисление коэффициентов седиментации S было обычным [8]. Для фракций 1, 4, 9 ПФМА2 и фракций 2, 9 ПФМА3 определяли концентрационную зависимость коэффициентов седиментации (рис. 2) и вычисляли параметр γ в уравнении

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_0}(1+K_S c) = \frac{1}{S_0}(1+\gamma[\eta]c) \quad (1)$$

Для фракций ПФМА3 параметр γ оказался практически постоянным и равным 1,8, тогда как для фракций ПФМА2 величина γ уменьшалась с ростом ММ от 1,7 (фракция 9) до 1,25 (фракция 1). Подобное убывание параметра γ с ростом ММ неоднократно отмечалось для гибкоцепных полимеров в хороших растворителях при широком диапазоне изменения ММ [18–20]. Для других фракций учет зависимости $S(c)$ и определение констант седиментации S_0 ($S_0=S_{c \rightarrow 0}$) проводили по уравнению (1), причем для всех фракций ПФМА3 использовали $\gamma=1,8$, а для каждой из фракций ПФМА2 значение γ определяли с помощью вспомогательного графика $\gamma=f([\eta])$, построенного по данным для фракций 1, 4 и 9.

Молекулярные массы $M_{s,0}$ фракций ПФМА2 и ПФМА3 определяли по формуле Сведберга с использованием экспериментальных значений S_0 , D_0 и измеренных пикнометрических значений удельного парциального объема в ЦГ ($\bar{v}=0,635$ для ПФМА2 и $0,585 \text{ см}^3/\text{г}$ для ПФМА3).

Двойное лучепреломление Δn в потоке растворов фракций 2 и 7 ПФМА2 и фракций 3 и 7 ПФМА3 в бутилацетате (БАЦ) изучали на визуальной установке [8] в трехсанитметровом приборе с внутренним ротором при ширине зазора 0,034 см. Величина Δn , отрицательная по знаку, линейно зависела от градиента скорости потока g . Все измерения проводили при 21° .

Гидродинамические свойства. Полученные экспериментальные данные для исследованных фракций ПФМА2 и ПФМА3 приведены в табл. 1. Там же приведены значения гидродинамического инварианта [8]

$$A_0 = \eta_0 D_0 T^{-1} (M_{S_0 D_0} [\eta])^{1/2} \quad (2)$$

для фракций обоих полимеров (вязкость ЦГ $\eta_0 = 2,2 \text{ cпуз}$). Величина A_0 для обеих систем не зависит от ММ; ее среднее значение $A_0 = 3,36 \cdot 10^{-10}$ для системы ПФМА2 — ЦГ и $3,03 \cdot 10^{-10}$ эрг/град — для системы ПФМА3 — ЦГ.

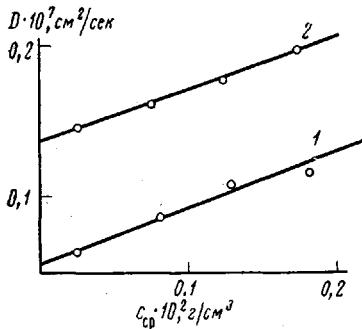


Рис. 1

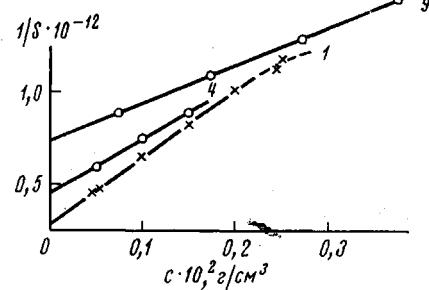


Рис. 2

Рис. 1. Концентрационная зависимость дифференциального коэффициента диффузии фракций 1 ПФМА2 (1) и ПФМА3 (2) в ЦГ

Рис. 2. Концентрационная зависимость коэффициентов седиментации для фракций ПФМА2 в ЦГ (цифры у прямых — номера фракций)

Фракции ПФМА2 и ПФМА3 имеют довольно узкое ММР (рассчитанный по седиментограммам коэффициент неоднородности Шульца [8] $U \approx M_w/M_n - 1 \leq 0,15$).

По данным табл. 1 в двойном логарифмическом масштабе построены зависимости гидродинамических характеристик $[\eta]$, D_0 и S_0 от $M_{S_0 D_0}$ для растворов фракций ПФМА2 (рис. 3, а) и ПФМА3 (рис. 3, б). Аналитические выражения для соответствующих зависимостей имеют вид:

ПФМА2 в ЦГ

$$[\eta] = 1,89 \cdot 10^{-3} M_{S_0 D_0}^{0,76} \quad (3a) ; \quad D_0 = 1,78 \cdot 10^{-4} M_{S_0 D_0}^{-0,59}$$

$$S_0 = 2,91 \cdot 10^{-15} M_{S_0 D_0}^{0,44} \quad (3b)$$

ПФМА3 в ЦГ

$$[\eta] = 2,66 \cdot 10^{-3} M_{S_0 D_0}^{0,69} \quad (4a) ; \quad D_0 = 1,29 \cdot 10^{-4} M_{S_0 D_0}^{-0,56}$$

$$S_0 = 2,36 \cdot 10^{-15} M_{S_0 D_0}^{0,44} \quad (4b)$$

ПФМА3 в ТФБ

$$[\eta]_{\text{ТФБ}} = 7,41 \cdot 10^{-4} M_{S_0 D_0}^{0,80} \quad (4c)$$

Показатели степени a в соотношениях $[\eta] = f(M)$ и b в соотношениях $D_0 = f(M)$ для обоих исследованных полимеров существенно превышают величину 0,5, характерную для непротекаемых клубкообразных макромолекул в θ -условиях. Большие величины $M_{S_0 D_0}$ и степени полимеризации фракций, постоянство гидродинамического инварианта A_0 и связанное с ним выполнение соотношения $b = 1/3(a+1)$ [8] свидетельствуют о сильном гидродинамическом взаимодействии в макромолекулах ПФМАЗ и ПФМА2. В то же время ряд экспериментальных фактов показывает, что на конфор-

Таблица 1

Гидродинамические и оптические характеристики фракций ПФМА2 и ПФМА3

Полимер	Фракция, №	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, см 2 /с (g=0)	$[\eta]_{\Gamma} \text{ГФБ} \cdot 10^{-2}$, см 2 /с (g=0)	$D_0 \cdot 10^7$	$S_0 \cdot 10^{13}$	$K_s \cdot 10^{-2}$	γ	$M S_0 D_0 \cdot 10^{-6}$	$A_0 \cdot 10^9 \cdot \frac{\partial P_2}{\partial P_1 \partial \theta}$	$\Delta n \cdot 10^{10}$	$(\alpha_{ } - \alpha_{\perp}) \cdot 10^{25}$, см 2	$(\alpha_{ } - \alpha_{\perp}) \cdot 10^{28}$, см 2
ПФМА2	1	10,0		0,06	35,0	12,5	1,25	35,7	3,18			
	2	7,4		0,08	29,1			22,2	3,28	-2,0	-26,1	-1,45
	3	4,9		0,12	24,1			12,3	3,52			
	4	4,0		0,14	21,7	6,1	1,5	9,5	3,52			
	5	3,5		0,14	20,4			8,8	3,30			
	6	3,2		0,16	20,1			7,8	3,48			
	7	2,65		0,17	18,0			6,5	3,28	-1,83	-24,0	-1,33
	8	2,30		0,19	16,1			5,2	3,25			
	9	1,75		0,25	13,7	2,9	1,7	3,3	3,39			
	10	1,27		0,32	11,6			2,2	3,37			
	11	1,26		0,33	11,6			2,1	3,41			
Средние значения:												
ПФМА3	1	2,20	3,3	0,14	31,8			12,4	3,15			
	2	1,80	—	—	28,4	3,2	1,8		—			
	3	1,36	2,05	0,20	23,6			6,45	3,08	-1,78	-23,3	-1,30
	4	1,20	1,87	0,23	22,1			5,26	3,18			
	5	1,05	1,51	0,25	20,1			4,40	3,09			
	6	0,86	1,20	0,29	17,6			3,32	3,08			
	7	0,64	1,03	0,32	15,1			2,57	2,83	-1,85	-24,2	-1,34
	8	0,50	0,73	0,40	12,5			1,71	2,86			
	9	0,43	0,59	0,44	11,7	0,83	1,9	1,45	2,81			
	10	0,28	—	0,71	9,0			0,69	3,08			
	11	0,24	—	0,89	7,4			0,45	3,18			
Средние значения:												
								1,8	—	3,03	-1,82	-23,8
												-1,32

мацию цепных молекул ПФМА2 и ПФМА3 влияет термодинамическая неидеальность исследованных систем. Так, $[\eta]$ фракций ПФМА3 в ГФБ заметно больше, чем в ЦГ (табл. 1); при понижении температуры до 0° не происходит высаждения ПФМА2 и ПФМА3 из раствора, т. е. температура опыта далека от θ -точки; в интервале $21-48^\circ$ $[\eta]$ фракции 5 ПФМА2 не зависит от температуры. Характер зависимости $D(c)$ и $S(c)$ также подтверждает термодинамическую неидеальность растворов ПФМА2 и ПФМА3. Поэтому для вычисления невозмущенных размеров макромолекул ПФМА2 и ПФМА3 могут быть использованы экстраполяционные уравнения, учитывающие влияние объемных эффектов на конформацию непротекаемых макромолекулярных клубков.

Использование данных по характеристической вязкости фракций полимера, согласно [21], позволяет исключить влияние объемных эффектов путем построения зависимости $[\eta]/M^{1/2}$ от $M^{1/2}$. Отрезок K_θ , отсекаемый полученной прямой на оси ординат, связан с величиной статистического сегмента A_η макромолекулы соотношением

$$K_\theta = \Phi_0 \left(\frac{\lambda A_\eta}{m_0} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

где $\Phi_0 = 2,8 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$ — теоретическое значение постоянной Флори в θ -условиях, λ — длина мономерного звена в направлении основной цепи, m_0 — молекулярная масса мономерного звена.

Аналогично, построение зависимости величины $1/D_0 M^{1/2}$ от $M^{1/2}$, согласно [9, 22], позволяет учесть влияние объемных эффектов на поступательное трение макромолекул. Отрезок $1/K_{D_0}$, отсекаемый полученной прямой на оси ординат, связан с величиной статистического сегмента A_D соотноше-

нием

$$\frac{1}{K_{D_0}} = \frac{\eta_0 P_0}{kT} \left(\frac{\lambda A_D}{m_0} \right)^{1/2}, \quad (6)$$

где K_{D_0} — коэффициент в уравнении $D_0 = K_{D_0} M^{-0.5}$, k — постоянная Больцмана, $P_0 = 5,2$ — постоянная в теории поступательного трения макромолекул [23].

Указанные построения для растворов фракций ПФМА2 в ЦГ выполнены на рис. 4, а, а для растворов фракций ПФМА3 в ЦГ и ГФБ — на рис. 4, б.

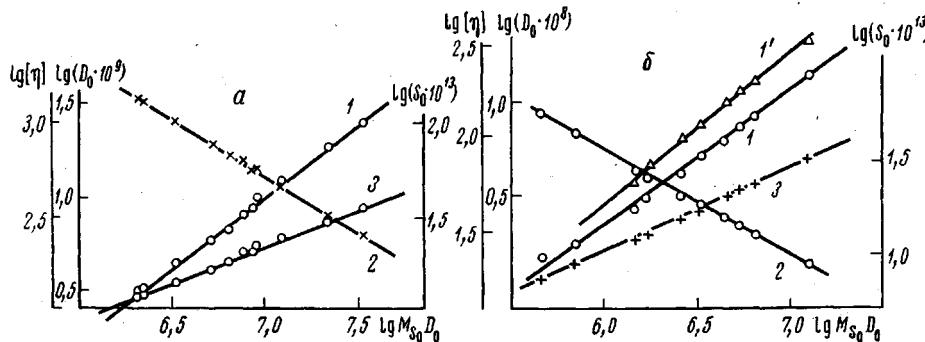


Рис. 3. Зависимость величин $\lg[\eta]$ (1), $\lg D_0$ (2) и $\lg S_0$ (3) от $\lg M_{S_0 D_0}$ для фракций ПФМА2 (а) и ПФМА3 (б) в ЦГ (1–3) и ГФБ (1')

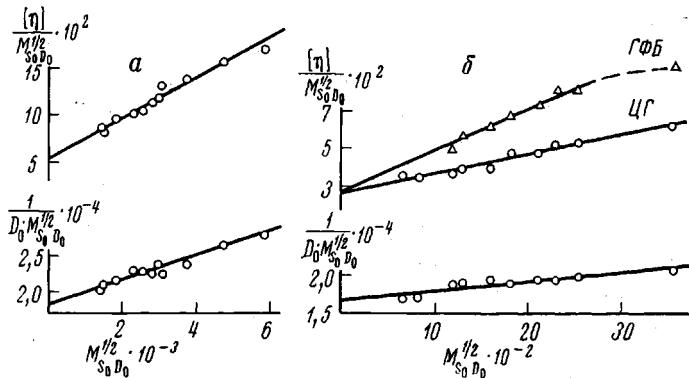


Рис. 4. Зависимость величин $[\eta]/M_{S_0 D_0}^{1/2} \cdot 10^2$ и $\frac{1}{D_0 M_{S_0 D_0}^{1/2}} \cdot 10^{-4}$ от $M_{S_0 D_0}^{1/2}$ для ПФМА2 (а) и ПФМА3 (б)

Полученные значения начальных отрезков и соответствующие им по уравнениям (5), (6) конформационные характеристики A и s ($s = A/\lambda$ — число мономерных звеньев в сегменте) приведены в табл. 2; там же указаны использованные при расчете значения m_0 и λ . Начальные ординаты K_0 и соответствующие им значения A_η для растворов фракций ПФМА3 в ЦГ и в ГФБ практически совпадают.

Таблица 2

Конформационные характеристики исследованных полимеров

Полимер	m_0	$\lambda, \text{ \AA}$	$K_0 \cdot 10^2$	$A_\eta, \text{ \AA}$	s_η	$\frac{1}{K_{D_0}} \cdot 10^{-4}$	$A_D, \text{ \AA}$	s_D	$\bar{A}, \text{ \AA}$	\bar{s}
ПФМА2	300	2,52	5,4	40	15,8	1,82	50	19,8	45	17,8
ПФМА3	400	2,52	2,6	33	13,0	1,67	55	22,0	44	17,5

В то же время значения A_n и A_D , полученные для одного и того же полимера по данным о вязкости и поступательном трении соответственно, заметно различаются, причем это различие больше в случае ПФМАЗ. Вопрос о несовпадении значений A_n и A_D рассмотрен в работе [10] в связи с различием между экспериментальным значением гидродинамического инварианта $A_{0\text{эксп}}$, вычисляемым по уравнению (2), и его теоретическим значением [8] для непротекаемых клубкообразных макромолекул

$$A_{0\text{теор}} = kP_0^{-1}\Phi_0^{1/2} = 3,7 \cdot 10^{-10} \text{ эрг/град} \quad (7)$$

Вероятной причиной различия величин A_n и A_D является использование при их расчете по уравнениям (5), (6) теоретических значений Φ_0 и P_0 , относящихся к θ -условиям, тогда как реальные значения этих параметров для данного полимера могут отличаться от теоретических.

При этом, согласно [10],

$$\left(\frac{A_{0\text{теор}}}{A_{0\text{эксп}}}\right)^2 = \frac{s_D}{s_n} f(B, M, s_D, s_n), \quad (8)$$

где $f(B, M, s_D, s_n)$ — сравнительно слабая функция параметра B , характеризующего термодинамическое взаимодействие полимер — растворитель. При измерениях в θ -условиях $B=0$ и $f(B, M, s_D, s_n)=1$, следовательно, практическое совпадение s_D и s_n в таких условиях имеет место лишь тогда, когда $A_{0\text{эксп}}$ близко к своему теоретическому значению (7). Отличие же $A_{0\text{эксп}}$ от $A_{0\text{теор}}$ указывает на отступление реальных значений P и (или) Φ для системы полимер — θ -растворитель от их теоретических значений P_0 и Φ_0 , относящихся к θ -условиям. При этом использование P_0 и Φ_0 для расчета значений s_D и s_n неизбежно приводит к их расхождению, определяемому равенством (8) при $f(B, M, s_D, s_n)=1$, т. е. в случае $A_{0\text{эксп}} < A_{0\text{теор}}$ (что имеет место чаще, чем обратное соотношение) одновременно должно быть $s_D > s_n$.

При измерениях в термодинамически хороших растворителях ($B>0$) расхождение s_D и s_n в случае, когда $A_{0\text{эксп}}$ значительно меньше $A_{0\text{теор}}$, может дополнительно увеличиваться за счет того, что множитель $f(B, M, s_D, s_n)$ несколько меньше единицы.

Таблица 3

Значения гидродинамического инварианта A_0 для некоторых систем полимер — растворитель

Система	$A_0 \cdot 10^{10}$	Система	$A_0 \cdot 10^{10}$
ПС — циклогексан (θ)	3,33 [27]	ПММА — <i>n</i> -бутилхлорид (θ)	3,23 [18]
ПС — циклогексен	3,15 [27]	ПММА — ацетон	3,0 [18]
ПС — дихлорэтан	3,52 [28]	ПММА — диоксан	3,18 [18]
ПС — CCl_4	3,42 [29]	ПММА — хлороформ	3,19 [26]
	3,35		3,15

В табл. 3 в иллюстративных целях приведены литературные значения гидродинамического инварианта A_0 для двух хорошо изученных полимеров — ПС и ПММА. Они подтверждают то известное положение [8], что A_0 слабо зависит от термодинамического качества растворителя, причем, как правило, даже в θ -точке $A_{0\text{эксп}} < A_{0\text{теор}}$. Это означает, что экстраполяционные методы [9, 21, 22], применяемые для вычисления конформационных характеристик s_D и s_n , приводят к тем большему их различию, чем сильнее отличаются $A_{0\text{эксп}}$ и $A_{0\text{теор}}$.

Данные измерений гидродинамических свойств ПФМА2 и ПФМА3 подтверждают выводы, сделанные в [10]: для обоих полимеров $s_D > s_n$, что коррелирует с $A_{\alpha_{\text{эксп}}} < A_{\alpha_{\text{теор}}}$; различие s_D и s_n в случае ПФМА3 больше, чем в случае ПФМА2, и это согласуется с тем, что значение $A_{\alpha_{\text{эксп}}}$ для ПФМА3 меньше, чем для ПФМА2.

Как отмечено в [10], меньшая чувствительность параметра P по сравнению с Φ к конформационным характеристикам макромолекулы и термодинамическому качеству растворителя, по-видимому, не является однозначным доказательством того, что величина s_D определяется более точно, чем s_n . Действительно, согласно уравнению (6), $s_D \sim P_0^{-2}$, тогда как уравнение (5) показывает, что $s_n \sim \Phi_0^{-1/2}$. Поэтому при отсутствии прямых измерений P_0 и Φ_0 в θ -условиях целесообразно для характеристики равновесной жесткости по гидродинамическим данным использовать среднее из значений s_D и s_n (A_D и A_n). Для ПФМА2 и ПФМА3 в табл. 2 приведены такие усредненные значения \bar{A} и \bar{s} . Видно, что значения \bar{s} для обоих полимеров практически совпадают ($s \sim 18$). Аналогичный ход зависимости s от числа z углеродных атомов в n -алкильной части бокового радикала наблюдается в работе [8] и для начальных членов ряда поли- n -алкилметакрилатов: поли- n -бутилметакрилата ($z=4$, $s=6,6$), поли- n -гексилметакрилата ($z=6$, $s=8,6$), поли- n -октилметакрилата ($z=8$, $s=7,9$), тогда, как дальнейшее удлинение бокового радикала приводит к существенному возрастанию s .

В то же время макромолекулы ПФМА2 и ПФМА3, содержащие в боковых ветвях атомы фтора, заметно отличаются по своим конформационным свойствам от упомянутых выше гребнеобразных молекул с углеводородными боковыми радикалами такой же длины: их равновесная жесткость более чем в 2 раза превосходит жесткость соответствующих по числу z поли- n -алкилметакрилатов и близка к жесткости макромолекул с углеводородными боковыми группами при $z \sim 13-15$. Очевидно, массивные фторсодержащие боковые радикалы в значительно большей степени ограничивают гибкость основной цепи, чем соответствующие углеводородные радикалы. Это может быть связано с большим ван-дер-ваальсовым радиусом атома фтора (1,35 Å по сравнению с 1,2 Å для атома водорода) и более высоким потенциалом внутреннего вращения вокруг связи CF_2-CF_2 сравнительно с CH_2-CH_2 , причем стерическое отталкивание между массивными атомами фтора усиливается кулоновским взаимодействием диполей C-F [24]. Подобное влияние атомов фтора отмечено и в работе [7]: длина статистического сегмента для поли-1,1-дигидропрфтор- n -бутилакрилата заметно больше, чем для углеводородного аналога.

Оптические свойства. Инкремент показателя преломления для обеих систем, исследованных методом двойного лучепреломления в потоке, весьма мал. Оценка, сделанная по экспериментально определенным значениям dn/dc и \bar{s} ПФМА2 и ПФМА3 в ЦГ с использованием известных показателей преломления БАЦ и ЦГ, показала, что для системы ПФМА2 – БАЦ $dn/dc \approx -0,01$, а для системы ПФМА3 – БАЦ $-0,02 \text{ см}^3/\text{г}$. Поэтому приведенное двойное лучепреломление $\Delta n/\Delta t$ (табл. 1) целиком определяется собственной оптической анизотропией макромолекул ПФМА2 и ПФМА3.

Большие ММ исследованных фракций, а также не очень большая жесткость (всего в 2–2,5 раза превышающая жесткость гибкоцепных полимеров) дают основание для использования гауссовой статистики молекулярных цепей и для применения формулы Куна [25] при определении их сегментной анизотропии ($\alpha_1 - \alpha_2$).

В табл. 1 приведены вычисленные таким образом величины ($\alpha_1 - \alpha_2$), а также значения анизотропии мономерного звена $(a_{||} - a_{\perp}) = (\alpha_1 - \alpha_2)/s$, причем значения s взяты по гидродинамическим данным. Кроме того, для каждого из полимеров указаны цифры ($\alpha_1 - \alpha_2$) и ($a_{||} - a_{\perp}$), усредненные по исследованным фракциям.

Полученные значения ($a_{\parallel} - a_{\perp}$) для ПФМА2 и ПФМА3 малы по абсолютной величине и близки друг к другу, а также к аналогичным величинам [8] для атактического поли-*n*-бутилметакрилата в бензоле ($a_{\parallel} - a_{\perp} = -2,1 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$) и для поли-*n*-бутилакрилата в бензоле ($-1,5 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$). Таким образом, замена групп $-\text{CH}_2-$ на группы $-\text{CF}_2-$ в боковой цепи поли-*n*-алкилметакрилатов практически не влияет на величину оптической анизотропии мономерного звена.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
26 VIII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. F. A. Bovey, J. F. Abere, G. B. Rathmann, C. L. Sandberg, *J. Polymer Sci.*, **15**, 520, 1955.
2. A. G. Pittman, B. A. Ludwid, *J. Polymer Sci.*, **7**, A-1, 3053, 1969.
3. F. A. Bovey, J. F. Abere, *J. Polymer Sci.*, **15**, 537, 1955.
4. T. S. Reid, D. W. Codding, F. A. Bovey, *J. Polymer Sci.*, **18**, 417, 1955.
5. Е. Н. Ростовский, Л. Д. Рубинович, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 140.
6. Л. Д. Будоевская, Е. Н. Ростовский, А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., **B9**, 412, 1967.
7. G. B. Rathmann, F. A. Bovey, *J. Polymer Sci.*, **15**, 544, 1955.
8. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
9. В. Н. Цветков, Д. Харди, И. Н. Штеникова, Е. В. Корнеева, Г. Ф. Пирогова, К. Нитраи, Высокомолек. соед., **A11**, 349, 1969.
10. В. С. Сказка, Г. А. Фомин, В. М. Ямщиков, Г. В. Тарасова, А. Е. Грищенко, И. Г. Кирилловна, А. Е. Пороцкий-Данцис, Вестник ЛГУ, 1975, № 10, 41.
11. В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, Н. А. Платэз, В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Высокомолек. соед., **A13**, 2226, 1971; **A14**, 1737, 1972.
12. В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, Докл. АН СССР, **205**, 895, 1972.
13. Л. Н. Андреева, А. А. Горбунов, С. А. Диценко, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, Н. А. Платэз, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., **B15**, 209, 1973.
14. В. С. Сказка, Г. А. Фомин, Г. В. Тарасова, И. Г. Кириллова, В. М. Ямщиков, А. Е. Грищенко, И. А. Шефер, И. С. Алексеева, Высокомолек. соед., **A15**, 2561, 1973.
15. В. Н. Цветков, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, Д. Харди, К. Нитраи, Высокомолек. соед., **B13**, 426, 1971.
16. B. H. Zimm, D. Crothers, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **48**, 905, 1962.
17. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **A9**, 1249, 1967.
18. H. Lütje, G. Meyerhoff, Makromolek. Chem., **72**, 214, 1964.
19. M. Wales, K. E. van Holde, *J. Polymer Sci.*, **14**, 81, 1954.
20. В. С. Сказка, Г. В. Тарасова, В. М. Ямщиков, Вестник ЛГУ, 1973, № 16, 59.
21. W. H. Stockmayer, M. Fixman, *J. Polymer Sci.*, **C 1**, 137, 1963.
22. J. M. G. Cowie, S. Bywater, *Polymer*, **6**, 197, 1965.
23. M. Kurata, H. Yamakawa, *J. Chem. Phys.*, **29**, 311, 1958.
24. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
25. W. Kuhn, F. Grün, *Kolloid-Z.*, **101**, 248, 1942.
26. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Ж. техн. физики, **28**, 1019, 1958.
27. J. M. G. Cowie, E. L. Cussler, *J. Chem. Phys.*, **46**, 4886, 1967.
28. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Докл. АН СССР, **88**, 49, 1953.
29. К. Г. Киселева, И. А. Кизуб, Вестник ЛГУ, 1956, № 10, 6.