

Можно, таким образом, полагать, что метод измерения низкотемпературных спектров полимерных растворов и предложенный вариант расчета дают полукачественную характеристику стереорегулярности ПОП.

Авторы выражают глубокую благодарность С. Г. Энгелю за обсуждение полученных результатов и внимание к работе.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
4 XI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Tsuruta, J. Macromolec. Sci., D6, 179, 1972.
2. T. Tsuruta, Sh. Inoue, N. Yoshida, Makromolek. Chem., 81, 191, 1965; H. Tani, N. Oguni, J. Polymer Sci., B6, 577, 1968.
3. J. Furukawa, S. Akutsu, T. Saegusa, Makromolek. Chem., 94, 68, 1966.
4. M. Pruitt, J. Baggett, Пат. США 2706181 и 2706189, 1955; 2811491, 1957.
5. И. В. Кумпаненко, Н. В. Птицына, К. С. Казанский, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A15, 594, 1973.
6. И. В. Кумпаненко, К. С. Казанский, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973.
7. К. С. Казанский, Г. И. Банзырев, С. Г. Энгелис, Докл. АН СССР, 155, 132, 1964.
8. Н. В. Птицына, К. С. Казанский, И. В. Кумпаненко, Г. И. Банзырев, Высокомолек. соед., A14, 403, 1972.

УДК 541.64:539.199

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА НЕВОЗМУЩЕННЫЕ РАЗМЕРЫ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА РАЗЛИЧНОЙ МИКРОТАКТИЧНОСТИ

Л. И. Шаховская, Н. П. Титова, Л. В. Краева

При исследовании свойств макромолекул в растворах важное значение имеет определение их невозмущенных размеров. Изучению влияния различных факторов на этот параметр уделяется недостаточно внимания, а между тем такое изучение должно помочь установлению однозначной взаимосвязи между микропараметрами макромолекул и макроскопическими свойствами полимера.

Объектами исследования служили атактический (АПММА) и изотактический полиметилметакрилат (ИПММА). АПММА синтезировали блочной полимеризацией в присутствии перекиси бензоила, ИПММА — гомогенной полимеризацией в толуоле в присутствии магнийфенилбромида [1]. Степень изотактичности определяли из спектров ЯМР методом, описанным в работе [2]. Спектры снимали на приборе фирмы «Тесла» В487С. Фракционирование образцов проводили из растворов в бензоле методом дробного осаждения [3]. Молекулярные веса M фракций определяли по характеристической вязкости их растворов в бензоле при 25° , используя формулу: $[\eta] = 4,68 \cdot 10^{-5} M^{0.77}$ [4].

Эту формулу применяли для оценки молекулярных весов образцов ПММА безотносительно к их микротактичности, так как справедливость этого показана в [5].

В качестве θ -растворителей для АПММА использовали ацетонитрил (АЦ) ($\theta=45^\circ$) [6–8], бутилхлорид ($\theta=35,5^\circ$) [9, 10]; для ИПММА θ -растворителем служил АЦ при $35,5^\circ$. Используемые растворители тщательно очищали согласно методике [11]. Кроме того, были найдены величины $[\eta]$ ряда фракций в этих же растворителях при 40° и в хорошем растворителе — бензоле для нахождения величин r_0^2 по методу Штокмайера — Фиксмана [12]. Вискозиметрические исследования проводили в вискозиметрах типа Уббелоде со временем истечения растворителей во всех случаях более 100 сек. Температуру поддерживали постоянной с точностью до $\pm 0,1^\circ$.

Расчет r_0^2 проводили по $[\eta]_0$, найденной непосредственно в θ -составе, с использованием формулы Флори — Фокса: $[\eta]_0 M^{-0.5} = \Phi_0 (r_0^2/M)^{3/2}$, где Φ_0 — параметр Флори, равный в θ -растворителях 2,84 · 10^{21} моль $^{-1}$ [13]. Расчет r_0^2 по $[\eta]$, найденной в хороших растворителях, проводили по методу Штокмайера — Фиксмана [12] с использованием уравнения: $[\eta] M^{-0.5} = K_\theta + 0,518 \Phi_0 M^{0.5}$, где B — величина, характеризующая дальнее взаимодействие в макромолекуле. Согласно этому уравнению строили график зависимости $[\eta] M^{-0.5}$ от $M^{0.5}$ (рис. 1). Отрезки, отсекаемые на оси ординат, дают величины K_θ . Значения r_0^2 рассчитывали по K_θ согласно соотношению: $K_\theta = \Phi_0 (r_0^2/M)^{3/2}$ [12].

Данные рис. 1 наглядно показывают, что размеры ИПММА больше, чем АПММА при сопутствующих вариациях этих величин в зависимости от природы растворителя. На это указывают различные величины отрезков, отсекаемых прямыми на оси ординат, характеризующие величины K_0 . Наибольшие размеры АПММА получены в неассоциирующем растворителе — бензole, а наименьшие — ацетонитриле, где, по-видимому, проявляется тенденция к образованию «конденсационных» структур макромолекул.

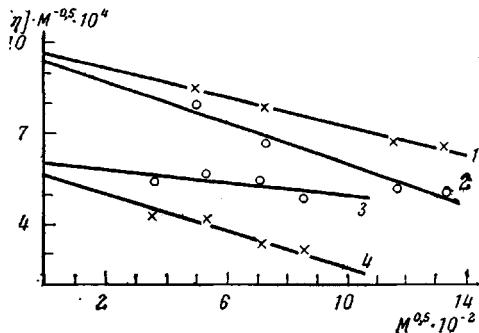


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $[\eta] M^{-0.5}$ от $M^{0.5}$ для ИПММА (1, 2) и АПММА (3, 4) в АЦ (1, 4) и бутилхлориде (2, 3) при 40°

Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости от концентрации для образцов ИПММА ($M=25 \cdot 10^4$) (1, 2) и АПММА ($M=28 \cdot 10^4$) (3, 4) в бутилхлориде (1, 3) и АЦ (2, 4) при $\theta=40$ (1); $27,6$ (2); $35,5$ (3) и 45° (4)

лы, что способствует некоторому сжатию и уменьшению ее размера. Характерно, что увеличение r_0^2 АПММА в ряду растворителей бензол — бутилхлорид — АЦ находится в соответствии с уменьшением полярности этих растворителей.

Несколько иное влияние оказывает природа растворителя на изотактические молекулы (рис. 1). В этом, по-видимому, проявляются особенностями конфигурации изотактических молекул, не позволяющие им образовывать типы структур, аналогичные структурам атактических макромолекул. В наибольшей степени это различное влияние проявляется при сопоставлении свойств разбавленных растворов ПММА разной микротактичности в хорошем растворителе — бензole. В этом случае возмущенные размеры r_0^2 АПММА и ИПММА делаются равными, что указывает на большую подверженность влиянию со стороны растворителя полимера атактического строения. Это, очевидно, и приводит к неразличимости свойств разных стереоформ в хороших растворителях, наблюдавшейся ранее [5].

Влияние природы θ -растворителя на r_0^2 , непосредственно в θ -состоянии показывают данные рис. 2. Соотношение величин невозмущенных размеров макромолекул в бутилхлориде и АЦ при θ -температурах такое же, как и при их определении методом Штокмайера — Фиксмана. Во всех случаях величины r_0^2 , найденные в θ -состоянии и экстраполяционным методом в хороших растворителях, дают довольно близкие значения.

Таким образом, использование различных методов позволило установить существенное влияние микроструктуры цепи и природы θ -растворителя на невозмущенные размеры ПММА.

Томский государственный университет
Институт химии нефти СО АН СССР

Поступила в редакцию
6 XI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. W. E. Good, F. M. Owens, J. Polymer Sci, 48, 75, 1960.
2. Д. Мак-Колл, Б. Слихтер, Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Ки, «Мир», 1966.
3. Фракционирование полимеров, под ред. Канкова, «Мир», 1971.

4. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, Л. Л. Изюмников, Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров, «Химия», 1964.
 5. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Н. М. Криворучко, Высокомолек. соед., 8, 1045, 1966.
 6. A. Dondos, H. Benoit, Makromolek. Chem., 129, 35, 1969.
 7. S. Krause, E. Gohn-Ginsberg, J. Phys. Chem., 67, 1479, 1963.
 8. G. Fox, Polymer, 3, 111, 1962.
 9. G. V. Schulz, R. Kirste, Z. phys. Chem., 30, 171, 1963.
 10. H. G. Elias, O. Etter, Makromolek. Chem., 89, 236, 1965.
 11. А. Вайсбергер, Э. Прокшаэр, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1963.
 12. W. M. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C 1, 137, 1963.
 13. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Ж. техн. физики, 29, 1117, 1959.
-

УДК 541.64:543.422.23:547.321

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И СОСТАВА СОПОЛИМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ПЕРФТОРАЛКИЛТРИФТОРВНИЛЬНЫМИ ЭФИРАМИ МЕТОДОМ ЯМР ^{19}F

**В. А. Ловчиков, В. П. Сас, А. И. Коншин,
Н. М. Долгопольский, С. В. Соколов**

Современные достижения в изучении фторсодержащих полимеров в значительной степени связаны с применением ЯМР-спектроскопии высокого разрешения на ядрах фтора. Если при исследовании водородсодержащих полимеров возможности ЯМР ^1H существенно ограничены большой шириной линий и трудностью выбора растворителей, то в случае фторированных полимеров разница химических сдвигов ^{19}F обычно превышает ширину линий поглощения. Этим методом исследованы главным образом полимеры, содержащие кроме фтора атомы хлора и водорода, а именно: поливинилфторид, политрифтотрэтилен, полифторхлорэтлен, поливинилиденфторид [1, 2] и сополимеры с винилиденфторидом [3–5].

Исследование структуры полностью фторированных полимеров на основе тетрафторэттилена (ТФЭ) с помощью ЯМР-спектроскопии высокого разрешения затруднено из-за чрезвычайно малой растворимости этих полимеров, поэтому для их изучения применялась спектроскопия широких линий [6, 7]. Однако описаны только спектры высокого разрешения сополимера ТФЭ с гексафторпропиленом без растворителя при 310° [8] и гомополимера перфторбутадиена, растворенного в гексафторбензоле [9].

В настоящей работе рассмотрены спектры ЯМР ^{19}F высокого разрешения сополимеров ТФЭ с 3-оксаперфторбутиленом ($\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_3$) и 3,7-диоксаперфтороктеном ($\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_3$) и предложена формула для определения состава этих сополимеров по спектрам ЯМР ^{19}F .

Сополимеры получены методом эмульсионной полимеризации и представляют собой эластомеры.

Спектры ЯМР ^{19}F снимали на частоте 84,67 Mgц на приборе Bruker Spectrospin с использованием накопителя. Исследуемые образцы представляли собой растворы полимера в гексафторбензоле с концентрацией 2–3 вес.%. Гексафторбензол служил внутренним эталоном. Химические сдвиги отнесены к фортрихлорметану по соотношению: $\Phi = \delta \text{C}_6\text{F}_6 + 162,9$ м.д.

Спектры сополимеров ТФЭ с 3-оксаперфторбутиленом (сополимер 1) и 3,7-диоксаперфтороктеном (сополимер 2) представлены на рис. 1. По аналогии со спектрами полифторированных простых эфиров [10–12] линия h есть сигнал группы CF_3O , а линии m , n и p в спектре сополимера