

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1976

УДК 539.199:541.64

НЕВОЗМУЩЕННЫЕ РАЗМЕРЫ ЦЕПЕЙ
ПОЛИТРИФТОРПРОПИЛЕНОКСИДА*Л. А. Киселева, В. М. Меньшов, И. А. Задорожный,
В. А. Пономаренко*

Методами вискозиметрии и седиментационного анализа исследованы гидродинамические свойства цепей политрифтотропропиленоксида (П-III). Получены соотношения, связывающие характеристическую вязкость и коэффициент седиментации с молекулярной массой. Данные по невозмущенным размерам цепей П-III свидетельствуют о том, что боковая CF_3 -группа существенно уменьшает гибкость цепи.

С целью исследования влияния величины и характера бокового заместителя на гибкость цепей типа $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})-\text{O}-$ пами было ранее проведено исследование гидродинамических свойств растворов полиипихлоргидрина (П-I) [1] и политетрафторциклогексаноксида (П-II) [2] и получены значения конформационных характеристик их цепей. В данной работе объектом такого исследования является политрифтотропропиленоксид (П-III), невозмущенные размеры и гибкость которого ранее не изучались.

Образец П-III получали полимеризацией в блоке при 97° в течение 90 час. на катализаторе $\text{Cl}_2\text{FeOCN}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ [3]. Образец имел кристаллическую структуру ($T_{\text{пл}} 130^\circ$) и содержал около 25% относительно низкомолекулярных фракций. При скоростной седиментации в ультрацентрифуге МОМ Г-120 (Венгрия) при 50 000 об./мин эти фракции не отделились от мениска за весь период прохождения пика градиентной кривой от мениска до дна ячейки. При фракционировании их также не удалось выделить. Фракционирование осуществляли методом экстракции из коагервата [4] в системе ацетон – (толуол – вода, 1:2,5). Температура фракционирования 30° . Полидисперсность полученных фракций определяли из вторых моментов седиментационных диаграмм, согласно соотношению [5]

$$\bar{\zeta}^2/2t = D_w + \left(\frac{\omega^4 X_m^2 \sigma_s^2}{2} \right) t, \quad (1)$$

где $\bar{\zeta}^2$ – второй момент седиментационной диаграммы, D_w – коэффициент диффузии, ω – угловая скорость вращения ротора, σ_s – стандартное отклонение распределения по коэффициентам седиментации S , t – время, X_m – положение мениска.

Стандартное отклонение распределения по молекулярным массам μ связано с σ_s следующим соотношением [5]:

$$\mu = \frac{\sigma_s}{(1-\alpha)} \frac{M_w}{S}, \quad (2)$$

где $\alpha = (1-b)$ – экспонента в уравнении $S = K_s M^{(1-b)}$, M_w – молекулярная масса фракций. Коэффициенты дисперсий распределения по молекулярным массам фракций $\Delta_M = \mu/M_w$ лежали в пределах от 13 до 46%. Для последних двух фракций значение коэффициента дисперсии превышает 33%, что свидетельствует о некотором отклонении формы кривой ММР этих фракций от гауссовой. Однако M_z/M_w и для таких Δ_M не превышает 1,2.

Вязкость растворов полимеров определяли для четырех концентраций в вискозиметре с висячим уровнем при 20° . Полученные значения приведенной вязкости ($\eta_{\text{сп}}/c$) и логарифмической приведенной вязкости ($\ln \eta_{\text{сп}}/c$) экстраполировали к нулевой концентрации. В качестве растворителей использовали ацетон и ДМФ.

Коэффициенты седиментации S измеряли на ультрацентрифуге с оптической системой Фильпота – Свенсона (30 000–35 000 об./мин, 20° в ДМФ). Поскольку

экспериментальные седиментограммы фракций симметричны, S определяли по скорости смещения максимума градиентной кривой. Полученные значения S для четырех концентраций экстраполировали к нулевой концентрации обычным способом [6].

Парциальный удельный объем \bar{v} определяли пикнометрически при 20°. Значение фактора плавучести $(1-\bar{v}\rho)=0,254$. Так как при установлении параметра в уравнении Марка – Куна – Хаувинка $[\eta]=K_{\eta}M^a$ и $S=K_S M^{(1-b)}$ в качестве средних молекулярных масс должны использоваться значения \bar{M}_n и M_s [7], мы использовали для расчетов этих параметров среднегидродинамическую молекулярную массу M_{S_n} , которая для растворов полимеров в хороших растворителях ($a=0,5-0,8$) наиболее близка к M_n и M_s [8].

$$M_{S_n}^{2/3} = \frac{S_0 \eta_0 [\eta]^{1/2} N_A}{\Phi^{1/2} P^{-1} (1-\bar{v}\rho)}, \quad (3)$$

где η_0 – вязкость растворителя, $n_{\text{газы}}$, $[\eta]$ – характеристическая вязкость, дл/г , N_A – число Авогадро, $\Phi^{1/2} P^{-1}$ – инвариант Флори – Манделькерна, численно равный $2,5 \cdot 10^6$, ρ – плотность растворителя.

Полученные значения $[\eta]$, S_0 , M_{S_n} фракций представлены в табл. 1. Зависимость $[\eta]$ и S от M_{S_n} фракций выражается следующими уравнениями:

$$[\eta]_{\text{ац}} = (7,3 \pm 3,9) \cdot 10^{-5} M^{(0,73 \pm 0,09)} \quad (4)$$

$$[\eta]_{\text{ДМФ}} = (6,3 \pm 2,3) \cdot 10^{-4} M^{(0,56 \pm 0,06)} \quad (5)$$

$$S_0 \text{ДМФ} = (1,27 \pm 0,15) \cdot 10^{-2} M^{(0,48 \pm 0,02)} \quad (6)$$

Здесь и далее расчеты производили по методу наименьших квадратов [9]. Значения экспоненты $a=(0,73 \pm 0,09)$ для ацетона и $a=(0,56 \pm 0,06)$ для ДМФ в этих уравнениях свидетельствуют о том, что ацетон является термодинамически хорошим растворителем для П-III, а ДМФ – растворитель, близкий к идеальному. Значения экспонент в уравнениях Марка –

Таблица 1
Характеристика фракций П-III в ацетоне и ДМФ

$[\eta]$, дл/г		$S_0 \cdot 10^{-13}$, сек^{-1} (ДМФ)	$M_{S_n} \cdot 10^3$
ацетон	ДМФ		
2,73	2,49	15,6	2320
2,59	2,16	13,6	1865
2,80	1,95	13,4	1735
2,19	1,90	11,0	1274
1,99	1,74	11,4	1230
1,96	1,24	10,9	1015
1,41	1,68	8,5	815
1,59	1,11	7,7	570
0,70	0,85	7,4	478

Куна – Хаувинка для растворов П-III в ДМФ, близкие к 0,5 [6], свидетельствуют о том, что молекулы П-III в ДМФ являются непроницаемыми гауссовыми клубками с достаточно большим гидродинамическим взаимодействием.

Так как одной из основных характеристик полимерной цепи, зависящей от ее структуры и во многом определяющей свойства полимера как в растворе, так и в блоке является термодинамическая гибкость цепи, нами ниже приводится расчет невозмущенных размеров цепи $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ П-III, а также проводится сравнение параметров гибкости П-III с полиэтиленоксидом (ПЭО) и полипропиленоксидом (ППО). Основным методом определения невозмущенных размеров цепи по вискозиметрическим данным является метод Штокмайера – Фиксмана [10], а по седиментационным

данным – метод Кови – Биватера [11].

$$[\eta]/M^{1/2} = K_6 + 0.287 B \Phi M^{1/2} \quad (7)$$

$$M^{1/2}/S = [\eta_0 N_A / (1 - \bar{v}_0)] K_f + 0.201 [\eta_0 N_A / (1 - \bar{v}_0)] [(\hbar_0^2/M)^{-1} PB] M^{1/2} \quad (8)$$

Из линейной зависимости $[\eta]/M^{1/2}$ и $M^{1/2}/S$ от $M^{1/2}$ экстраполяцией к $M^{1/2}=0$ были получены значения K_θ и K_f , связанные с невозмущенными размерами цепей соотношениями

$$\left(\frac{\bar{h}_0^2}{M}\right) = \left(\frac{K_\theta}{\Phi}\right)^{2/z}; \quad \left(\frac{\bar{h}_0^2}{M}\right) = \left(\frac{K_f}{P}\right)^2, \quad (9)$$

где $\Phi = 2,5 \cdot 10^{21}$ моль⁻¹ и соответствующие ему $P = 5,43$ – известные константы Флори – Фокса [12].

Так как цепи П-III, П-II, П-I, ППО и ПЭО различаются только молекулярной массой повторяющейся единицы цепи M_0 (вследствие различий в молекулярных массах заместителей), для сравнения невозмущенных размеров цепей этих полимеров вместо значений (\bar{h}_0^2/M) лучше использовать не зависящие от M_0 значения характеристического отношения $\bar{h}_0^2/N\bar{l}^2$ ($\bar{l}^2 = (l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)/3$ — среднеквадратичная длина связи повторяющейся единицы, N — число связей в цепи), значения сегмента Куна A и параметр заторможенности внутреннего вращения $\sigma = (\bar{h}_0^2/\bar{h}_{\text{св вр}}^2)$. Для расчета $(\bar{h}_0^2/N\bar{l}^2)$ использовали уравнение

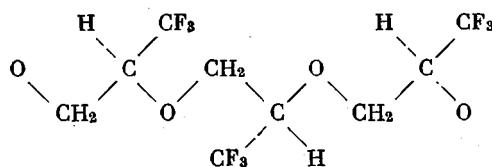
$$(\bar{h}_0^2/N\bar{l}^2) = (\bar{h}_0^2/M) (M_0/3\bar{l}^2) \quad (10)$$

Для расчета сегмента Куна A использовали вышеупомянутое и известное уравнение $\bar{h}_o^2 = LA$, $L = N\bar{l} \sin \theta/2$ – контурная длина цепи. Из этих выражений определяли $A = (\bar{h}_o^2/M) (M_o/3\bar{l} \sin \theta/2)$, $\bar{l} = (l_1 + l_2 + l_3)/3$ – среднее из длин трех связей мономерной единицы, $\theta = 110^\circ$ – валентный угол, который считали одинаковым для всех трех связей мономерной единицы. Поскольку валентные углы θ для всех связей составляют 110° [13], для расчета невозмущенных размеров цепей при свободном вращении вокруг связей и соблюдении валентных углов с некоторым приближением можно использовать известную формулу Тейлора [6]

$$(\bar{h}_0^2)_{\text{CB,BP}} = N \bar{l}^2 \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \quad (11)$$

Данные по гибкости цепей ПЭО [13–15], ППО [14, 15] и П-III приведены в табл. 2. При расчете конфигурационных характеристик П-III использовали значения $K_e = (1,20 \pm 0,30) \cdot 10^{-3}$ (ацетон), $K_e = (1,38 \pm 0,20) \cdot 10^{-3}$ (ДМФ) и $K_f = (4,44 \pm 0,19)$ (ДМФ), полученные по данным табл. 1 экстраполяцией по уравнениям (7) и (8).

Длина сегмента Куна *A* для цепей ПЭО, ППО и П-III составляет соответственно 7,3; 9,7; 19,1 Å. Данные рентгеноструктурного анализа П-III, полученного в близких условиях [16], свидетельствуют о том, что молекулы П-III состоят из последовательности звеньев с одинаковой конфигурацией асимметричного атома углерода, причем боковые группы CF₃ располагаются поочередно с разных сторон от плоскости зигзага (изотактическая цепь).



Так как в повторяющуюся единицу цепи П-III, ПЭО и ППО входят одни и те же связи С—С, С—О и О—С, представляется интересным вы-

яснить, чем обусловлено такое заметное увеличение жесткости цепей П-III по сравнению с ПЭО и ППО. Предварительный конформационный анализ цепей этих полимеров с учетом взаимодействий атомов и групп атомов, разделенных тремя и четырьмя связями, показывает, что различия в стерических взаимодействиях в этих цепях (обусловленные различиями в величине и характере бокового заместителя) возникают только в конформациях, включающих в себя повороты на $\pm 120^\circ$ вокруг связи О—С. Этот вывод относится также и к синдиотактическим цепям, в которых боковые группы располагаются по одну сторону от вытянутой транс-

Таблица 2

Конфигурационные характеристики клубкообразных цепей ПЭО, ППО и П-III

Полимер	$\bar{h}_0^2/N\bar{l}^2$	$A, \text{ \AA}$	σ	Литература
Полиэтиленоксид	$4,1 \pm 0,4$	$7,3 \pm 0,7$	$1,43 \pm 0,07$	[13]
Полипропиленоксид	5,38	9,7	1,63	[14]
Политрифторметиленоксид	$9,9 \pm 1,8^*$ $10,8 \pm 1,0^{**}$ $10,8 \pm 1,0^{***}$	$17,6 \pm 3,2$ $19,3 \pm 1,8$ $19,3 \pm 1,8$	$2,22 \pm 0,20$ $2,32 \pm 0,11$ $2,32 \pm 0,11$	Наши данные
	$10,7 \pm 0,7$	$19,1 \pm 1,2$	$2,30 \pm 0,07$	

* Вискозиметрия, ацетон; ** вискозиметрия, ДМФ; *** седиментация, ДМФ.

цепи. Характер взаимодействий, однако, здесь будет иной и, следовательно, длина и конформация отрезков спиралей, составляющих макромолекулу, для синдио- и изотактической макромолекул будут совершенно различными. Это в свою очередь должно привести к различиям в размерах, дипольных моментах и оптических свойствах изо- и синдиотактических макромолекул типа $-(\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{O}-)_n$, причем, если для макромолекулы ПЭО этого, естественно, нет, то для П-III из-за большего вандерваальсового радиуса группы CF_3 и специфических взаимодействий, обусловленных наличием атомов фтора, эти различия будут гораздо сильнее, чем для ППО.

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

Поступила в редакцию
2 IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. С. Ясенкова, Л. А. Киселева, А. П. Алимов, В. А. Пономаренко, Высокомолек. соед., Б13, 366, 1971.
2. Л. С. Ясенкова, Л. А. Киселева, Н. М. Хомутова, Л. А. Невзорова, В. А. Пономаренко, Высокомолек. соед., А15, 59, 1973.
3. В. А. Пономаренко, А. М. Хомутов, Н. А. Задорожный, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 340.
4. Фракционирование полимеров, под ред. М. Кантона, «Мир», 1971.
5. С. Е. Бреслер, С. Я. Френкель, Ж. техн. физики, 23, 1502, 1953; С. Е. Бреслер, И. Я. Поддубный, С. Я. Френкель, Ж. техн. физики, 23, 1522, 1953.
6. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
7. С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 2, 731, 1960.
8. В. М. Меньшов, Диссертация, 1971.
9. Дж. Сквайрс, Практическая физика, «Мир», 1971.
10. W. H. Stockmayer, M. G. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
11. G. M. C. Cowie, S. Bywater, Polymer, 6, 197, 1965.
12. P. Flory, Principles of Polymer Chemistry, New York, 1953.
13. G. E. Mark, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 87, 1415, 1965.
14. K. Yamamoto, A. Teramoto, H. Fujita, Polymer, 7, 267, 1966.
15. N. Dodd, W. C. Forsman, C. C. Price, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 1395, 1974.
16. И. В. Кумпаненко, К. С. Казанский, И. В. Птицына, М. Я. Кушнеров, Высокомолек. соед., А12, 822, 1970.