

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) XIX

1977

№ 10

УДК 541.63:539.199

НЕВОЗМУЩЕННЫЕ РАЗМЕРЫ ЦЕПЕЙ
ПОЛИГЕПТАФТОРПРОПИЛЭТИЛЕНОКСИДА
И ПОЛИГЕПТАФТОРМЕТОКСИЭТИЛЭТИЛЕНОКСИДА

Киселева Л. А., Меньшов В. М., Задорожный Н. А.,
Пономаренко В. А.

Ранее нами было проведено исследование гидродинамических свойств растворов нескольких полимеров типа $-(\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{O})_n-$, в частности полизэтилхлоргидрина ($\text{R}=\text{CH}_2-\text{Cl}$ (I)) [1], политетрафторциклообутиленоксида ($\text{R}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$ (II)) [2] и политрифторметиленоксида ($\text{R}=\text{CF}_3$ (III)) [3]. При этом было установлено, что с увеличением объема бокового заместителя происходит некоторое уменьшение гибкости цепи. Представляло интерес выяснить, как скажется на этой характеристики увеличение длины перфторалкильной боковой цепи и введение в нее атома кислорода. Для этого были взяты изотактические полигептатропропилэтиленоксиды ($\text{R}=\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (IV)) и полигептатрорметоксиэтилэтиленоксиды ($\text{R}=\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ (V)).

Температура стеклования полимеров IV и V составляла соответственно -28 и -65° .

Фракционирование полимеров осуществляли методом последовательного охлаждения при понижении температуры [4, 5] на 5° от 70 до 15° . В качестве осадителя использовался толуол; в качестве растворителя для полимера IV — $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$, V — C_6F_6 . Начальная концентрация раствора $1 \text{ г}/\text{дл}$. Было выделено 8 фракций полимера IV и 12 фракций полимера V.

Полидисперсность \bar{M}_w/\bar{M}_n фракций полимеров IV и V, оцененная из ММР нескольких фракций, рассчитанных по седиментационным кривым, не превышала 1,2.

Вязкость растворов полимеров IV и V определяли при четырех концентрациях в вискозиметре с висячим уровнем при 20° . Полученные значения приведенной вязкости η_{sp}/c и логарифмических вязкостей $\ln(\eta_{sp}/c)$ и $\ln(\eta_{sp}/c)$ экстраполировали к нулевой концентрации. В качестве растворителей использовали C_6F_6 и $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$.

Коэффициенты седиментации S полученных фракций измеряли на ультрацентрифуге Г-120 (МОМ, Венгрия) с оптической системой Фильпotta — Свенсона при $30\,000 \text{ об}/\text{мин}$, 20° в C_6F_6 и определяли по скорости смещения максимума градиентной кривой. Полученные значения S при четырех концентрациях экстраполировали к нулевой концентрации обычным способом [6].

Парциальный удельный объем полимеров \bar{v} в C_6F_6 и $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$ определяли никрометрически при 20° . Значения фактора плавучести $(1-\bar{v}\rho)$ для полимеров IV и V составили 0,134 и 0,117 в C_6F_6 ; 0,126 и 0,085 в $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$ соответственно; значения вязкости η_0 C_6F_6 и $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$ при 20° — $9,87 \cdot 10^{-3}$ и $11,08 \cdot 10^{-3} \text{ пуз}$, значения плотности ρ C_6F_6 и $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$ при 20° — $1,616$ и $1,642 \text{ г}/\text{мл}$.

Молекулярные массы фракций рассчитывали по формуле Флори — Манделькерна [7] из измерений $[\eta]$ и S в C_6F_6 с обычным значением инварианта Флори — Манделькерна $\Phi^{1/2}P^{-1}=2,5 \cdot 10^6$. Полученные таким образом молекулярные массы фракций в пределах ошибки опыта совпадали со значениями, рассчитанными из независимых измерений нескольких фракций полимеров IV и V по методу Арчибалльда [8] (таблица). Из этого следует, что для растворов полимеров IV и V в C_6F_6 значение инварианта $\Phi^{1/2}P^{-1}=2,5 \cdot 10^6$ и соответствующие значения констант $\Phi=(2,1-2,5) \cdot 10^{21}$ и $P=5,11$ являются адекватными для описания свойств растворов этих полимеров в C_6F_6 . В таблице приведены также экспериментальные

значения S_0 и рассчитанные значения инварианта $\Phi^{1/2}P^{-1}$ для растворов полимеров IV и V в C_6F_5Cl .

Зависимость $[\eta]$ и S от M фракций полимера IV выражается следующими соотношениями:

$$[\eta]_{C_6F_6} = 6,20 \cdot 10^{-4} M^{(0,635 \pm 0,051)}, R_k = 0,978$$

$$[\eta]_{C_6F_5Cl} = 4,0 \cdot 10^{-5} M^{(0,788 \pm 0,100)}, R_k = 0,947$$

$$S_{C_6F_6} = 6,66 \cdot 10^{-16} M^{(0,455 \pm 0,047)}, R_k = 0,995$$

Для фракций полимера V

$$[\eta]_{C_6F_6} = 6,72 \cdot 10^{-5} M^{(0,788 \pm 0,016)}, R_k = 0,995$$

$$[\eta]_{C_6F_5Cl} = 2,80 \cdot 10^{-5} M^{(0,830 \pm 0,062)}, R_k = 0,988$$

$$S_{C_6F_6} = 1,22 \cdot 10^{-15} M^{(0,404 \pm 0,005)}, R_k = 0,998$$

Значения экспонент a и b в уравнениях Марка — Куна — Хаувинка ($M-K-X$) свидетельствуют о том, что используемые растворители являются термодинамически хорошими.

Характеристика фракций полимеров IV и V

Поли- мер, №	Фрак- ция, №	C_6F_6				$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$	C_6F_5Cl		
		$[\eta]$, $\delta d/d$	S_0 , ед. свеберга	$\bar{M}_{S\eta} \cdot 10^{-6}$	$\Phi^{1/2}P^{-1} \cdot 10^{-6}$		$[\eta]$, $\delta d/d$	S_0 , ед. свеберга	$\Phi^{1/2}P^{-1} \cdot 10^{-6}$
IV	1	8,60	6,67	3,730	—	—	4,88	—	—
	2	7,70	5,60	2,290	—	—	4,40	—	—
	3	6,60	4,76	1,970	2,50	1,970	4,28	3,03	1,64
	4	5,20	4,54	1,630	—	—	3,00	—	—
	5	4,30	3,57	1,030	2,50	1,030	2,60	2,68	1,60
	6	3,20	3,39	0,820	2,48	0,833	1,35	2,00	1,34
	7	3,10	3,33	0,789	—	—	1,45	—	—
	8	2,60	2,38	0,437	2,45	0,450	1,20	—	—
V	1	13,00	5,88	4,650	—	—	12,95	—	—
	2	10,50	5,27	3,540	—	—	—	—	—
	3	6,80	4,76	2,450	—	—	6,00	—	—
	4	6,30	4,55	2,200	—	—	5,00	—	—
	5	4,16	3,57	1,240	—	—	—	—	—
	6	4,07	3,33	1,110	—	—	3,81	—	—
	7	3,45	3,12	0,926	2,41	0,952	2,50	1,79	1,70
	8	2,75	2,90	0,740	2,47	0,756	2,44	1,09	1,39
	9	2,54	2,70	0,638	—	—	2,10	—	—
	10	2,40	2,67	0,611	—	—	—	—	—
	11	2,15	2,70	0,588	2,54	0,573	1,00	1,61	1,62
	12	1,35	1,78	0,249	—	—	0,90	—	—

Здесь и далее для расчетов параметров уравнений $M-K-X$ и невозмущенных размеров цепей, определяемых различными методами линейной экстраполяции данных по $[\eta]$, S и M фракций, использовали специально составленную для БЭСМ-6 программу расчета по методу наименьших квадратов. Среднеквадратичную ошибку подсчитывали для уровня надежности результатов 95 %. Для каждого линейного соотношения приводится коэффициент корреляции R_k .

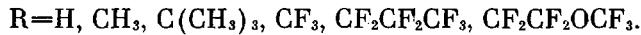
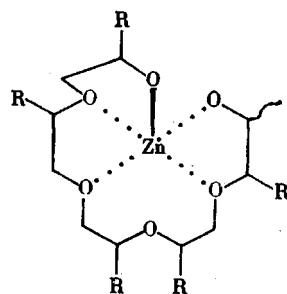
Расчеты параметров гибкости цепей полимеров IV и V были проведены согласно методам, описанным в работах [9–17]. При этом оказалось, что модель червеобразной цепи дает нереальные значения диаметра цепи (<1 нм) и значения сегмента Куна $A \sim 110–160$ нм, значительно превы-

шающие величину сегмента Куна, получаемую по другим моделям цепи. Так, наиболее употребляемые методы Штокмайера — Фиксмана, Кови — Биватера, Кураты — Штокмайера дали значение $A=57\pm 8$ нм для полимера V и $A=71\pm 6$ нм для полимера IV. Соответствующие значения характеристического отношения $\bar{h}_0^2/N\bar{l}^2$, где \bar{h}_0^2 — среднеквадратичное расстояние между концами невозмущенной цепи, N — число связей, \bar{l}^2 — средний квадрат длин связей, для этих полимеров составляют 32 ± 4 и 40 ± 2 . Расчеты проводились только по значениям $[\eta]$ и S в C_6F_6 , так как значение $\Phi^{1/2}P^{-1}=1,6 \cdot 10^6$ в C_6F_5Cl свидетельствует, по-видимому, о неполной адекватности используемых теорий для описания поведения цепей этих полимеров в C_6F_5Cl вследствие возможной самоассоциации растворителя [18, 19] или вследствие каких-то других причин. Зависимость инварианта Флори от параметров гибкости здесь, по-видимому, исключена, так как при таких высоких молекулярных массах ($>5 \cdot 10^6$) форма клубка весьма слабо зависит от молекулярной массы.

При замене боковой группы CF_3 на группу $CF_2CF_2OCF_3$ или $CF_2CF_2CF_3$ происходит заметное увеличение невозмущенных размеров цепи (сегмент Куна A меняется от 20 до 50—70 нм). Как показывает предварительный конформационный анализ этих цепей, увеличение размеров бокового заместителя приводит к тому, что вероятность наиболее предпочтительной конформации этих цепей (g^+tg^-) резко возрастает (здесь g^+ , t , g^- — состояния вращения связей C—O, O—C и C—C соответственно).

Так как повторением набора конформаций (g^+tg^-) описывается спираль 2₁, очевидно, что с увеличением длины бокового заместителя возвращается длина такого спирального участка, и тем самым увеличиваются невозмущенные размеры цепи. Вторыми по вероятности являются конформации g^+tg^+ или g^-tg^- , описывающие правые и левые спирали, подобные α -спиралям полипептидов.

Образование таких спиралей определяется строением активных центров, на которых они формируются.



Указанные активные центры энантиоморфны. На них образуются *ddd*- и *lll*-изотактические цепи, восемь последних звеньев которых образуют вокруг атома цинка асимметричную координационную сферу, имеющую конформации $g^-tg^-g^-tg^-g^-tg^-...$ (правая α -спираль) и $g^+tg^+g^+tg^+g^+tg^+...$ (левая α -спираль).

Более детальный анализ влияния величины и природы бокового заместителя на невозмущенные размеры цепей типа $\text{--}(\text{CH}_2\text{--CHR--O})_n\text{--}$ и сравнение экспериментальных невозмущенных размеров таких цепей с рассчитанными на основе модели поворотных изомеров будет предметом нашего специального сообщения.

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. Хомугова, Л. А. Невзорова, В. А. Пономаренко, Высокомолек. соед., А15, 59, 1973.
3. Л. А. Киселева, В. М. Мельшов, Н. А. Задорожный, В. А. Пономаренко, Высокомолек. соед., А18, 1243, 1976.
4. Фракционирование полимеров, под ред. М. Кантона, «Мир», 1971, стр. 56.
5. K. Ivin, Polymer, 3, 129, 1962.
6. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворе, «Наука», 1964.
7. P. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Ithaca, 1953.
8. W. Archibald, J. Phys. Colloid. Chem., 51, 1204, 1947.
9. W. H. Stockmayer, M. J. Fixman, J. Polymer Sci., C 1, 137, 1963.
10. J. M. Cowie, S. Bywater, Polymer, 6, 197, 1965.
11. M. Kurata, W. H. Stockmayer, Fortsch. Hochpol. Forsch., 3, 196, 1963.
12. J. E. Hearst, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 37, 1425, 1962.
13. J. E. Hearst, J. Chem. Phys., 40, 1506, 1963.
14. В. Н. Цветков, Успехи химии, 38, 1675, 1969.
15. J. G. Kirkwood, J. Reseman, J. Chem. Phys., 16, 565, 1948.
16. О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 3, 1673, 1961.
17. H. Inagaki, H. Suzuki, M. Kurata, J. Polymer Sci., C 15, 409, 1966.
18. A. Pondos, H. Benoit, Makromolek. Chem., 129, 35, 1969.
19. В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Высокомолек. соед., А14, 1737, 1972.

УДК 541.64:547.39

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ *n*-БУТИЛМЕТАКРИЛАТА В АДИАБАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Макарова С. Е., Гукасова Е. А., Егоров Е. В.,
Давтян С. П.

В литературе мало сведений о кинетике полимеризации *n*-бутилметакрилата (БМА). В работах [1, 2] отмечалось, что процессы полимеризации БМА и метилметакрилата характеризуются общими особенностями; в работах [1, 3, 4] приведены значения констант скоростей полимеризации БМА инициируемой перекисью бензоила и ДАК.

В настоящей работе приведены результаты исследования кинетики полимеризации *n*-БМА методом адиабатической калориметрии.

Полимеризацию проводили на адиабатическом калориметре конструкции ОИХФ АН СССР. Методика заполнения ампул и работы на калориметре описана в работе [5]. *n*-БМА перед полимеризацией отмывали от ингибитора 10%-ным раствором NaOH до исчезновения желтой окраски, затем несколько раз промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Сушили свежепрокаленным CaCl₂ и перегоняли в атмосфере азота. Инициатор ДАК очищали двукратной перекристаллизацией из этилового спирта. Гексадекан, бензол, метанол, метилэтилкетон марки ч. использовали после перегонки. Молекулярные массы ПБМА определяли вискозиметрически при 23° по формуле $[\eta] = 0,156 \cdot 10^{-4} M^{0,81}$ [6], в качестве растворителя использовали метилэтилкетон. \bar{M}_z и \bar{M}_w определяли на ультрацентрифуге Y-120 (фирмы МОМ, Венгрия) методом приближенного равновесия [7]*.

Кинетические кривые полимеризации БМА в растворе гексадекана (рис. 1) имеют S-образный характер, что связано с адиабатическими условиями проведения полимеризации. Истинный режим адиабатической

* Авторы благодарят Л. М. Богданову за помощь в определении молекулярных масс.