

УДК 541(64+24):539.199:547.321

ГИБКОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЦЕПЕЙ
И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СОПОЛИМЕРОВ
ВИНИЛИДЕНФТОРИДА С ПЕРФОРМЕТИЛВИНИЛОВЫМ ЭФИРОМ

Эренбург Е. Г., Павлова Л. В., Осипчук Е. О.,
Долгопольский И. М., Коншин А. И., Рабинович Р. Л.,
Поддубный И. Я.

Методом элюентного фракционирования в колонке исследовано ММР полученных полимеризацией в эмульсии сополимеров винилиденфторида с перфторметилвиниловым эфиrom. Установлено уравнение зависимости характеристической вязкости от молекулярной массы. Показано, что при небольших степенях конверсии и при введении регулятора сополимеры обладают ММР, близким к наиболее вероятному. При конверсии, близкой к 100%, в отсутствие регулятора ширина ММР увеличивается. Оценка невозмущенных размеров молекулярных цепей на основании вискозиметрических данных показывает, что исследованные сополимеры значительно менее гибки, чем цепи поливинилиденфторида.

Сравнительно небольшое число публикаций, посвященных изучению молекулярной структуры фторсодержащих полимеров, связано в значительной степени с плохой их растворимостью в большинстве органических растворителей, что затрудняет применение обычных методов исследования.

В настоящей работе исследованы ММР и гибкость цепей сополимера винилиденфторида с перфторметилвиниловым эфиrom (мольное соотношение звеньев 75 : 25), который является с этой точки зрения весьма удобным объектом, так как хорошо растворяется в ряде органических жидкостей: в кетонах, ацетатах, тетрагидроуране, моноглиме.

Исследованные сополимеры были получены полимеризацией в эмульсии в условиях, обеспечивающих постоянство состава сомономеров в реакционной зоне в процессе полимеризации. Низкомолекулярные образцы получали с применением регулятора.

Фракционирование проводили методом элюирования в колонке с использованием системы этилацетат – циклогексан при 20° с логарифмическим градиентом концентрации растворителя. В качестве насадки использовали кварцевое стекло размером 0,4–0,2 мм. Полимер в количестве 2 г на 150 мл насадки либо (препартивный вариант) 6 г на 600 мл насадки наносили на насадку методом испарения растворителя при непрерывном перемешивании в струе воздуха. Объемы отбираемых фракций составляли 50 и 300 мл соответственно. Концентрации начальной и конечной смесей варьировали в зависимости от молекулярной массы полимера в пределах 30–35 и 40–45 вес. % этилацетата. Отношение количества полимера к объему смесителя составляло 1 : 200 для самых низкомолекулярных фракций и 1 : 600 для остальных. Скорость элюирования 50 мл/1 час для фракций с $[\eta] < 1$ и 50 мл/1,5 часа при $[\eta] > 1$. Образцы перед фракционированием отмывали горячим этиловым спиртом в аппарате Сокслета для удаления поверхностно-активных веществ, что принципиально улучшало качество фракционирования.

Молекулярные массы фракций, полученных препартивным элюированием или двукратным дробным осаждением из 1%-ных растворов в той же системе растворитель – осадитель, были определены осмотическим методом в этилацетате, а также в отдельных случаях методом светорассеяния в циклогексаноне или амилацетате. Измерения интенсивности рассеянного света производили на фотогониодиффузометре «Fica-5000» при $\lambda = 5460\text{Å}$. Инкремент показателя преломления измеряли на дифференциальном рефрактометре; его величина равна 0,6 в циклогексаноне и 0,34 в амилацетате. Состав фракций определяли методом ЯМР при 90 МГц [1]. Характеристическую вязкость фракций определяли в этилацетате при 20°.

Зависимость $[\eta] = f(M)$, представленная на рис. 1, может быть выражена следующим уравнением:

$$[\eta] = 1,74 \cdot 10^{-4} M^{0,68}$$

В табл. 1 приведены результаты сравнения средневесовых и среднечисленных молекулярных масс, определенных абсолютными методами, для ряда фракций и образцов. Для образцов приведены также значения M_v и M_n , рассчитанные из данных фракционирования. Видно, что предложенная методика фракционирования обеспечивает возможность разделения полимеров на достаточно узкие фракции и использования данных фракционирования для приближенной количественной характеристики ММР.

Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости сополимера винилиденфторида с перфторметилвиниловым эфирем от молекулярной массы

Рис. 2. ММР образцов сополимеров 5В (a) 2Н (1) и 3Н (2) и 1В (б), полученных без регулятора (а, б) и с регулятором (б); конверсия 20 (а) и 100% (б). Пунктирная кривая соответствует наиболее вероятному ММР, рассчитанному для экспериментально определенного значения среднечисленной молекулярной массы

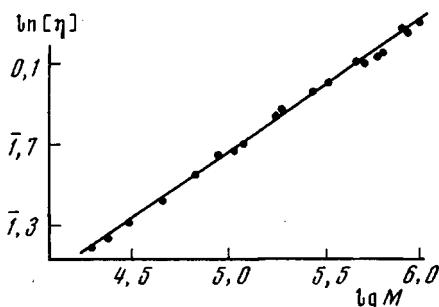


Рис. 1

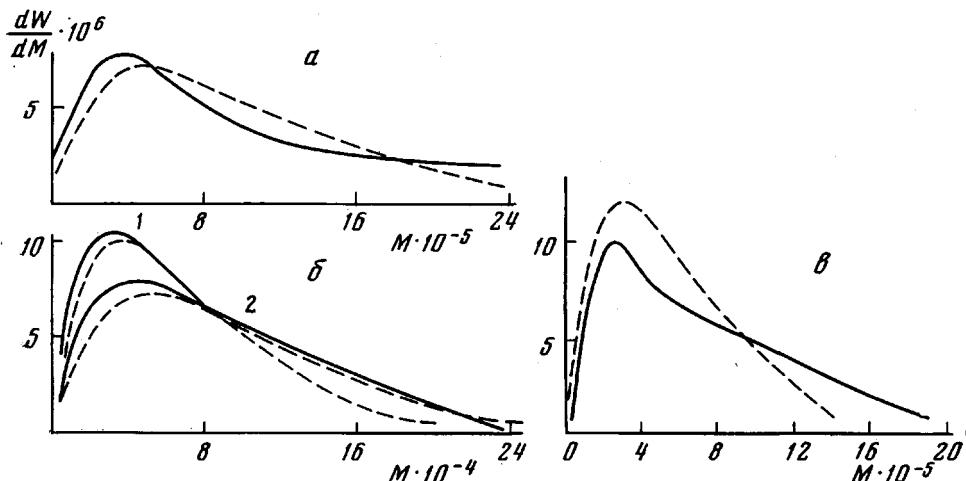


Рис. 2

Состав отдельных фракций, исследованных методом ММР, не отличался от заданного более чем на 2 %. Отсутствие заметной композиционной неоднородности сополимеров подтверждается и отмеченной выше незначительной полидисперсностью фракций по ММР, так как специальными опытами было показано, что использованная для фракционирования система чувствительна к составу.

Большая ширина фракции 1В-11 связана, по-видимому, с ухудшением качества разделения в области очень высоких молекулярных масс ($M > 10^6$). Для этой фракции, кроме молекулярной массы, из данных свето-рассеяния были определены среднеквадратичное расстояние между концами цепи ($\bar{n}^2 = 1,12 \cdot 10^{-5} \text{ см}$) и второй вириальный коэффициент A_2 в амил-ацетате, а также рассчитана константа Флори Φ . Величина Φ с учетом полидисперсности фракции имеет разумное значение — $2,4 \cdot 10^{21}$, а значение

Таблица 1
Характеристика качества фракционирования

| Образец | $M_w \cdot 10^{-3}$ | $M_n \cdot 10^{-3}$ | $M_{w'} \cdot 10^{-3}$ | $M_n' \cdot 10^{-3}$ | M_w/M_n | |
|---------|----------------------------|------------------------------------|--------------------------------|----------------------|-------------------|-------------------------|
| | (по данным светорассеяния) | (по данным осмотических измерений) | рассчитано по фракционированию | | абсолютные методы | данные фракционирования |
| 1Н | 45 | 25 * | 40 | 20 | 1,8 | 2,0 |
| 1С | 235 | 112 | 194 | 95 | 2,1 | 2,0 |
| 1В | — | 330 | 787 | 310 | — | 2,4 |
| 1В-8 | 435 | 350 | — | — | — | — |
| 1В-9 | 605 | 550 | — | — | — | — |
| 1В-11 | 1100 | 780 | — | — | — | — |

* Определено эбулиометрически.

Таблица 2
Характеристика ММР исследованных полимеров

| Образец | Конверсия, % | $M_n \cdot 10^{-3}$ | M_w/M_n | Образец | Конверсия, % | $M_n \cdot 10^{-3}$ | M_w/M_n |
|-----------------------|--------------|---------------------------------|-----------|---------|--------------|---------------------------------|-----------|
| | | по результатам фракционирования | | | | по результатам фракционирования | |
| Без регулятора | | | | | | | |
| 1В | 100 | 310 | 2,4 | 1Н | 70 | 98 | 2,0 |
| 2В | 100 | 250 | 3,6 | 2Н | 50 | 37 | 1,8 |
| 3В | 100 | 205 | 2,6 | 3Н | 60 | 51 | 1,8 |
| 4В | 100 | 217 | 2,2 | | | | |
| 5В | 20 | 517 | 2,0 | | | | |
| С регулятором | | | | | | | |

ние $A_2=2,2 \cdot 10^{-4}$ оказалось практически равным величинам, полученным из осмотических измерений в этилацетате.

Таким образом, свойства исследованных систем согласуются с предсказаниями термодинамической теории растворов полимеров и даже при измерении светорассеяния не обнаруживают отклонений, наблюдавшихся некоторыми авторами при исследовании растворов фторсодержащих полимеров близкой природы [1].

На основании вискозиметрических данных, полученных в термодинамически хорошем растворителе, с помощью известных экстраполяционных формул [2–5] была проведена оценка невозмущенных расстояний между концами молекулярных цепей (\bar{h}_e^2)^{1/2}. Все четыре экстраполяционных зависимости были линейными в области молекулярных масс $5 \cdot 10^4$ – $1 \cdot 10^6$. Линейная экстраполяция по всем четырем формулам приводит к близким значениям $K=\Phi(\bar{h}_e^2/M)^{1/2}$. Среднее из четырех значений $K=(1,1 \pm 0,07) \cdot 10^{-3}$. Отсюда, принимая Φ равным $2,6 \cdot 10^{21}$ [6], получим для параметра $(\bar{h}_e^2/M)^{1/2}$ величину $0,567 \cdot 10^{-16}$, а для характеристического отношения $\bar{h}_e^2/nl^2 = 11$ (n – число, а l – длина связей в основной цепи); величина $\sigma = (\bar{h}_e^2/\bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$, где $(\bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$ – расстояние между концами цепи при свободном вращении вокруг связей, оказалась равной 2,3 при тетраэдрическом валентном угле в основной цепи и 2,1 при валентном угле, принятом для тетрафторэтилена [6].

Таким образом, цепи исследованных сополимеров значительно менее гибки, чем цепи поливинилиденфторида, для которого в работе [7] была найдена величина $\sigma=1,66$ (для тетраэдрического валентного угла), и приближаются по гибкости к умеренно гибким полимерным цепям типа ПС.

С помощью разработанной методики фракционирования были исследованы ММР нескольких образцов, полученных в различных условиях: а) без регулятора при различных степенях конверсии мономеров; б) с введением регулятора. Из табл. 2 и рис. 2, а, б, видно, что при небольших степенях конверсии (образец 5В) и при введении регулятора полимеры обладают

ММР, близкими к наиболее вероятному. При конверсиях, близких к 100%, ширина ММР увеличивается, возрастает доля высокомолекулярных фракций (рис. 2, в). В связи с тем, что при высоких степенях конверсии одновременно наблюдается увеличение общей скорости полимеризации, такое изменение ММР может быть связано, очевидно, с гель-эффектом либо с другими эффектами, приводящими к уменьшению скорости обрыва с увеличением конверсии, например увеличением числа радикалов в латексных частицах по мере увеличения их размеров [8].

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
1 V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Гилинская, Ф. А. Галил-Оглы, А. С. Новиков, Каучук и резина, 1968, № 4, 2.
2. P. J. Flory, T. G. Fox, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1904, 1951.
3. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C 1, 137, 1963.
4. M. Kurata, W. H. Stockmayer, Fortschr. Hochpol. Forsch., 3, 196, 1963.
5. G. C. Berry, J. Chem. Phys., 46, 1338, 1967.
6. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
7. G. J. Welch, Polymer, 15, 429, 1974.
8. J. L. Gordon, J. Polymer Sci., 6, A-1, 623, 643, 665, 687, 1968.

FLEXIBILITY OF MOLECULAR CHAINS AND THE MOLECULAR-MASS DISTRIBUTION OF VINYLIDENE FLUORIDE-PERFLUOROMETHYLVINYL ETHER COPOLYMERS

*Erenburg E. G., Pavlova L. V., Ostipchuk E. O., Dolgopol'skii I. M.,
Konshin A. I., Rabinovich R. L., Poddubnyi I. Ya.*

Summary

The molecular-mass distribution (MMD) of vinylidene fluoride-perfluoromethylvinyl ether copolymers prepared by emulsion polymerization has been studied by elution fractionation in a column. An equation has been deduced for the dependence of intrinsic viscosity on molecular weight. At low conversion degrees and in the presence of a regulator MMD of polymers is close to the most probable one. At nearly 100% conversion degree in the absence of a regulator the width of MMD increases. The evaluation of the unperturbed dimensions of molecular chains from the viscosimetric data shows that the copolymers studied are much less flexible (the ratio ≈ 2) than poly(vinylidene fluoride) chains.
