

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

1979

№ 5

УДК 541.64:539.199

**ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ НЕВОЗМУЩЕННЫХ
РАЗМЕРОВ ЦЕПЕЙ НЕКОТОРЫХ ПРОСТЫХ
ПОЛИЭФИРОВ ТИПА $\text{--}(\text{CH}_2\text{--}\text{CHR}\text{--O--})_x\text{--}$**

Киселева Л. А., Меньшов В. М., Попомаренко В. А.

Проведено исследование температурной зависимости невозмущенных размеров цепей от структуры макромолекул на основе измерений температурного коэффициента характеристической вязкости $[\eta]$ и на основе теоретического анализа невозмущенных размеров цепей путем суммирования всех вкладов, возникающих при небольшом изменении энергий взаимодействий между атомами и соответствующим ему изменении среднеквадратичного расстояния между концами невозмущенной цепи. Установлено, что $d \ln \bar{h}_0^2/dT = -2,3 \cdot 10^{-3}; -14,8 \cdot 10^{-3}; -6,1 \cdot 10^{-3}; -3,18 \cdot 10^{-3}; 1,85 \cdot 10^{-3}, 4,87 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$ соответственно для полиметилэтиленоксида, политрифторметилэтиленоксида, политретбутилатиленоксида, политетрафторциклогексиленоксида, полигентафторметоксиэтиленоксида. Температурный коэффициент невозмущенных размеров цепей исследуемых полимеров меняется от большого отрицательного значения к большому положительному значению с увеличением длины цепи заместителя, что, по-видимому, связано с возрастанием гибкости цепи заместителя с увеличением температуры, приводящим к ограничению числа возможных конформаций основной цепи.

Температурная зависимость невозмущенных размеров полимерной цепи тесно связана со структурой макромолекулы и потенциалами внутреннего вращения вокруг валентных связей. Эта зависимость дает информацию об энергетике конформаций цепи и их взаимных переходах.

Для определения температурного коэффициента невозмущенных размеров полимерных цепей используются следующие три основных метода: 1) измерение температурного коэффициента напряжения сплюснутого аморфного полимера [1]; 2) измерение температурного коэффициента характеристической вязкости $[\eta]$ в одном растворителе [2] и 3) измерение $[\eta]$ в различных θ -растворителях [3].

В данной работе для определения температурного коэффициента невозмущенных размеров полимерных цепей был использован второй из указанных методов. Основой этого метода служит известное соотношение Флори – Фокса [4]

$$[\eta] = \Phi [(\bar{h}_0^2/M)]^{1/2} \alpha^5 M^{1/2} \quad (1)$$

и какое-либо уравнение для независимого определения коэффициента набухания клубков α , например закон α^5 [5]

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 3\sqrt{3/2}z \quad (2)$$

и закон α^3 [6]

$$\alpha^3 - 1 = 1,55z, \quad (3)$$

где

$$z = (3/2\pi)^{1/2} \cdot 2/N_A \cdot \bar{v}^2/V \cdot (\bar{h}_0^2/M)^{-1/2} \Psi(1 - \theta/T) M^{1/2} \quad (4)$$

Здесь $\Phi=2,5 \cdot 10^{21}$ — константа Флори; $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ — среднеквадратичное расстояние между концами цепи; M — молекулярная масса; $b=3$ или $b=2,43$ в зависимости от того, используется ли для описания эффектов набухания теория Флори [5] или теория Кураты и Ямакавы [6]; N_A — число Авогадро; \bar{v} — удельный парциальный объем полимера, $\text{см}^3/\text{г}$; V — мольный объем растворителя, $\text{см}^3/\text{моль}$; ψ и θ — энтропийный и энталпийный факторы Флори.

Дифференцируя уравнения (1), (2) и (3) с учетом зависимости α от температуры, Флори и сотр. [2] получили следующее соотношение для определения температурного коэффициента невозмущенных размеров полимерных цепей:

$$d \ln \overline{h_0^2}/dT = 2(5\alpha^3/3 - 1) [(5-b)\alpha^2 - (3-b)] d \ln [\eta]/dT - (2b/3)(\alpha^2 - 1) \times \\ \times [(5-b)\alpha^2 - (3-b)]^{-1} \{ d \ln (\bar{v}^2/V)/dT + \theta/[T(T-\theta)] \}, \quad (5)$$

которое при $b=3$ имеет более простой вид

$$d \ln \overline{h_0^2}/dT = (5/3 - \alpha^{-2}) d \ln [\eta]/dT - (1 - \alpha^{-2}) \{ d \ln (\bar{v}^2/V)/dT + \theta/[T(T-\theta)] \} \quad (6)$$

Если для α применяется закон α^3 , то

$$d \ln \overline{h_0^2}/dT = 2\alpha^3/(3\alpha^3 - b\alpha^3 + b) d \ln [\eta]/dT - 2/3(\alpha^3 - 1) \cdot b/(3\alpha^3 - b\alpha^3 + b) \times \\ \times [d \ln (\bar{v}^2/V)/dT + \theta/T(T-\theta)] \quad (7)$$

и при $b=2,43$

$$d \ln \overline{h_0^2}/dT = 2\alpha^3/(0,57\alpha^3 + 2,43) d \ln [\eta]/dT - 1,92(\alpha^3 - 1)/ \\ /(0,57\alpha^3 + 2,43) [d \ln (\bar{v}^2/V)/dT + \theta/T(T-\theta)] \quad (8)$$

Таким образом, для определения температурного коэффициента невозмущенных размеров полимерных цепей по уравнениям (6) или (8) необходимо знать температурную зависимость характеристической вязкости и удельного парциального объема полимера, коэффициент набухания клубков α и энталпийный фактор θ . Этот метод был использован нами для расчета температурного коэффициента невозмущенных размеров цепей полигидроксипропиленоксида.

Измерения $[\eta]$ нефракционированного образца с $M=2,3 \cdot 10^6$ проводили в ацетоне при температурах 15, 20, 25, 30 и 35°. Коэффициент набухания клубков $\alpha=1,2323$ ($b=3$) и $\alpha=1,2942$ ($b=2,43$) при 20° был рассчитан по уравнению (1) с использованием значения $(\bar{h}_0^2/M)=0,61 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ [7]. Удельный парциальный объем полимера и плотность ацетона при разных температурах определяли пикнометрически обычным способом.

Мольный объем ацетона V_t при разных температурах рассчитывали по уравнению [8]

$$a_{20}' = 1/V_0 [(V_t - V_0)/(t - t_0)], \quad (9)$$

где $a_{20}' = 1,487 \cdot 10^{-3}$ — коэффициент объемного расширения ацетона при 20°; $V_0 = V_{20}$ — мольный объем ацетона при 20°, $\text{см}^3/\text{моль}$.

Величины $d \ln [\eta]/dT = -2,74 \cdot 10^{-3}$, $d \ln (\bar{v}^2/V)/dT = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$ определяли по данным табл. 1. Температурный коэффициент парциального удельного объема полимера $\bar{a}=1/\bar{v} \cdot d\bar{v}/dT = 8,2 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$ несколько выше \bar{a} для других полимеров [9].

Для расчета температурного коэффициента невозмущенных размеров полимерных цепей по формулам (6) и (8) необходимо знать величину параметра Флори θ , оценку которого можно произвести как по формулам (2) и (3) с соответствующим значением α , так и на основе параметра дальнего взаимодействия B в двухпараметрической теории растворов полимеров [10]

$$B = [(\overline{h_0^2}/M)^{1/2}/0,330 \cdot M^{\nu}] z \quad (10)$$

Таблица 1

Характеристическая вязкость, парциальный удельный объем полиглифторпропиленоксида и плотность, мольный объем ацетона при разных температурах

T, °C	$[\eta]$, дЛ/г	ρ , г/см ³	V , см ³ /моль	v , см ³ /г
15	3,85	0,797	72,855	0,5696
20	3,80	0,791	73,400	0,5714
25	3,75	0,785	73,945	0,5745
30	3,70	0,780	74,491	0,5756
35	3,65	0,775	75,035	0,5790

Таблица 2

Температурный коэффициент невозмущенных размеров цепи полиглифторпропиленоксида для различных значений ψ и θ

ψ	α^5 (2)		α^3 (3)		B (10)	
	θ	$d \ln \bar{h}_0^2 / \partial T \cdot 10^{-3}$, град ⁻¹	θ	$d \ln \bar{h}_0^2 / \partial T \cdot 10^{-3}$, град ⁻¹	θ	$d \ln \bar{h}_0^2 / \partial T \cdot 10^{-3}$, град ⁻¹
0,5	277	-14,9	262	-18,2	271	-17,0
0,4	273	-12,8	254	-14,8	266	-14,6
0,3	267	-10,6	241	-11,5	257	-11,8
0,2	254	-8,0	215	-8,2	239	-8,7
0,1	216	-5,1	138	-4,9	135	-5,3

По данным работы [7], из наклона графика Штокмайера — Фиксмана $B=4,39 \cdot 10^{-28}$ (20°).

Величина $\psi(1-\theta/T)$, рассчитанная по уравнениям (2), (3) и (10), имеет значения $2,63 \cdot 10^{-2}$; $5,29 \cdot 10^{-2}$ и $3,62 \cdot 10^{-2}$ соответственно. Исходя из того, что показатель степени a в уравнении Марка — Куна — Хаувинка $[\eta]=K_n M^a$ для нашей системы больше 0,5 ($a=0,73$ [7]) и молекулы растворителя по структуре отличны от молекул полимера, можно предположить, что энтропийный фактор $\psi < 0,5$. В табл. 2 приведены значения θ и температурного коэффициента невозмущенных размеров полимерных цепей для различных α -закономерностей. Как видно из табл. 2, значения этого коэффициента, рассчитанные различными способами, близки друг к другу. К теоретическому значению $d \ln \bar{h}_0^2 / dT = -14,0 \cdot 10^{-3}$ град⁻¹ наиболее близки значения температурного коэффициента невозмущенных размеров цепей, рассчитанные при $\psi=0,4$.

В предыдущей нашей работе [11] проведен конформационный анализ цепей полиглифторпропиленоксида и подобных ему по структуре полимеров и оценены энергии взаимодействий атомов и групп атомов, разделенных тремя и четырьмя связями.

Теоретическое значение температурного коэффициента невозмущенных размеров цепи полиглифторпропиленоксида рассчитывали на основе полученных значений статистических весов $Q_i = e^{-E_i/kT}$ путем суммирования всех вкладов, возникающих при небольшом изменении энергий взаимодействий между атомами и соответствующим ему изменении среднеквадратичного расстояния между концами невозмущенной цепи \bar{h}_0^2

$$d \ln \bar{h}_0^2 / dT = \sum_{i=1}^n \partial \ln \bar{h}_0^2 / \partial Q_i \cdot \partial Q_i / \partial T \quad (11)$$

Величина температурного коэффициента невозмущенных размеров цепи данного полимера $d \ln \bar{h}_0^2 / dT = -14,0 \cdot 10^{-3}$ град⁻¹ — большая и отри-

Таблица 3

Невозмущенные размеры и температурные инкременты для цепей
политрифтоторпропиленоксида (20°), полипропиленоксида (20°)
и политрет.бутилэтиленоксида (80°) при 10%-ном изменении статистических весов

Взаимодействующие группы	Статистический вес Q_i^*	\bar{h}_0^2/Nl^2	Температурный инкремент $\cdot 10^{-4}$	\bar{h}_0^2/Nl^2	Температурный инкремент $\cdot 10^{-4}$	\bar{h}_0^2/Nl^2	Температурный инкремент $\cdot 10^{-4}$
		политрифтоторпропиленоксид	полипропиленоксид	политрет.бутилэтиленоксид	полипропиленоксид	политрет.бутилэтиленоксид	полипропиленоксид
$\text{CH}_2 \dots \text{C}_R$ $(\text{CH}_2 \dots \text{CH}_2)$	σ'''	10,11	-1,40	5,36	-0,61	17,34	-0,07
$\text{CHR} \dots \text{CHR}$	σ''	9,66	-39,70	5,30	-7,75	15,95	-43,75
$\{\text{O} \dots \text{C}_R\}$ $\{\text{O} \dots \text{O}\}$	χ'	9,61	15,00	5,14	9,81	17,32	0,28
$\text{CH}_2 \dots \text{C}_R$	σ'	9,85	-14,90	5,36	-0,24	17,33	-0,24
$\text{O} \dots \text{C}_R$	χ	9,84	8,30	5,34	0,88	17,33	0,12
$\text{O} \dots \text{CH}_2$	ω	10,16	0,63	5,52	5,16	15,99	-11,43
$\{\text{O} \dots \text{CH}_3\}$	ω'	-	-	-	-	17,31	-4,02
$\{\text{O} \dots \text{F}\}$	»	9,52	-72,00	-	-	-	-
$\text{O} \dots \text{H}$	»	-	-	5,12	-28,11	-	-
$\text{CH}_2 \dots \text{CH}_3$	ω''	-	-	-	-	17,33	-1,77
$\text{CH}_2 \dots \text{F}$	»	9,82	-35,80	-	-	-	-
$\text{CH}_2 \dots \text{H}$	»	-	-	5,35	-1,24	-	-
$\text{O} \dots \text{O}$	τ	10,03	2,97	5,38	-0,89	17,35	-0,11
$\text{CH}_2 \dots \text{CH}_2$	σ	10,02	-6,00	5,37	0,21	17,35	0,21
		$\Sigma = -14,0 \cdot 10^{-3}$		$\Sigma = -2,3 \cdot 10^{-3}$		$\Sigma = -6,1 \cdot 10^{-3}$	

* Статистические веса ω , ω' и ω'' описывают взаимодействия групп, разделенных четырьмя связями, остальные — тремя связями.

цательная (более чем на порядок выше, чем у полиэтиленоксида [12]), но сравнима с температурным коэффициентом невозмущенных размеров цепи политрет.бутилэтиленоксида, для которой $d \ln h_0^2/dT = -10,0 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$ [13].

В табл. 3 приведены значения невозмущенных размеров и температурных инкрементов при 10%-ном изменении всех статистических весов для цепей политрифтоторпропиленоксида, полипропиленоксида и политрет.бутилэтиленоксида.

Анализ значений температурных инкрементов для различных статистических весов показывает, что увеличение параметров σ'' (взаимодействие $\text{CH}(\text{CF}_3) \dots \text{CH}(\text{CF}_3)$ через три связи), ω' (взаимодействие $\text{O} \dots \text{F}$ через четыре связи) и ω'' (взаимодействие $\text{CH}_2 \dots \text{F}$ через четыре связи) приводят к резкому уменьшению невозмущенных размеров цепи политрифтоторпропиленоксида и дает большие отрицательные значения температурного инкремента. В том же направлении, но несколько слабее действует параметр σ' . Изменение параметра χ , χ' и τ приводит к положительному температурному инкременту. Влияние параметров σ , σ''' и ω незначительно. Величину характеристического отношения $\bar{h}_0^2/Nl^2 = 10,0$ при исходных значениях статистических весов подбирали соответствующей экспериментальному значению [7].

В работе [11] представлены также конформационные характеристики цепей полипропиленоксида и политрет.бутилэтиленоксида. При оценке статистических весов в этом случае мы использовали экспериментальное значение $\bar{h}_0^2/Nl^2 = 5,38$ и 16,80 соответственно для полипропиленоксида [14] и политрет.бутилэтиленоксида [13]. Расчет температурного коэффициента невозмущенных размеров цепей этих полимеров был проведен по вышеописанной методике, величина которого для полипропиленоксида составила $(-2,28 \cdot 10^{-3}) \text{ град}^{-1}$, для политрет.бутилэтиленоксида —

Таблица 4

Молекулярные массы и характеристические вязкости фракций полимеров I в ацетоне, II и III в гексафторбензоле при различных температурах и их температурные коэффициенты

Поли- мер	$M \cdot 10^{-4}$	Фрак- ция	η (дл/г) при $T, ^\circ\text{C}$						$d \ln \eta / dT \cdot 10^{-3}$, с^{-1}	$d \ln \bar{n}_0^2 / dT \cdot 10^{-3}$, с^{-1}	
			15	20	25	30	35	50			
I	15,5	1	0,53	0,51	0,48	0,46	0,43	--	-11,04	-2,73	-2,93
	20,0	2	0,62	0,58	0,55	0,52	0,49	--	-11,35	-3,20	-2,39
	26,6	3	0,67	0,65	0,62	0,56	--	--	-13,00	-3,47	-3,04
	38,2	4	0,80	0,73	--	0,61	0,55	--	-18,45	-4,91	-4,35
II	371,0	1	8,63	8,60	--	8,50	--	8,15	-1,55	-2,01	2,23
	299,0	2	--	7,90	7,77	7,50	7,27	6,55	-1,85	-1,83	1,73
	229,0	3	6,95	6,90	6,85	6,80	6,75	--	-1,54	-1,66	1,66
	155,0	4	5,30	5,30	5,30	5,30	--	5,30	0	-1,42	2,30
	47,9	5	2,50	2,50	--	--	2,50	2,50	0	-0,86	1,39
III	524,0	1	13,60	13,25	12,88	12,52	12,20	11,15	-5,55	-5,71	5,55
	261,0	2	--	7,64	--	7,22	--	6,50	-5,32	-4,62	3,93
	221,0	3	6,83	6,70	--	6,44	--	5,85	-4,04	-4,39	4,42
	158,0	4	5,20	--	5,15	--	5,05	--	-1,43	-4,04	5,59
	110,0	5	3,87	--	3,80	3,85	3,85	3,85	0,53	-3,65	5,56
	81,2	6	--	3,05	--	3,00	--	2,88	-1,90	-3,34	4,14

Таблица 5

Значения параметров A и B для полимеров I, II и III при разных температурах

Поли- мер	Temperatura, $^\circ\text{C}$									
	15		20		25		30		35	
	$A \cdot 10^{-8}$	$B \cdot 10^{-28}$	$A \cdot 10^{-8}$	$B \cdot 10^{-28}$	$A \cdot 10^{-8}$	$B \cdot 10^{-28}$	$A \cdot 10^{-8}$	$B \cdot 10^{-28}$	$A \cdot 10^{-8}$	$B \cdot 10^{-28}$
I	0,856	-3,78	0,843	-3,88	-	-	0,840	-6,19	0,838	-7,13
II	1,079	6,39	1,082	6,15	-	-	-	-	1,102	4,49
III	0,893	14,50	0,908	13,60	0,925	12,90	0,936	11,85	0,958	10,75
									0,990	8,09

($-6,1 \cdot 10^{-3}$) град $^{-1}$. В табл. 3 приведены температурные инкременты для различных статистических весов цепей этих полимеров. При более внимательном рассмотрении таблицы можно заметить, что с увеличением размеров заместителя величина вкладов в температурный коэффициент невозмущенных размеров цепей от взаимодействий, описываемых параметрами ω' , ω'' и σ' , проходит через максимум для заместителя CF_3 , что и обуславливает в основном большую отрицательную величину этого коэффициента для политрифтоторпропиленоксида по сравнению с двумя другими полимерами. Параметр χ' дает положительный температурный инкремент, величина которого также максимальна для политрифтоторпропиленоксида. Вклад параметров σ'' и ω в общее отрицательное значение температурного коэффициента невозмущенных размеров исследованных полимеров возрастает с увеличением размеров заместителя и для политрет.бутилэтиленоксида является основным. Отрицательное значение этого коэффициента для рассмотренных полимеров говорит о том, что с ростом температуры уменьшаются невозмущенные размеры цепей, свидетельствуя об увеличении вероятности свернутых конформаций.

При определении температурного коэффициента невозмущенных размеров цепей политетрафторцикlobутанэтиленоксида (II-I), полигепта-

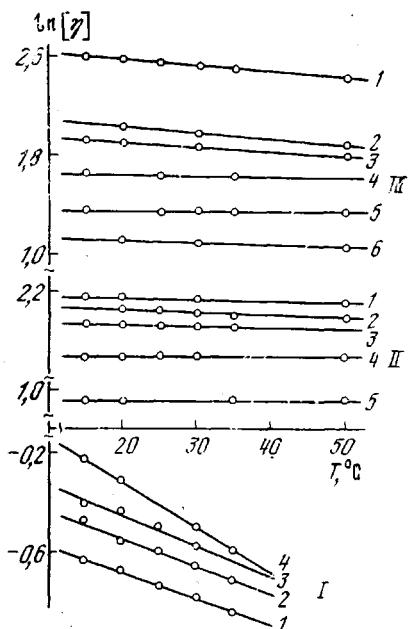


Рис. 1

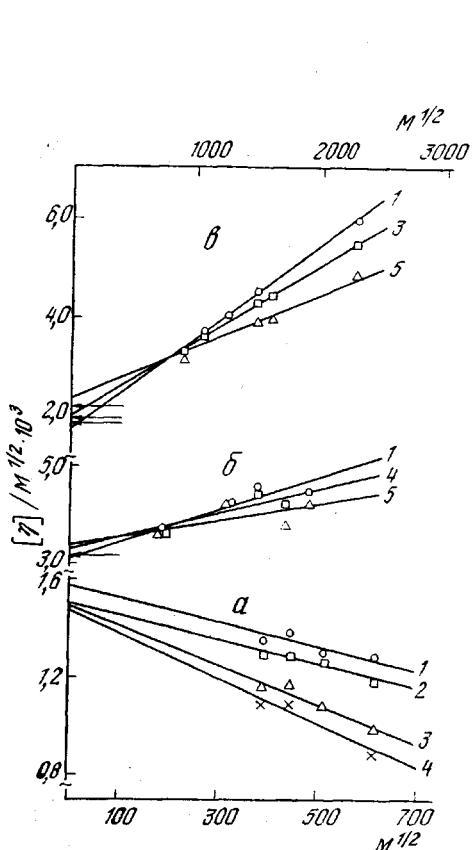


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость характеристической вязкости фракций политетрафторциклогексилбутанэтиленоксида (I) в ацетоне, полигептадифторпропиленоксида (II) и полигептадифторметоксистиленоксида (III) в гексафторбензоле. Здесь и на рис. 3 цифры у кривых соответствуют номерам фракций в табл. 4

Рис. 2. Зависимость $[\eta]/M^{1/2}$ от $M^{1/2}$ для полимеров I (a), II (b) и III (c) при 15 (1), 20 (2), 30 (3), 35 (4) и 50° (5) (стрелками на оси ординат указаны отсекаемые отрезки зависимостей для промежуточных температур)

Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента набухания фракций для полимеров I (a), II (b) и III (c)

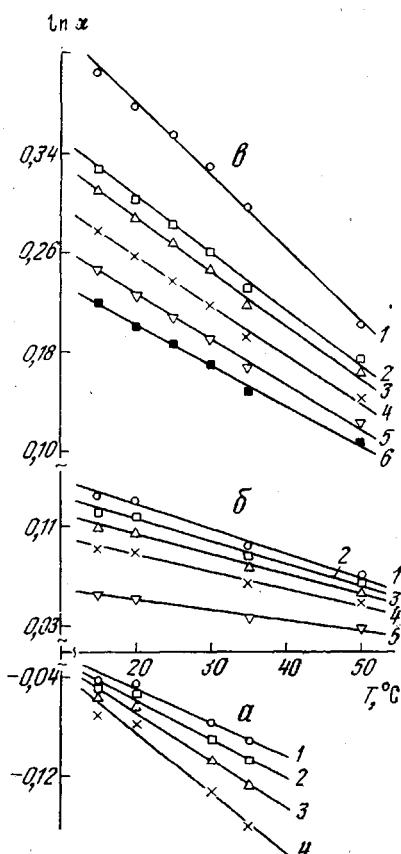


Рис. 3

фторпропилэтиленоксида (П-II) и полигептафторметоксизтилэтиленоксида (П-III) исследовали температурную зависимость характеристической вязкости фракций этих полимеров. Расчет температурного коэффициента невозмущенных размеров цепей макромолекул проводили по формуле [15]

$$d \ln [\eta] / dT = 1,5 d \ln \bar{h}_0^2 / dT + b d \ln \alpha / dT, \quad (12)$$

которая следует из уравнения (1).

Температурная зависимость коэффициента набухания клубков может быть получена из графиков Фиксмана — Штокмайера [10]

$$[\eta] / M^{1/2} = \Phi (\bar{h}_0^2 / M)^{1/2} + 0,51 \Phi B M^{1/2}, \quad (13)$$

позволяющих определить параметр взаимодействия дальнего порядка B , связанный с α уравнениями (3) и (10).

В табл. 4 представлены значения молекулярных масс фракций полимеров I, II и III и их характеристические вязкости при различных температурах. Из наклона зависимостей на рис. 1 определены температурные коэффициенты характеристической вязкости $d \ln [\eta] / dT$ (табл. 4).

При расчете коэффициентов набухания фракций при разных температурах по формулам (3) и (10) использовали значения параметров ближнего $A = (\bar{h}_0^2 / M)^{1/2}$ и дальнего B взаимодействия, полученные из соответствующих графиков Фиксмана — Штокмайера (рис. 2 и табл. 5).

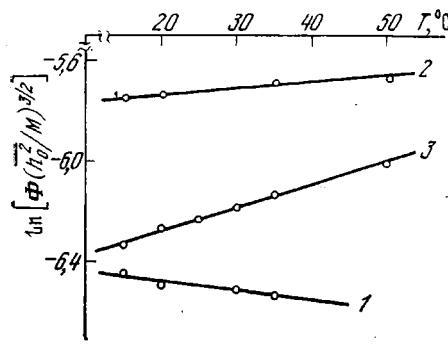


Рис. 4. Температурная зависимость константы Флори $K_\theta = \Phi (\bar{h}_0^2 / M)^{1/2}$ для полимеров П-I (1), П-II (2) и П-III (3) по данным рис. 2

посредственno по значениям (\bar{h}_0^2 / M) при разных температурах, полученных по данным рис. 2 (табл. 5). На рис. 4 представлены эти значения в зависимости от температуры. Из наклона приведенных зависимостей мы получили значения температурного коэффициента невозмущенных размеров цепей: $-2,27 \cdot 10^{-3}$; $2,10 \cdot 10^{-3}$ и $6,11 \cdot 10^{-3}$ град⁻¹ для полимеров I, II и III соответственно. Хотя такой метод расчета включает в себя довольно большую ошибку из-за недостаточной точности определения точки пересечения графиков Фиксмана — Штокмайера с осью ординат (рис. 2), полученные значения температурного коэффициента невозмущенных размеров цепей по знаку и по величине совпадают со значениями, рассчитанными по уравнению (12).

Таким образом, с увеличением длины цепи заместителя температурный коэффициент невозмущенных размеров цепей исследованных полимеров изменяется от большого отрицательного (для заместителей CH_3 , CF_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) к большому положительному значению (для заместителей $\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ и $\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_3$). Причиной изменения знака указанного коэффициента является, по-видимому, то, что с увеличением температуры возрастает гибкость цепи длинного фторированного заместителя.

Температурный коэффициент невозмущенных размеров цепи политетрафторэтилена является большим и отрицательным [16]. Это возрастание гибкости цепи заместителя приводит к ограничению числа возможных конформаций основной цепи и тем самым к увеличению невозмущенных размеров цепи и положительному температурному коэффициенту невозмущенных размеров цепей полимера.

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

Поступила в редакцию
12 VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Ciferri, C. A. Moeve, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 83, 1015, 1961.
2. P. J. Flory, A. Ciferri, R. Chiang, J. Amer. Chem. Soc., 83, 1023, 1961.
3. T. A. Orofino, A. Ciferri, J. Phys. Chem., 68, 3136, 1964.
4. P. J. Flory, T. G. Fox, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1904, 1909, 1915, 1951.
5. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
6. M. Kurata, M. Yamakawa, J. Chem. Phys., 29, 311, 1958; M. Kurata, M. Yamakawa, H. Utijima, Makromolek. Chem., 34, 139, 1959.
7. Л. А. Киселева, В. М. Меньшов, Н. А. Задорожный, В. А. Пономаренко, Высокомолек. соед., A18, 1243, 1976.
8. Справочник химика, т. 1, «Химия», 1971, стр. 566.
9. В. Е. Эскин, О. З. Короткина, Высокомолек. соед., A16, 41, 1974.
10. W. M. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C 1, 137, 1963.
11. В. М. Меньшов, Л. А. Киселева, В. А. Пономаренко, Высокомолек. соед., A20, 1691, 1978.
12. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971, стр. 185.
13. N. Doddy, W. C. Forsman, C. C. Price, J. Polymer Sci., 12, A-2, 1395, 1974.
14. K. Jamamoto, A. Teramoto, H. Fujita, Polymer, 7, 267, 1966.
15. J. Schimura-Kambe, J. Phys. Chem., 72, 4104, 1968.
16. Фторполимеры, «Мир», 1975, стр. 377.

THE TEMPERATURE COEFFICIENT OF THE UNDISTURBED CHAIN DIMENSIONS OF CERTAIN POLYETHERS OF THE $-(-\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{O})_x-$ TYPE

Kiseleva L. A., Menshov V. M., Ponomarenko V. A.

Summary

The study of the temperature dependence of undisturbed chain dimensions on the structure of macromolecules is carried out on the basis of measurements of the temperature coefficient of the characteristic viscosity $[\eta]$ and on the basis of the theoretical analysis of the undisturbed chain dimensions by means of summing up all contributions resulting from a small variation of interaction energies between atoms and thereby corresponding variation of mean-square distance between the ends of undisturbed chain. It has been found that $d \ln h_0^2/dT = -2.3 \cdot 10^{-3}; -14.8 \cdot 10^{-3}; -6.1 \cdot 10^{-3}; -3.18 \cdot 10^{-3}; 1.85 \cdot 10^{-3}; 4.87 \cdot 10^{-3} \text{ grad}^{-1}$ respectively for polymethylethylene oxide, polytrifluoromethylethylene oxide, polyterthutylethylene oxide, polytetrafluoro-cyclobutanethylene oxide, polyheptafluoromethoxyethylene oxide. The temperature coefficient of undisturbed chain dimensions of the polymers in question varies from a large negative value to a large positive value by increasing a substituent chain length that, evidently, corresponds to the increase of chain elasticity of substituent by increasing temperature that leads to restriction of a number of possible conformations of the main chain.
