

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Краткие сообщения

Том (Б) XXIII

1981

№ 6

### ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64:539.199

### СВЕРХГИБКОСТЬ ЦЕПЕЙ НЕКОТОРЫХ ФТОРПОЛИМЕРОВ

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

Известно [1], что многие гетеро- и карбоцепные полимеры имеют высокую равновесную гибкость. Характеристическое отношение  $(\bar{h}_0^2/Nl^2)$  для них лежит в интервале 4,0–8,0, а параметр гибкости  $\sigma$  составляет 1,4–2,0. Самой гибкой является цепь полизтиленоксида ( $\bar{h}_0^2/Nl^2=4,0 \pm 0,4$ ,  $\sigma=1,4$ ). Цепи карбоцепных фторполимеров, как правило, гораздо более жесткие. В частности, для  $(CF_2CF_2)_n$   $\bar{h}_0^2/Nl^2 \geq 20$ .

Нами обнаружено [2], что равновесная гибкость политетрафторэтиленоксида исключительно высока ( $\bar{h}_0^2/Nl^2=1,6 \pm 0,6$ )<sup>1</sup> и сопоставима с гибкостью цепи со свободным вращением ( $\bar{h}_0^2/Nl^2=2$ ). Столь необычное явление, как показывает конформационный анализ, объясняется тем, что в  $(CF_2CF_2O)_n$  по сравнению с  $(CH_2CH_2O)_n$  в основном из-за сильных притяжений O...O и отталкиваний F...F через три и четыре связи соответственно возрастает доля гош-состояний и цепь легко сворачивается, становясь более компактной. Наиболее предпочтительными для нее являются конформации  $ttg^\pm$ ,  $ttt$ ,  $g^\pm tg^\pm$ ,  $g^\mp tg^\pm$ ,  $g^\pm g^\pm g^\mp$ ,  $tg^\pm g^\mp$ ,  $tg^\mp g^\mp$  и др. С этим согласуются и данные рентгеноструктурного анализа кристаллического  $(CF_2CF_2O)_n$  [3], где цепи представляют собой спирали типа 2<sub>1</sub> в слегка свернутой (на 20°) вокруг C—O-, O—C-связей  $ttt$ -конформации.

Таким образом, величина характеристического отношения и результаты конформационного анализа свидетельствуют о том, что цепь  $(CF_2CF_2O)_n$  в отличие от всех известных цепей является сверхгибкой.

Конформационный анализ цепи  $(CF_2O)_n$  позволяет сделать вывод о ее сверхгибкости ( $\bar{h}_0^2/Nl_{\text{расч}}^2 \approx 1,5$ ), хотя природа взаимодействий, приводящих к сильному свертыванию цепи, при этом несколько иная. Для нее наиболее вероятными являются конформации  $g^+g^+$  и  $g^-g^-$ .

Важно подчеркнуть, что для  $(CF_2O)_n$  и  $(CF_2CF_2O)_n$  вероятности  $g^\mp g^\pm$ -конформаций достаточно велики в отличие от аналогичных по структуре нефторированных полимеров, где подобные конформации практически запрещены. Это и обуславливает малые значения характеристического отношения.

Цепь  $(CF_2S)_n$  ( $T_c=-118^\circ$  [4]), вероятно, также может быть отнесена к сверхгибким.

Внутренние взаимодействия, за счет которых повышается равновесная гибкость, проявляются и во фторполимерах, содержащих атомы кислорода в боковых группах, в частности у цепей  $(CH_2CHR_1O)_n$  ( $R_1=CF_2CF_2OCF_3$  и др.). В случае таких объемных или длинноцепных заместителей основное влияние на гибкость макромолекулы оказывает не взаи-

<sup>1</sup>  $\bar{h}^2 / Nl_{\text{расч}}^2 \approx 2,7$  (модель трех состояний).

модействие заместителей с основной цепью, а взаимодействие радикалов друг с другом. Главную роль при этом начинает играть подвижность цепи заместителя: чем выше эта подвижность, тем относительно гибче макромолекула в целом и ниже температура стеклования полимера [2].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971, 440 с.
2. Киселева Л. А. Конформационная статистика цепей замещенных полиэтиленоксидов: Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1980, 230 с.
3. De Santis P., Mele A., Porta P. Crystal packing and molecular conformation of polytetrafluoroethylene oxide. La Ricerca Scientifica, 1967, v. 37, № 5, p. 443.
4. Фторполимеры / Под ред. Кнунианца И. Л., Пономаренко В. А. М.: Мир, 1975, 448 с.

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

Поступило в редакцию  
29.XII.1980