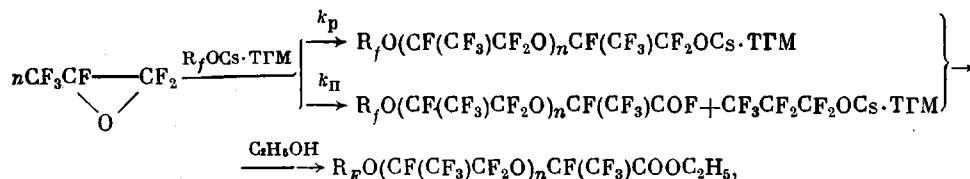


**ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ОЛИГОМЕРОВ
ОКИСИ ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНА МЕТОДОМ
ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ**

**Губанов В. А., Тюльга Г. М., Шерман М. А.,
Тройчанская П. Е., Эренбург Е. Г., Шпаков П. П.,
Зак А. В.**

В настоящее время, несмотря на широкое практическое использование перфторированных полизифиров в качестве гидроэластичных смазок, ПАВ и др. [1], в литературе отсутствуют сведения о молекулярно-массовых характеристиках олигомеров такой структуры, хотя ММР — одна из важнейших характеристик полимеров, отражающая как механизм формирования полимерной цепи, так и области их практического использования. Цель настоящей работы — изучение молекулярных параметров олигомеров окиси гексафторпропилена (ОГФП), полученных методом анионной полимеризации при малых степенях превращения ОГФП.

Олигомеризацию ОГФП проводили в перфторотолуоле при -25° с использованиемmono- и биперфтораллоксидов цезия, активированных тетраглимом (ТГМ)



где $\text{R}_f = \text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$, $\text{CsOCF}_2(\text{CF}_3)\text{CFO}(\text{CF}_2)_3-$.

Фракционированию подвергали образцы, содержащие концевую сложноэфирную группу. Среднечисленную ММ определяли эбулиоскопическим методом (растворитель — $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$). Фракционирование проводили методом элюирования в колонке при 20° с использованием в качестве растворителя системы $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ — гексан с ло-

Результаты исследования ММР перфторолигоалкиленоксидов на основе ОГФП

Время, ч	M_T	M_w	M_n		Индекс полидисперсности M_w/M_n	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено
Монофункциональное инициирование						
2,0	3 400	2200	1850	1900	1,19	1,30
4,0	7 700	2900	2450	2600	1,18	1,15
7,0	15 300	3500	2950	2800	1,17	1,27
8,5	19 200	2900	2100	2300	1,38	1,35
Бифункциональное инициирование						
2,5	4 7000	2500	1700	1700	1,47	1,48

гарифмическим градиентом концентрации растворителя. В качестве насадки использовали шарики из кварцевого стекла размером 0,1—0,2 мм. Олигомер в количестве 3—5 г наносили из раствора. Объемы отбираемых при элюировании фракций составляли 60 мл.

Экспериментальные кривые ММР носят унимодальный характер, который, как правило, указывает на единую простую природу активных центров. Полученный характер ММР олигомера ОГФП находится в соответствии с механизмом олигомеризации, предложенным ранее: рост цепи происходит на ионных парах (контактных, либо сольватно разделенных), передача цепи — на свободных ионах [2]. Ионные равновесия в растворе

устанавливаются мгновенно, и за время роста и передачи цепи успевает пройти многократное превращение активного центра, что позволяет охарактеризовать систему одним типом активных центров, имеющих некоторые эффективные константы скорости элементарных актов. Как было ранее показано [2], в случае монофункционального инициирования отношение $k_{\text{н}}/k_{\text{р}} = 7,1 \cdot 10^{-2}$ ($k_{\text{н}}$ — константа скорости передачи, $k_{\text{р}}$ — константа скорости роста цепи). Среднечисленная ММ олигоперфторалкиленоксида в этом случае возрастает с увеличением количества поданной ОГФП (до 3500), а затем уменьшается, при этом ММР несколько расширяется (таблица). Уменьшение среднечисленной ММ при достижении определенных конверсий мономера может быть вызвано увеличением доли активных центров переноса цепи с разбавлением системы образовавшимся олигомером [2]. Некоторое расширение ММР полимера ОГФП при замене монофункционального инициатора бифункциональным, возможно, в первую очередь вызвано увеличением отношения $k_{\text{н}}/k_{\text{р}} = 7,8 \cdot 10^{-2}$. При постоянной теоретической массе олигомера ($1,2 \cdot 10^4$) экспериментальная ММ олигомера возрастает с увеличением начальной концентрации инициатора в растворе (рисунок). Очевидно, при малых начальных концентрациях инициатора в растворе, как и при относительно высоких конверсиях ОГФП (таблица, $M_r > 1,5 \cdot 10^4$), разбавление активного центра в первом случае перфтортолуолом, во втором — образовавшимся олигомером сдвигает равновесие между активными центрами в сторону преобладания центров передачи цепи — свободных ионов, что и приводит к падению ММ олигомера ОГФП.

Путем моделирования на ЭЦВМ при константах $k_{\text{р}}$ и $k_{\text{н}}$, найденных ранее, рассчитаны молекулярные характеристики олигомера ОГФП как при моно-, так и при бифункциональном инициировании. В соответствии с механизмом полимеризации ОГФП, предложенным нами ранее, математическая модель для первых трех моментов μ_j , $j=0, 1, 2$ функции ММР записывается как для моно-, так и для бифункциональных полимерных цепей различной природы следующим образом:

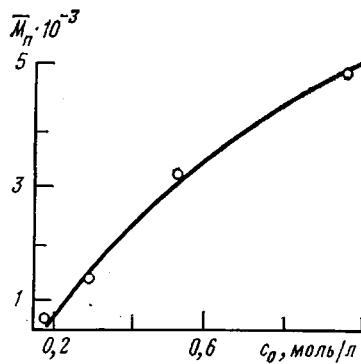
$$\frac{d\mu_j^X}{d\tau} = j k_{\text{р}} (2\mu_{j-1}^{\text{BB}} + \mu_{j-1}^{\text{BP}} + \frac{1}{2}(j-1)(2\mu_{j-2}^{\text{BB}} + \mu_{j-2}^{\text{BP}})) - k_{\text{н}} (\mu_j^{\text{BB}} + 2\mu_j^{\text{BP}})$$

$$\frac{d\mu_j^Y}{d\tau} = j k_{\text{р}} (\mu_{j-1}^{\text{BP}} + \frac{1}{2}(j-1)\mu_{j-2}^{\text{BP}}) + k_{\text{н}} (\mu_j^{\text{BB}} + 2\mu_j^{\text{BP}} - \mu_j^{\text{BP}})$$

$$\frac{d\mu_j^Z}{d\tau} = j k_{\text{р}} (\mu_{j-1}^{\text{B}} + \frac{1}{2}(j-1)\mu_{j-2}^{\text{B}}) + k_{\text{р}} (\mu_j^{\text{BB}} + 2\mu_j^{\text{BP}} + \mu_j^{\text{BP}})$$

$$\frac{d\mu_j^{\text{PP}}}{d\tau} = k_{\text{н}} \mu_j^{\text{BP}}$$

$$\frac{d\mu_j^{\text{P}}}{d\tau} = k_{\text{н}} \mu_j^{\text{B}}$$



Зависимость среднечисленной ММ олигомера ОГФП от начальной концентрации инициатора при непрерывной подаче мономера ($M_r = 12000$)

$$X_i = B_i B_j + B_i \bar{B}_j + \bar{B}_i B_j$$

$$Y_i = B_i P_j + \bar{B}_i P_j$$

$$Z_i = B_i + \bar{B}_i$$

$$M_n = P_0 \frac{\Sigma \mu_1}{\Sigma \mu_0}$$

$$i = \frac{\Sigma \mu_2 \cdot \Sigma \mu_0}{(\Sigma \mu_1)^2},$$

где $\tau = \int_0^t [M] dt$ — условное время; $[M]$ — концентрация ОГФП; t — время;

B_i — монофункциональные активные центры роста: $R_i O(CF(CF_3) \cdot CF_2 O)_i$; $TGM \cdot Cs$ — сольватно разделенные и $R_i O(CF(CF_3) CF_2 O)_i Cs$; TGM — контактные ионные пары; B_i — монофункциональные активные центры ограничения цепей; $R_i O(CF(CF_3) CF_2 O)_i^-$ — свободные ионы; P_i — монофункциональные неактивные полимерные цепи; $R_i O(CF(CF_3) \cdot CF_2 O)_i CF(CF_3) COF$; $B_i B_j$, $B_i P_j$, $B_i \bar{P}_j$, $P_i P_j$ — бифункциональные цепи различного вида, например, $B_i P_j$; $(OCF_2 CF(CF_3))_i O(CF_2)_j O \cdot (CF(CF_3) CF_2 O)_i CF(CF_3) COF$; M_n , j — среднечисленная ММ и индекс полидисперсности олигомера ОГФП.

При бифункциональном инициировании вводится начальная концентрация звеньев ВВ, при монофункциональном — только звеньев В.

Увеличение доли активных центров реакции переноса цепи, вызванное разбавлением системы образовавшимся олигомером, моделировали увеличением константы ионного равновесия K_c по формуле

$$K_c = k_c e^{k\varphi},$$

где φ — концентрация мономера, перешедшего в полимер; k_c , k — постоянные коэффициенты, учитывающие разбавление.

Результаты сопоставления рассчитанных и экспериментальных значений среднечисленной молекулярной массы M_n и индекса полидисперсности при моно- и бифункциональном инициировании приведены в таблице.

Таким образом, полимеризация ОГФП по механизму, характеризующемуся двумя типами активных центров роста и переноса цепи, находящихся в ионном равновесии, и при сравнительно малом отношении k_a/k_p приводит к образованию перфторолигоалкиленоксидов ограниченной ММ и с довольно узким ММР.

ЛИТЕРАТУРА

- Пономаренко В. А., Круковский С. П., Алыбина А. Ю. Фторсодержащие гетероцепные полимеры. М.: Наука, 1973, с. 50.
- Шпаков П. П., Губанов В. А., Тюльга Г. М., Зак А. В., Тройчанская П. Е., Казакова Л. М. Ж. прикл. химии, 1981, т. 54, № 12, с. 2726.

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

Поступила в редакцию
21.X.1982