

УДК 541.64.539.2:532.73

НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ СОПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРАХ

© 1998 г. Л. В. Агибалова, А. П. Возняковский, В. В. Клюбин, С. Ю. Лебедев

Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева
198035 Санкт-Петербург, Гапсальская ул., 1

Поступила в редакцию 13.02.97 г.
Принята в печать 26.01.98 г.

Методом динамического светорассеяния изучены особенности растворения сополимеров этилена с перфторированными виниловыми эфирами. Обсуждены различные механизмы, влияющие на изменение растворимости сополимеров во времени. Установлено наличие ассоциатов макромолекул сополимеров в растворах даже при минимальных концентрациях, что связано с термодинамической несовместимостью углеводородных и перфторированных участков цепей. Обсуждается природа межмолекулярных взаимодействий при образовании ассоциатов и предложены пути разрушения последних.

Пленкообразующие материалы на основе полифторированных эластомеров являются перспективными материалами, способными успешно работать в агрессивных средах при повышенных температурах. В зависимости от супрамолекулярной структуры, тесно связанной с химической структурой макромолекулярного звена полимера, такие материалы могут использоваться в самых различных областях техники, в частности в качестве защитных покрытий [1] или селективно-проницаемых мембран.

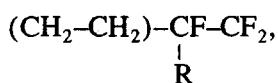
Структура пленочных материалов в большой степени зависит от структуры растворов макромолекул, используемых при их формировании.

В настоящей работе исследована структура растворов сополимеров этилена с перфторалкилвиниловыми эфирами, синтезированными в НИИСК им. С. В. Лебедева. Работа является продолжением цикла исследований молекулярной организации ряда различных сополимеров в растворах [2–5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеры

Исследовали сополимеры общей формулы



где $R = O-CF_2-CF_2-CF_3$ (ЭПФЭ-1), $CF_2-O-CF_2-CF_2-CF_3$ (ЭПФЭ-2), $O-CF_2-CF(CF_3)-O-CF_2-CF_2-SO_2F$ (ЭФПЭ-3).

Полимеры синтезировали методом эмульсионной полимеризации с использованием персульфата калия в качестве инициатора. Основные ре-

зультаты, представленные в настоящей статье, получены с использованием сополимера ЭПФЭ-1.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

ЯМР. Спектры получали на приборе "Varian Spectrospin" с рабочей частотой 270 для ЯМР 1H и 254 МГц для ЯМР ^{19}F . По данным ЯМР исследуемые сополимеры по характеру чередования углеводородных и перфторированных последовательностей в основном относятся к альтернантным сополимерам. Однако около 15% этиленовых звеньев образуют диады и менее 0.01% триады.

ЭПР. Спектры ЭПР, как блочных ЭПФЭ, так и их растворов в смеси изомеров тримера перфторпропилена (ФОЛ-63), снимали на приборе "Radiopan SE/X-2543". Выбор растворителя диктовался инертностью последнего по отношению к свободным радикалам.

Метод седиментации. Долю нерастворимого полимера оценивали по весу полимерной фракции, осаждаемой в поле центробежных сил preparative ультрацентрифуги (фирма "Beckman", модель L8-80) при скорости вращения 25000 об/мин, время осаждения 1.5 ч.

Метод обращенной газовой хроматографии. Метод ОГХ использовали для характеристики термодинамического качества растворителей. Параметрами оценки являлись значения весового коэффициента активности Ω_w , рассчитываемого нами для системы полимер–сорбат [6]. Методика измерения приведена в работе [7].

Метод индикатрисного светорассеяния. Этот метод применяли для измерения ММ полимеров и для оценки качества растворителя по отношению

к используемым полимерам. Измерения проводили на угловом нефелометре "ФИКА-50" в диапазоне углов 20° – 150° , при длине волны $\lambda = 546$ нм.

Метод динамического светорассеяния. Метод динамического светорассеяния позволяет измерять коэффициенты диффузии, а также гидродинамические размеры полимерных молекул и их ассоциатов в растворах [8, 9]. Гидродинамические размеры определяли с помощью анализатора размеров субмикронных частиц "Coulter N4" (фирма "Coultronics", Франция), работающего по принципу коррелометра. В приборах этого типа измеряется автокорреляционная функция возбуждаемого светом тока фотомножителя, рассеянного макромолекулами, находящимися в растворе. С целью получения распределения массовых долей молекулярных клубков по гидродинамическим размерам использовали метод обработки измеряемых автокорреляционных функций, описанный в работах [2–4].

Приготовление растворов. Используемый для приготовления растворов растворитель тщательно обеспыливали пропусканием через асбестовый фильтр (пористость 0.5 мкм). Чистоту контролировали по отсутствию опалесценции раствора в поляризованном свете. Навеску полимера помещали в колбу, добавляли небольшое количество растворителя и оставляли на 2 ч. После этого приливали растворитель до получения расчетной концентрации и перемешивали с помощью магнитной мешалки. При необходимости в перемешивающийся раствор добавляли расчетное количество "модификатора"-растворителя (см. ниже). Приготовленный таким образом раствор центрифуговали для удаления гель-фракции. Полученные растворы имели концентрацию порядка 0.1 мас. % и далее (по мере необходимости) разбавлялись.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор растворителя

При изучении связи молекулярной структуры растворов полимеров со свойствами пленок, полученных из этих полимеров, особое внимание должно быть уделено подбору растворителя, так как термодинамическое качество последнего является одним из основных факторов, определяющих свойства отливаемых пленок. Как показали наши исследования, особенности химической структуры ЭПФЭ резко ограничили круг низкомолекулярных веществ – потенциальных растворителей. Так, если фторэластомеры на основе винилиденфторида неограниченно набухают в полярных растворителях (например, в ацетоне) [10], то для ЭПФЭ степень набухания не превышает 15–20 мас. %. В табл. 1 в качестве примера представлены данные по набуханию ЭПФЭ-3 в неко-

торых агрессивных средах. Для сравнения там же приведены взятые из литературы данные по набуханию наиболее стойких в агрессивных средах сopolимеров винилиденфторида, гексафторпропилена и тетрафторэтилена – вайтонов А и В [11]. Наиболее подходящими растворителями для рассматриваемых полифторированных полимеров являются низкомолекулярные фторированные соединения. Лучшие из них – 1,1,2-трифторхлорэтан и гексафторбензол (ГФБ) использовали в настоящей работе. По данным метода седиментации, ГФБ растворял исследованные полимеры лучше, чем 1,1,2-трифторхлорэтан. Для объективной оценки термодинамического качества ГФБ как растворителя для ЭПФЭ нами был использован метод ОГХ. Рассчитанные значения Ω_w при 60°C для ЭПФЭ-1, ЭПФЭ-2 и ЭПФЭ-3 составили 3.05, 3.18 и 3.30 соответственно. Принято считать, что если значение Ω_w для системы полимер–низкомолекулярное вещество превышает 20, то данный полимер не растворяется в последнем. Обычно хорошие растворители имеют $\Omega_w < 10$ [6]. ГФБ, таким образом, является термодинамически хорошим растворителем для ЭПФЭ. Однако для дальнейшей работы в качестве стандартного растворителя был выбран 1,1,2-трифторхлорэтан. Это обусловлено тем, что он более доступен и поэтому представляет больший интерес для практической работы по изготовлению пленочных материалов.

Особенности растворения ЭПФЭ

В процессе обработки методики приготовления растворов было установлено изменение характера растворимости ЭПФЭ с увеличением продолжительности выдержки образца после синтеза. Так, образцы полимера, выдержаные после синтеза не более 16 ч, дают при растворении прозрачные растворы как в ГФБ, так и в 1,1,2-трифторхлорэтане. При этом количество нерастворенного остатка в растворах такого полимера не превышало 0.5%. Однако при увеличении продолжительности выдержки растворимость полимера в обоих растворителях ухудшалась, увеличивалась концентрация гель-фракции и появлялась опалесценция растворов (в 1,1,2-трифторхлорэтане содержание геля могло доходить до 6 мас. %).

Следует отметить, что в случае фторэластомеров достижение молекулярной растворимости полимеров не является тривиальной задачей. Так, истинные растворы промышленных фторэластомеров на основе винилиденфторида можно получить только для 30–60 мас. % полимера [12]. Остальная часть полимера представлена так называемой глобулярной фракцией, т.е. частицами микрогеля, образованными за счет химических и водородных связей. Для фторполимеров, часть

атомов в основной цепи которых замещена атомами других элементов (в частности, атомами водорода), образование геля может происходить как за счет химической сшивки молекул во время синтеза, так и вследствие образования узлов физической сетки, обусловленной сильным межмолекулярным взаимодействием типа Н...F.

Подобные механизмы гелеобразования вероятны и для ЭПФЭ. Кроме того, особенности синтеза ЭПФЭ позволяют предположить наличие в объеме полимеров долгоживущих радикалов. Последнее обстоятельство может оказаться одной из причин гелеобразования в растворах ЭПФЭ во времени. С целью проверки данного предположения образцы полимера непосредственно после синтеза были исследованы методом ЭПР. Спектры для сополимеров измеряли в течение четырех месяцев с интервалом в месяц. Однако сигнал, соответствующий неспаренному электрону, выявлен не был. Это позволило сделать вывод, что концентрация радикалов в образцах не превышает 10^{-5} гэкв/л – предела чувствительности прибора. В связи с малостью указанной величины процессы гелеобразования во время хранения полимера, обусловленные химической сшивкой, маловероятны и, следовательно, не являются причиной изменения растворимости.

Другой возможной причиной образования ассоциатов макромолекул могут служить специфические взаимодействия полимеров друг с другом и с растворителем. С целью проверки данного предположения нами были приготовлены растворы полимера как в стандартном растворителе (1,1,2-трифторметилхлорэтане), так и в растворителе, "модифицированном" добавками низкомолекулярных веществ, способными к сольватации по специальному механизму.

На первом этапе с помощью осаждения гель-фракции мы проверили влияние добавок полярных веществ на растворимость полимеров. Наши исследования показали, что "модификация" 1,1,2-трифторметилхлорэтана веществами, способными к полярному взаимодействию (кетоны, одноатомные спирты), приводит к уменьшению доли нерастворенного полимера. При этом было найдено, что оптимальной (по растворимости) является композиция 1,1,2-трифторметилхлорэтана с 1 мас. % ацетона (количество нерастворенного остатка составляло 0.5%). Увеличение концентрации ацетона или использование добавок других "модификаторов" приводило к ухудшению растворимости полимера.

Для получения более подробных представлений о структуре изучаемых растворов ЭПФЭ мы исследовали их методом динамического светорассеяния. Существенное преимущество данного метода по сравнению с другими методами исследо-

Таблица 1. Степень набухания ЭПФЭ-3, Вайтон А и Вайтон В в органических растворителях (7 суток)

Растворитель	Степень набухания, мас. %		
	ЭПФЭ-3*	Вайтон А**	Вайтон В**
Ацетон	15	200	175
Этилацетат	17	230	250
Ацетонитрил	15		
ТГФ	35	200	190

* При температуре кипения растворителя.

** При 20°C.

вания структуры полимеров состоит в том, что процесс подготовки образцов и сами измерения не оказывают никакого воздействия на образец. Это позволяет получать достоверные характеристики полимеров в любых растворителях и изучать процессы, связанные с межмолекулярными взаимодействиями полимеров в растворах. Особенна важна такая возможность при исследовании растворов макромолекул, линейная цепь которых содержит короткие (шесть–девять атомов) термодинамически несовместимые участки.

Примерами такого рода полимеров могут служить молекулы натурального каучука, а также рассматриваемые в данной работе ЭПФЭ. Термодинамическая несовместимость сомономеров обуславливает практическую невозможность подбора для них термодинамически хорошего растворителя. Как было показано нами ранее [5], в растворах макромолекул НК при любой концентрации существует так называемый микрогель. Образование последнего связано с возникновением термодинамических ассоциатов даже при минимальной концентрации макромолекул, причем число ассоциатов увеличивается с повышением концентрации макромолекул. В связи с этим измерения гидродинамических размеров молекулярных клубков НК и подобных сополимеров приходится проводить на фоне ассоциатов макромолекул, что вполне допустимо при использовании метода динамического светорассеяния.

Полученное методом динамического светорассеяния распределение массовых долей структурных единиц полимера ЭПФЭ в растворе 1,1,2-трифторметилхлорэтана показано на рис. 1. На рисунке представлены три кривые, полученные при концентрациях полимера, равных 0.07, 0.5 и 0.15 мас. %. Все кривые имеют бимодальное распределение с компонентами, сильно разнесенными по шкале размеров. Фракция мелких размеров имеет максимум в области 30 нм. Эту фракцию мы отождествляем с клубками индивидуальных полимерных молекул. Фракция крупных размеров, представляющая собой ассоциаты макромолекул, имеет

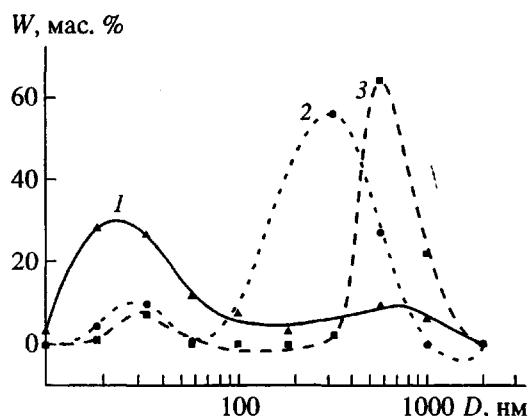


Рис. 1. Распределение массовых долей структурных единиц ЭПФЭ-1 по размерам в растворе 1,1,2-трифторхлорэтана при $c = 0.07$ (1), 0.15 (2) и 0.5 мас. % (3).

максимум в области микронных размеров. Среднее значение размеров в такой фракции равняется примерно 0.55 мкм. Характеристики полимерных фракций приведены в табл. 2. Видно, что уменьшение концентрации полимера в растворе вызывает уменьшение числа ассоциированных полимерных клубков и увеличение доли неассоциированных молекул. Кроме того, данные рис. 1 и табл. 2 свидетельствуют о том, что гидродинамические размеры молекулярных клубков и ассоциатов при изменении концентрации полимера в растворе практически не меняются.

Все эти факты можно объяснить, учитывая строение исследуемых сополимеров. ЭПФЭ в своем составе содержит последовательности метиленовых групп, чередующиеся с фторуглеродными последовательностями. При сolvатации таких молекул фторхлоруглеродным растворителем (1,1,2-трифторхлорэтан) термодинамически более выгодными для них являются конформации, обеспечивающие наименьший контакт метиленовых групп с растворителем. В случае отдель-

Таблица 2. Характеристика фракций ЭПФЭ-1 в растворе 1,1,2-трифторхлорэтана

Концентрация полимера в растворе, мас. %	Sредний диаметр фракции, нм	Массовая доля, %	Sредний диаметр фракции, нм	Массовая доля, %
	фракция мелких размеров		фракция крупных размеров	
0.5	30	9	600	91
0.15	28	16	450	84
0.07	29	78	580	22

ной макромолекулы такая конформация обеспечивается переходом углеводородных групп в объем клубка, а для нескольких макромолекул — определенной организацией макромолекул, иными словами — образованием ассоциатов.

Ассоциаты представляют собой клубки, включающие большое число макромолекул, взаимная ориентация которых обеспечивается образованием углеводородных кластеров, т.е. областей ближнего порядка, в которые каждая макромолекула входит частью своих углеводородных последовательностей. Ассоциат термодинамически тем стабильнее, чем полнее он обеспечивает разделение углеводородных и фторированных последовательностей и чем больше он способствует минимизации контактов молекул фторхлоруглеродного растворителя с углеводородными группами. Естественно предположить, что наиболее стабильные ассоциаты можно ожидать для макромолекул с максимальной длиной цепи, содержащих в линейной цепи наиболее длинные углеводородные последовательности. В случае ЭПФЭ образование ассоциатов способствует показанная методом ЯМР вероятность образования и более протяженных, чем одно этиленовое звено, последовательностей метиленовых звеньев в линейной цепи.

Кривые рис. 1 свидетельствуют о склонности макромолекул сополимера ЭПФЭ к ассоциации. При этом если в растворах с концентрацией 0.5 мас. % ~90% полимерных молекул (по массе) находится в составе ассоциатов, то при концентрации 0.07 мас. % уже только 22% находится в ассоциированном состоянии.

1,1,2-Трифторхлорэтан не является термодинамически хорошим растворителем для ЭПФЭ. На это указывает как появление ассоциатов, так и измерения индикаторы света, рассеянного исследуемыми растворами сополимеров. Анализ индикаторы светорассеяния также подтверждает, что в исследуемом растворе присутствуют ассоциаты макромолекул, которые, вероятно, имеют глобулярную структуру, поэтому правомерно вычисление M_w и среднего радиуса инерции из графиков, представленных на рис. 2. Здесь же показана зависимость величины $\sqrt{Kc/r}$ от $\sin^2(\theta/2)$ для различных концентраций полимера, а на рис. 3 — связь величины Kc/R_{90} с концентрацией сополимера. Как видно из рис. 3, тангенс угла наклона приведенной прямой практически равен нулю и, следовательно, второй вироальный коэффициент, который вычисляется из этой зависимости, тоже равен нулю. На основании этого можно сделать вывод, что для ЭПФЭ 1,1,2-трифторхлорэтен при температуре 25°C по термодинамическому качеству является θ -растворителем.

Из данных рис. 2 было получено значение среднего радиуса инерции полимерных клубков, R_g , которое оказалось равным 150 нм, и значение M_w , величина которой для данного образца составляла 55×10^6 . Это значение M_w использовали при обработке данных, получаемых в спектрометре динамического светорассеяния. Используя разработанную методику [2–4], мы рассчитали ММР для ЭПФЭ-1. Полученная при этом кривая ММР приведена на рис. 4 (вертикальные линии показывают положение средневесового значения ММ сополимера M_{ws} , вычисленного по всему распределению и отдельно по низкомолекулярной части распределения M_{wp}). Параметры ЭПФЭ-1, полученные как с помощью индикатрисного, так и с помощью динамического светорассеяния, приведены ниже.

Средний радиус инерции макромолекул $R_g = 150$ нм (метод индикаторного светорассеяния)

Средневесовое значение молекулярной $M_w = 55 \times 10^6$ массы для всего распределения (метод индикаторного светорассеяния)

Средний гидродинамический радиус для $R_{rs} = 160$ нм всего распределения (метод динамического светорассеяния)

Средний гидродинамический радиус для $R_{rp} = 15$ нм неассоциированных молекул (метод динамического светорассеяния)

Средневесовое значение молекулярной $M_{ws} = 47 \times 10^6$ массы для всего распределения

Средневесовое значение молекулярной $M_{wp} = 0.3 \times 10^6$ массы для неассоциированных молекул

Видно, что размеры клубков, полученные методами индикатрисного R_g и динамического R_{rs} светорассеяния близки.

Здесь следует отметить, что средневесовые значения ММ сополимера, полученные и в методе индикатрисного (M_w) и в методе динамического (M_{ws}) светорассеяния, представляют собой результаты усреднения по массе как индивидуальных молекул, так и их ассоциатов, присутствующих в растворе сополимера. Поэтому средние значения ММ несут в себе информацию не только о ММР сополимера, но и о степени ассоциации сополимеров, т.е. зависят от качества растворителя, в котором находится сополимер.

Исследование влияния концентрации на склонность макромолекул ЭПФЭ к ассоциации в 1,1,2-трифторхлорэтане, проведенные методом динамического светорассеяния, показали, что даже при низкой концентрации сополимеров в растворе сохраняется заметная концентрация ассоциатов сополимера. Однако, используя метод динамического светорассеяния, можно получить значение ММ неассоциированного сополимера даже в присутствии ассоциатов. Так, проведен-

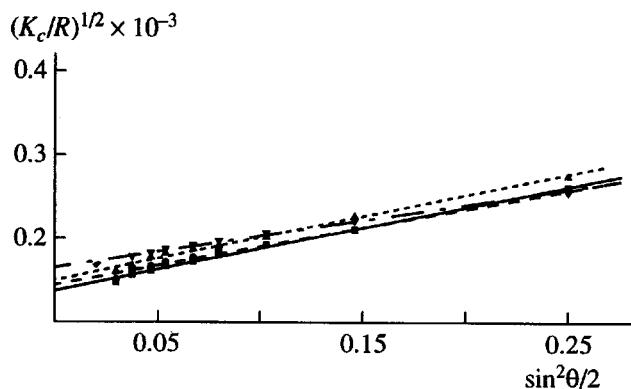


Рис. 2. Зависимость $(K_c/R)^{1/2}$ от $\sin^2 \theta/2$ растворов ЭПФЭ-1 в 1,1,2-трихлорэтане при $c = 0.10$ (1), 0.14 (2), 0.07 (3) и 0.18 мас. % (4).

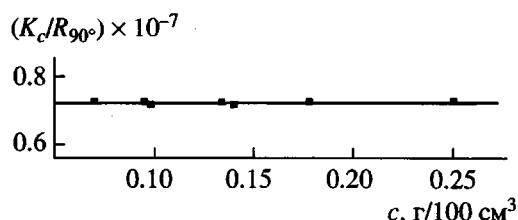


Рис. 3. Зависимость светорассеяния сополимера ЭПФЭ в растворе 1,1,2-трифторхлорэтана при 25°C от концентрации.

ные нами измерения позволили рассчитать средневесовое значение молекулярной массы ЭПФЭ-1, которое оказалось равным 3×10^5 .

Чтобы понять природу сил, за счет которых происходит ассоциация ЭПФЭ, нами были выполнены измерения дисперсного состава этого полимера в 1,1,2-трифторхлорэтане, "модифицированном" добавками различных низкомолекулярных веществ. В качестве "модифицирующих" добавок использовали ацетон, гексафторметан, нитрометан и бензол. Термодинамическое качество выбранных добавок как растворителей ЭПФЭ было оценено методом ОГХ. Было установлено, что бензол, ацетон и нитрометан не являются растворителями для ЭПФЭ (значения $\Omega_w \geq 20$). ГФБ является хорошим растворителем (значения $\Omega_w < 4$). С другой стороны, бензол, ацетон и нитрометан имеют склонность к донорно-акцепторному взаимодействию с углеводородными макроцепями. В связи с этим можно ожидать, что введение небольших добавок "модификаторов" может привести к улучшению растворимости молекул ЭПФ в основном растворителе (1,1,2-трифторхлорэтане).

На рис. 5 показано изменение дисперсного состава молекул ЭПФЭ при введении в раствор различного количества ацетона. Как видно, общий

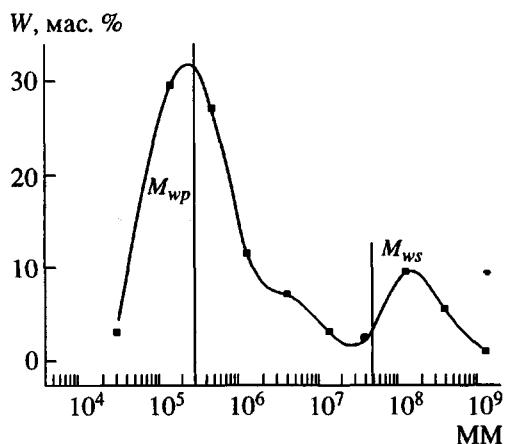


Рис. 4. Распределение массовых долей структурных единиц ЭПФЭ-1 в растворе 1,1,2-трифторхлорэтана по молекулярным массам. M_{wp} – средневесовое значение молекулярной массы для неассоциированных молекул. M_{ws} – средневесовое значение молекулярной массы для всего распределения.

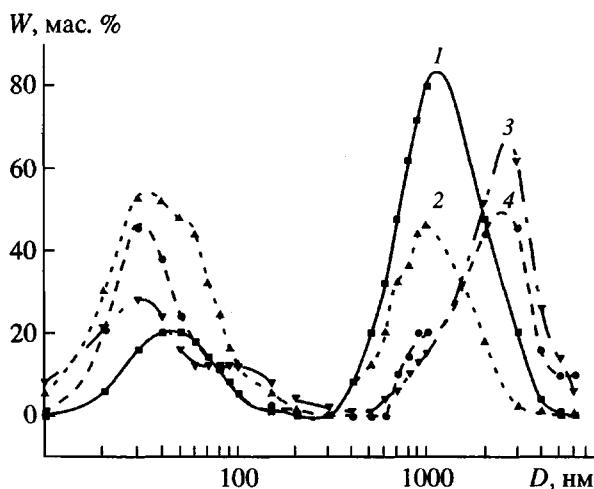


Рис. 5. Распределение массовых долей структурных единиц ЭПФЭ-1 по размерам в растворе 1,1,2-трифторхлорэтана с различным содержанием добавки ацетона: 1 – 1,1,2-трифторхлорэтан + 5 мас. % ацетона, 2 – 1,1,2-трифторхлорэтан + 1 мас. % ацетона, 3 – 1,1,2-трифторхлорэтан, 4 – 1,1,2-трифторхлорэтан + 0.25 мас. % ацетона.

характер распределения частиц ЭПФЭ в растворе остался неизменным. Однако среднее значение размеров ассоциатов в крупнодисперсной фракции, равное 2 мкм для чистого растворителя, уменьшается при введении в раствор небольших добавок ацетона. Характеристики полимерных фракций приведены в табл. 3. Из таблицы следует, что при введении добавок ацетона кроме

уменьшения размеров ассоциатов происходит небольшое увеличение гидродинамических размеров неассоциированных клубков (от 40 до 49 нм) и увеличение доли указанной фракции по сравнению с долей ассоциатов. Это, по-видимому, связано с тем, что молекулы ацетона сольватируют углеводородные звенья, улучшая растворимость ЭПФЭ в целом. Кроме того, в такой ситуации часть молекул из ассоциата переходит в раствор. Средний размер ассоциатов уменьшается при этом в ~2 раза для концентрации ацетона, равной 1 мас. %. Кроме уменьшения размеров ассоциатов в модифицированном растворителе растет процент неассоциированных молекул.

Размер клубков неассоциированного полимера изменяется и при введении в раствор других модификаторов. Эти изменения показаны на рис. 6. Видно, что в случае растворителя, "модифицированного" ацетоном или бензолом, средний размер клубков немного увеличивается по сравнению с исходным растворителем. В случае нитрометана средний размер клубков, наоборот, уменьшается. Кривая распределения клубков по размерам для растворителя, модифицированного гексафторбензолом, смещается в сторону больших размеров значительно сильнее, чем для бензола и ацетона. Такой характер изменения кривой распределения клубков связан со значительным улучшением термодинамического качества растворителя, что подтверждается и термодинамической характеристикой гексафторбензола как растворителя, полученной нами ранее методом ОГХ.

Рассматривая природу сил сольватации макромолекул ЭПФЭ под действием ГФБ, прежде всего отметим его склонность к реакциям электрофильного присоединения, что обусловлено значительно повышенной по сравнению с бензолом плотностью электронов π -системы [13]. С другой стороны, ГФБ, как и другие перфторароматические соединения, активен к действию нуклеофильных групп. Таким образом, ГФБ способен к сольватации как метиленовых групп с частично положительным зарядом на атоме водорода, так и перфторметиленовых групп линейной цепи. Совокупность этих двух симбатно протекающих процессов и обеспечивает повышенное термодинамическое сродство гексафторбензола к фторполимерам.

На основе сопоставления полученных данных характер влияния "модифицирующих" добавок на особенности распределения макромолекулярных клубков и их ассоциатов по размерам может быть объяснен следующим образом. Сильная термодинамическая несовместимость углеводородных и перфторированных последовательностей приводит к тому, что в растворах фторированных растворителей наиболее вероятной конформацией оказывается та конформация сополимера,

Таблица 3. Влияние состава растворителя на характеристики полимерных фракций

Концентрация ацетона, мас. %	Доля неассоциированного полимера	Средний диаметр фракции мелких размеров, нм	Средний диаметр фракции крупных размеров, нм
0	0.31	40.4	1950
0.25	0.48	40	1780
1.0	0.55	42.7	940
5.0	0.20	49.4	1120

при которой метиленовые последовательности линейной цепи в максимально возможной степени погружены в глубь клубка. При этом увеличивается вероятность образования внутримолекулярных водородных связей. Появление в составе растворителя молекул, имеющих склонность к электрофильному замещению (бензола или ацетона), приводит к конкурентному замещению части связей водород метиленовой группы–фтор на водород–молекула добавки. Можно предположить, что чем меньше размер клубка, тем большая доля метиленовых групп доступна для сольватации молекулами добавки. Следствием нарушения внутримолекулярной ассоциации является для макромолекул увеличение размеров клубка, причем, чем меньше исходный диаметр клубка, тем выше его относительное увеличение. В случае ассоциатов улучшение растворимости макро-

молекул способствует их переходу в раствор и соответственно распаду ассоциатов.

Использование термодинамически более хорошего растворителя – гексафторбензола (а это означает лучшую сольватацию цепей полимера) приводит к разбуханию клубков, однако не может полностью нарушить их внутреннюю ассоциацию. Соответственно не удается полностью избавиться и от ассоциатов.

В отличие от ацетона и бензола молекулы нитрометана являются типичными акцепторами. Они предпочтительно сольватируют перфторметиленовые группы, вытесняя молекулы 1,1,2-трифторхлорэтана. Это ухудшает сольватацию молекулярных цепей фторированным растворителем и вызывает уменьшение размеров клубков.

Как следует из измерений, выполненных методом динамического светорассеяния, макромолекулы ЭПФЭ имеют сильную склонность к образованию ассоциатов. "Модификация" растворителя добавками низкомолекулярных веществ, способными к специальному взаимодействию, значительно повышает молекулярную дисперсность растворов, однако не позволяет полностью избавиться от склонности молекул ЭПФЭ к ассоциации. Тем не менее распределение структурных единиц ЭПФЭ в "модифицированном" растворителе значительно более однородно, что дает возможность надеяться на улучшение физико-механических свойств получаемых из них пленочных материалов.

Авторы благодарны Ученому Совету ГП НИИСК им. С.В. Лебедева за решение о финансовой поддержке данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

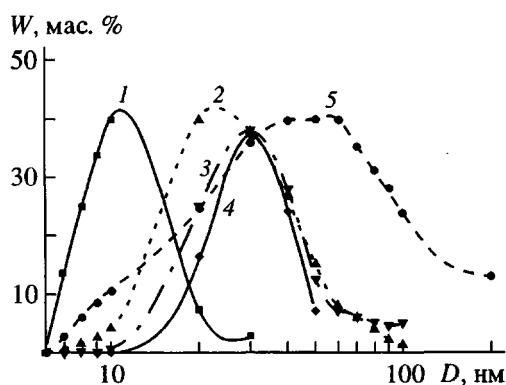


Рис. 6. Распределение массовых долей полимерных клубков ЭПФЭ-1 по размерам в растворе 1,1,2-трифторхлорэтана с различными добавками модификатора: 1 – 1,1,2-трифторхлорэтан + 1 мас. % нитрометана, 2 – 1,1,2-трифторхлорэтан + 1 мас. % бензола, 3 – 1,1,2-трифторхлорэтан + 1 мас. % ацетона, 4 – 1,1,2-трифторхлорэтан + 1 мас. % гексафторбензола.

1. Мулин Ю.А., Паншин Ю.А., Бучеркова М.А., Язиша Н.Е. Защитные покрытия и футеровки на основе термопластов. Л.: Химия, 1984. С. 176.
2. Брагинская Т.Г., Клюбин В.В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 6. С. 1222.
3. Клюбин В.В. // Тез. докл. 3-й Республ. конф. "НЕФТЕХИМИЯ-94". Нижнекамск, 1994.
4. Клюбин В.В. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 4. С. 670.
5. Возняковский А.П., Дмитриева И.П., Клюбин В.В., Туманова С.А. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1751.
6. Несторов А.Е. Обращенная газовая хроматография полимеров. Киев: Наукова думка, 1988. С. 184.
7. Возняковский А.П., Генкин А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2319.
8. Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов / Под ред. Калинина Г., Пайка Э. М.: Мир, 1978. С. 584.
9. Berne B.J., Pecora R. Dynamic Light Scattering. New York: Wiley, 1976. Р. 376.

10. Новицкая С.П., Нудельман З.Н., Донцов А.А. Фотоэластомеры. М.: Химия, 1988.
11. Friberg G. // Mat. Plastice ed elasomeri. 1979. № 2. P. 102.
12. Донцов А.А. Процессы структурирования эластомеров. М.: Химия, 1978. С. 218.
13. Шеппард У., Шартс К. Органическая химия фтора. М.: Мир, 1972.

Supramolecular Organization of Polyfluorinated Copolymers in Solutions

L. V. Agibalova, A. P. Voznyakovskii, V. V. Klyubin, and S. Yu. Lebedev

*Research Institute of Synthetic Rubber,
Gapsal'skaya ul. 1, St. Petersburg, 198035 Russia*

Abstract—Dissolution of the copolymers of ethylene with perfluorinated vinyl ethers was studied by dynamic light scattering. Different mechanisms are advanced to explain a variation in the solubility of the copolymers with time. It was found that the associates of the copolymer macromolecules occur in solutions even at the minimum concentrations of the copolymers. This is associated with the thermodynamic incompatibility of hydrocarbon and perfluorinated parts of the copolymer chains. The nature of intermolecular interactions involved in the formation of associates is discussed, and the ways of destructing associates are suggested.