

Выводы

1. Конденсацией хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола с хиноном, гидрохиноном, *n*-диметоксибензолом, пирогаллом, пирокатехином, резорцином, антрахиноном и диалкиловыми эфирами гидрохинона получены различные окислительно-восстановительные полимеры.
2. Исследована структура полученных окислительно-восстановительных полимеров методами набухания, ИК-спектроскопии и химического анализа. Рассчитаны средний молекулярный вес участка цепи, заключенного между соседними узлами пространственной сетки сополимера и плотность поперечных связей. В основу расчета положено уравнение Флори.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
8 V 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Н. Ласкорин, П. Р. Ионисиани, Г. Н. Никульская, К. О. Перелыгина, Н. Л. Алексеева, Сб. Ионообменные сорбенты в промышленности, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 21.
2. С. Р. Рафиков, Г. Н. Челнокова, Г. М. Джилкибаева, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1167.
3. Е. Е. Ергожин, Ф. Т. Шостак, Успехи химии, 34, 2220, 1965.
4. Г. Дж. Кассиди, К. А. Кун, Окислительно-восстановительные полимеры (редокс-полимеры), изд-во «Химия», 1967.
5. Е. Е. Ергожин, С. Р. Рафиков, Ф. Т. Шостак, Изв. АН КазССР, серия химич., 1965, вып. 4, 82.
6. Р. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N.Y., 1953.
7. И. В. Журавлева, В. В. Родз, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 7, 1981, 1965.
8. А. Б. Пашков, М. И. Иткина, С. М. Симанчук. Труды Всесоюзного совещания по хроматографии, Изд-во АН СССР, 1960, стр. 56.

УДК 678.01:53

О СОВМЕСТИМОСТИ ИЗОМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

М. П. Зверев, Р. А. Бычков, А. А. Конкин

Натта с сотр. [1] установили, что смеси двух кристаллических полимеров (поливинилфторида и поливинилиденфторида), приготовленные через общий растворитель, независимо от соотношения имеют только одну температуру плавления, которая отличается от температур плавления смешиваемых компонентов. Это позволило авторам сделать вывод, что исследуемые полимеры, имеющие одинаковые размеры элементарной ячейки и тип кристалла, а также близкий ионный радиус атомов, входящих в состав макромолекул, являются изоморфными. Явление изоморфизма связано с молекулярной совместимостью смешиваемых компонентов. Однако совмещение двух полимеров на молекулярном уровне может быть затруднено, так как даже в разбавленных растворах гомополимеров образуются достаточно устойчивые ассоциаты [2].

С целью изучения совместимости нами было исследовано несколько систем кристаллических фторсодержащих полимеров *, имеющих близкие

* Выражаем благодарность Е. В. Волковой за любезно предоставленные образцы полимеров.

кристаллографические характеристики [1, 3], а именно: смесь сополимера тетрафторэтилена с винилиденфторидом (СТВФ) с поливинилфторидом (ПВФ-1), смесь СТВФ с поливинилиденфторидом (ПВФ-2), а также смесь поливинилфторида с поливинилиденфторидом.

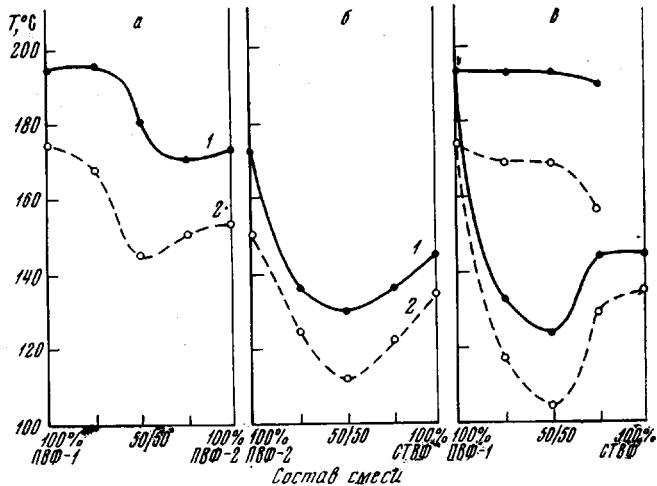


Рис. 1. Изменение температуры плавления и кристаллизации смесей полимеров в зависимости от состава для систем: ПВФ-1 с ПВФ-2 (а); ПВФ-2 с СТВФ (б); ПВФ-1 с СТВФ (в):
1 — температуры плавления, 2 — температуры начала кристаллизации

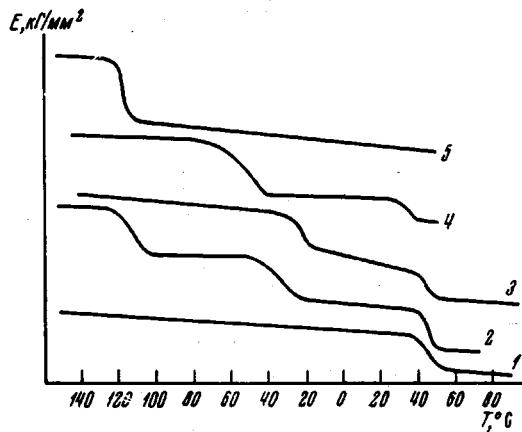


Рис. 2. Изменение модуля упругости смесей ПВФ-1 с ПВФ-2 в зависимости от температуры

1 — ПВФ-1; 2 — 75% ПВФ-1 — 25% ЖВФ-2; 3 — 50% ПВФ-1 — 50% ПВФ-2; 4 — 25% ПВФ-1 — 75% ПВФ-2; 5 — ПВФ-2

О совместности смесей полимеров судили по температурам стеклования, которые определяли по изменению модуля упругости от температуры на динамометре типа Поляни [4]. Ввиду того, что системы СТВФ — ПВФ-1 и СТВФ — ПВФ-2 не описаны в литературе, нами были определены их температуры плавления и кристаллизации в широком диапазоне концентраций, которые дают представление об изоморфизме смешиваемых полимеров, как это показано в работе [1]. Для определения температур плавления и кристаллизации использовали автоматический прибор, измеряющий деполяризацию света исследуемыми образцами в зависимости от температуры [5]; скорость изменения температуры составляла 1 град/мин. Образцы смесей полимеров готовили из 1%-ных растворов в диметилформамиде с последующим испарением растворителя.

Из рис. 1, а — в видно, что для исследуемых систем при всех соотношениях имеются области плавления и кристаллизации, температуры которых отличаются от соответствующих температур плавления исходных полимеров. По аналогии с результатами работы [1] полученные нами данные указывают, что смеси ПВФ-1 — ПВФ-2 и СТВФ — ПВФ-2 являются изоморфными в отличие от системы СТВФ — ПВФ-1, где обнаруживается также температура плавления и кристаллизации поливинилфторида.

Однако все указанные аморфные системы имеют три температуры стеклования, принадлежащие смешиваемым полимерам и их молекулярносомещенным смесям (рис. 2, 3, 4).

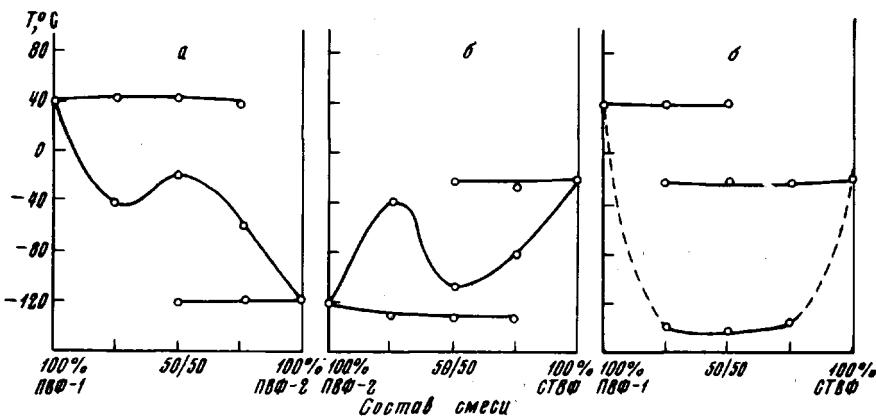


Рис. 3. Изменение температуры стеклования смесей полимеров в зависимости от состава для систем: ПВФ-1 с ПВФ-2 (а), ПВФ-2 с СТВФ (б), ПВФ-1 с СТВФ (в)

Таким образом, наблюдаемые в этих случаях три температуры стеклования (T_c) свидетельствуют о том, что ни одна из исследованных систем не совмещается полностью на молекулярном уровне, при этом каждый из смешиваемых полимеров образует первичные структурные элементы, которые сохраняют свойства, присущие данному полимеру. Наряду с этим, образуются также структуры из молекулярносомещенных двух полимеров, на что указывает наличие соответствующей T_c , отличающейся от T_c смешиваемых полимеров.

Из экспериментальных данных об изменении температур плавления и кристаллизации смесей фторсодержащих полимеров можно предположить, что общие полимерные кристаллиты образуются как из структур молекулярносомещенных полимеров, так и исходных полимеров вследствие близких значений их кристаллографических характеристик (1). Подтверждением участия структурных элементов смешиваемых полимеров в образовании общего кристаллита может служить тот факт, что температуры плавления и кристаллизации изменяются в зависимости от состава смеси.

Следует отметить, что для исследованных систем полимеров, кроме системы СТВФ — ПВФ-1, не наблюдается проявления температур плавления исходных полимеров. Система СТВФ — ПВФ-1 показывает две температуры плавления и кристаллизации, одна из которых характерна для поливинилфторида.

Вероятно, структурные элементы этого полимера в данной системе достигают размеров, при которых появляется возможность образования собственного кристаллита. Это может быть обусловлено полярностью молекул поливинилфторида. Однако на данном этапе работы не представляется возможным высказать предположение о степени влияния полярности смеси.

ваемых полимеров на процесс образования вторичных надмолекулярных структур, так как поливинилфторид в смеси с поливинилиденфторидом раздельно не кристаллизуется.

Выводы

1. Изучены термомеханические свойства (температуры плавления, кристаллизации и стеклования) смесей фторсодержащих полимеров в широком диапазоне концентраций. Показано, что системы поливинилфторид — поливинилиденфторид и система поливинилиденфторид — сополимер тетрафторэтилена с винилиденфторидом имеют температуры плавления и кристаллизации, отличающиеся от соответствующих температур смешиваемых полимеров, что, по-видимому, связано с изоморфизмом этих полимеров. Установлено, что изоморфные смеси полимеров имеют три температуры стеклования, что указывает на ограниченную молекулярную совместимость полимеров.

2. Высказано предположение, что образование изоморфного полимерного кристаллита осуществляется как структурными элементами молекулносовмещенных полимеров, так и структурными элементами смешиваемых полимеров.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
12 V 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, G. Allegra, J. W. Bassi, D. Sianesi, D. Caporicio, E. Torti. *J. Polymer Sci.*, **A3**, 4263, 1965.
2. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Коллоидн. ж., **19**, 133, 1957.
3. С. С. Лещенко, В. Л. Карпов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **1**, 1538, 1959; I. B. Lando, H. G. Olf, A. Paterlin, *J. Polymer Sci.*, **A4**, 941, 1966.
4. Ю. С. Лазуркин, Р. Л. Фогельсон, Ж. техн. физики, **21**, 267, 1951.
5. I. H. Magill, *Nature*, **187**, 770, 1960; I. H. Magill, *Polymer*, **3**, 35, 1962.

УДК 678.01:54

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ

Л. М. Полухина, Н. К. Барамбайм

Виброреспергирование жестких полимеров ниже T_c , как известно [1], сопровождается ростом удельной поверхности $S_{уд}$ и понижением молекулярного веса (M), причем механодеструкция протекает преимущественно по плоскостям раскола частиц, что подтверждается наличием функциональной связи между ростом удельной поверхности и степенью деструкции полимера ($M = f(S_{уд})$ [2]).

Развитие плоскостей раскола начинается с дефектов, имеющихся в исходном полимере или возникающих при ударных воздействиях. По некоторым данным [3, 4], силовое поле в окрестности трещины носит плоский характер, в связи с этим скорость роста трещин пропорциональна скорости распространения продольных звуковых волн в полимере $C_e = (E' / \rho)^{1/2}$. Можно предположить, что при данной интенсивности ударных механических воздействий на полимер, скорость роста удельной поверхности, а, следовательно, и скорость механодеструкции будет функцией упругих свойств полимера.