

лаксационные характеристики — модуль скорости ( $m^*$ ) и коэффициент начальной вязкости ( $\lg \eta_0^*$ ).

Полученные данные (рис. 3, б) свидетельствуют, что эти характеристики в достаточной степени отражают изменение структуры, обусловленное типом модификатора.

Наиболее резкое изменение релаксационных характеристик наблюдается по мере приближения к завершенности структурирования. Скорость изменения этих показателей определяется типом модификатора.

### Выводы

Показано, что при  $20^\circ$  структурные превращения в полиэпоксидах не завершаются даже за 360 суток. При нагревании эти процессы продолжаются в течение достаточно длительного времени (40—60 час. при  $120^\circ$ ). Наиболее чувствительными к структурным превращениям на конечных этапах являются набухание пленок и релаксационные характеристики.

Центральный научно-исследовательский  
институт строительных конструкций  
им. В. А. Кучеренко  
Институт химической физики АН СССР  
Институт пластических масс

Поступила в редакцию  
29 VIII 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Акутич, Высокомолек. соед., А11, 675, 1969.
2. Л. А. Сухарева, В. А. Воронков, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., А11, 407, 1969.
3. А. Л. Рабинович, Высокомолек. соед., 1, 998, 1959; А. Д. Бернацкий, А. Л. Рабинович, Высокомолек. соед., 6, 1060, 1964.
4. И. М. Гурман, Г. И. Залкинд, Пласт. массы, 1966, № 8, 69.
5. В. Бакиев, А. Д. Бернацкий, А. Л. Рабинович, А. С. Фрейдлин, И. М. Гурман, Высокомолек. соед., А11, 1336, 1969.

---

УДК 541.6:539.199

## О ВЛИЯНИИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА КОНФОРМАЦИЮ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

Л. И. Тарутина

Известно, что макромолекулы поливинилиденфторида (ПВФ) могут принимать  $\alpha$ - или  $\beta$ -конформацию. Исследование структуры ПВФ в настоящее время посвящено много работ. Установлено, что существование  $\alpha$ - и  $\beta$ -конформаций молекул ПВФ зависит от температурной обработки полимера, метода полимеризации, ориентации пленки [1—10].

Различия между  $\alpha$ - и  $\beta$ -конформациями молекул ПВФ хорошо проявляются в ИК-спектрах поглощения\*. В данной работе при помощи ИК-спектров показано влияние растворителей на конформацию цепей ПВФ. Для исследования были использованы образцы ПВФ, полученные различными методами полимеризации и имеющие заведомо разную конформацию молекул. В качестве растворителей были использованы диметилформамид, ацетон, циклогексанон, диоксан, тетрагидрофуран, амилацетат\*\*.

\*  $\alpha$  и  $\beta$  в соответствии с [3, 4, 8] обозначены две формы молекул ПВФ, имеющих существенно различные спектры; другие авторы называют формы молекул, соответствующие этим спектрам,  $\beta$  и  $\alpha$  [10, 11] или I и II [6].

\*\* Растворение полимера проводили при нагревании до  $40$ — $50^\circ$ , в циклогексаноне — при  $140^\circ$ . В тетрагидрофуране полимер растворился неполностью, пленки были получены из растворимой части.

Полимер исследовали в виде тонких пленок 5—8 мк, отлитых из раствора на пластинках из хлористого натрия, а также в виде раствора. Для получения спектров использован спектрометр ИК-800. На рис. 1 представлены спектры поглощения пленок ПВФ и для сравнения спектры исходного полимерного порошка, спрессованного с КВг. Полосы поглощения 975, 875, 855, 795, 765 см<sup>-1</sup> относятся к колебаниям  $\beta$ -конформации молекул ПВФ; полосы 880 и 840 см<sup>-1</sup> — к колебаниям конформации  $\alpha$ . Видно, что после растворения в диоксане полимер  $\alpha$ -конформации (рис. 1, б) переходит

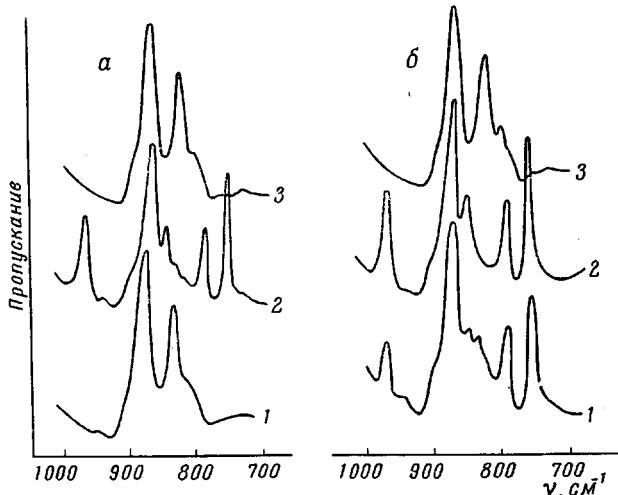


Рис. 1. ИК-спектры поглощения ПВФ. Исходная  $\alpha$ -(а) и  $\beta$ -(б) конформации макромолекул ПВФ:  
1 — порошок с КВг; 2 — пленка из раствора в диоксане и  
3 — в диметилформамиде

в  $\beta$ -конформацию, однако после растворения в диметилформамиде  $\alpha$ -конформация молекул остается без изменения. С другой стороны,  $\beta$ -конформация молекул остается неизменной в диоксане (рис. 1, б) и переходит в  $\alpha$ -конформацию после растворения в диметилформамиде.

На рис. 2 представлены спектры поглощения растворов исследованных полимеров в диметилформамиде и диоксане. Исключив поглощение растворителя, нетрудно убедиться, что независимо от исходной конформации молекул ПВФ в растворе диметилформамида (рис. 2, а) принимает  $\alpha$ -конформацию, а в растворе диоксана —  $\beta$ -конформацию (рис. 2, б). Влияние на конформацию молекул ПВФ оказывают и другие исследованные растворители. Изменения конформации молекул ПВФ в зависимости от растворителя представлены ниже.

Растворитель	диметилформамид	диоксан	тетрагидрофуран	акетон	циклогексанон	амил-ацетат	акетон—амилацетат (3:1)
Исходная конформация макромолекул ПВФ:							
	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\beta$

Видно, что в диоксане, тетрагидрофуране, циклогексаноне, амилацетате реализуется  $\beta$ -конформация молекул, в диметилформамиде —  $\alpha$ -конформация. Ацетон оставляет без изменения исходную конформацию макромолекул \*.

\* Однако смесь ацетона с амилацетатом (3 : 1) переводит  $\beta$ -конформацию молекул в  $\alpha$ .

Таким образом, ИК-спектры позволили установить, что конформация молекул ПВФ зависит от межмолекулярных взаимодействий в растворе. Форму молекул ПВФ в растворителе и в пленках, полученных из раствора, определяет растворитель. Указанные изменения структуры молекул

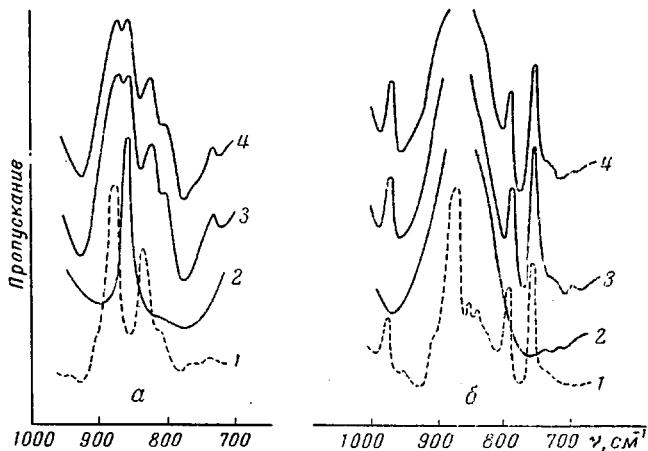


Рис. 2. ИК-спектры поглощения исходных порошков и растворов ПВФ (толщина слоя 170 мк, концентрация 3 вес. %):  
а: 1 — порошок  $\alpha$ -ПВФ с КВг; 2 — диметилформамид; 3 — раствор  $\alpha$ -и 4 —  $\beta$ -ПВФ в диметилформамиде;  
б: 1 — порошок  $\beta$ -ПВФ с КВг; 2 — диоксан; 3 — раствор  $\alpha$ - и 4 —  $\beta$ -ПВФ в диоксане

наблюдаются также для сополимеров винилиденфторида с малым содержанием второго компонента.

Автор благодарен С. Г. Малкевич за предоставление образцов полимеров, Н. А. Запеваловой за помощь в эксперименте.

### Выводы

Показано, что конформация макромолекул поливинилиденфторида зависит от растворителя. Под влиянием диметилформамида молекулы поливинилиденфторида принимают  $\alpha$ -конформацию, под влиянием диоксана, тетрагидрофурана, циклогексанона, амилацетата —  $\beta$ -конформацию. Ацетон сохраняет исходную конформацию молекул.

Научно-исследовательский институт  
полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию  
29 VIII 1969

### ЛИТЕРАТУРА

- Ю. Д. Кондратов, Труды Института прикладной химии, Госхимиздат, вып. 48, 1960.
- Е. Л. Гальперин, Ю. В. Стrogалин, М. П. Мленик, Высокомолек. соед., 7, 933, 1965.
- Н. И. Макаревич, Ж. прикл. спектроскопии, 2, 341, 1965.
- Л. И. Тарутина, Сб. Прикладная спектроскопия, изд-во «Наука», 1969, стр. 92.
- G. Natta, G. Allegra, I. W. Bassi, D. Sianesi, G. Caporiccio, E. Torti, J. Polymer Sci., A3, 4263, 1965.
- G. Gortili, G. Zerbini, Spectrochim. Acta, 23a, 285, 1967.
- I. B. Lando, H. G. Olf, A. Peterlin, J. Polymer Sci., 4, A-2, 941, 1966.
- С. Г. Малкевич, Л. И. Тарутина, Высокомолек. соед., Б10, 881, 1968.
- Е. Л. Гальперин, Б. П. Космынин, Высокомолек. соед., А11, 1432, 1969.
- K. Okuda, T. Yoshida, M. Sugito, M. Asahina, J. Polymer Sci., B5, 465, 1967.
- S. Enomoto, I. Kawai, M. Sugita, J. Polymer. Sci., 6, A-2, 861, 1968.