## Выводы

1. Незначительные количества $ZnCl_2$ увеличивают скорость радикальной сополимеризации винилиденхлорида с акрилонитрилом, характеристическую вязкость сополимера, а также приводят к обогащению сополимера АН.

2. При сополимеризации винилацетата и аллилового спирта с АН в присутствии $ZnCl_2$ образуются сополимеры с преимущественным чередованием мономерных звеньев ($r_1$, $r_2 < 1$) и более равномерным распределением их по составу по сравнению с сополимерами, полученными в массе.

Научно-исследовательский институт
химии при Горьковском университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
3 XI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Валуев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 185, 349, 1969.
2. Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, Н. Л. Морозова, Н. А. Сенина, Высокомолек. соед., Б11, 656, 1969.
3. L. G. Ioung, J. Polymer Sci., 54, 411, 1961.
4. M. Imoto, T. Otsu, B. Yamada, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 68, 1132, 1965.
5. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, изд-во «Наука», 1965.
6. G. Worman, Gaylord, Akio Takahachi, J. Polymer Sci., B6, 743, 1968.
7. G. Oster, Y. Mixutani, J. Polymer Sci., 22, 173, 1956.
8. Р. Пршибил, Комплексоны в химическом анализе, Изд-во иностр. лит., 1960.

---

УДК 678.01:53:678.743

# ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

*С. М. Берлянт, А. А. Гавловский, В. Л. Карпов*

В ряде работ [1—4] методом рентгенографии и с помощью ИК-спектрометрии было показано существование двух кристаллических форм в поливинилиденфториде (ПВФ). Эти работы проводились с тонкими пленками, полученными путем растворения исходного порошкообразного полимера с последующей отливкой пленки.

В работе [1] установлено, что существование той или иной формы связано с температурой нагрева пленки. Также отмечается, что переход из одной кристаллической формы в другую наблюдается при ориентации образца [3, 4].

В настоящей работе с помощью дифференциально-термического анализа (ДТА) и рентгенографическим методом изучено влияние условий изготовления и последующей термообработки на структуру и фазовые переходы ПВФ.

## Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовали порошкообразный ПВФ, из которого прессованием при 200, 210, 220° изготовляли образцы в виде пластин толщиной ~2 *мм*. Охлаждение образцов до комнатной температуры проводили под давлением и без давления со скоростью ~1—2 *град/мин*. Часть образцов готовили путем закалки, проводившейся непосредственно после прессования. Некоторые образцы были подвергнуты отжигу в вакууме при 140, 160, 170, 180, 190, 205 и 220°. При отжиге температуру поддерживали с точностью ±2°. Скорость нагрева образцов при снятии кривых ДТА составляла 5 *град/мин*. Для уменьшения теплопотерь при проведении ДТА дифференциальную термопару вводили непосредственно в образец. Рентгенограммы были получены на аппарате УРС-50ИМ с использованием Cu $K_\alpha$-излучения.

## Результаты и их обсуждение

Кривая *1* термограммы на рис. 1 принадлежат исходному порошку. Кривая *2* относится к образцу, отпрессованному при 200° и охлажденному без давления. Вид термограмм образцов, отпрессованных при 210 и 220°

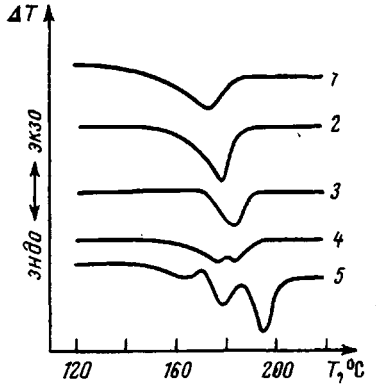


Рис. 1. Термограммы образцов ПВФ:

*1* — исходный образец; *2* — α-форма; *3* — β-форма; *4* — образец, содержащий α- и β-формы; *5* — образец, содержащий α- и γ-формы

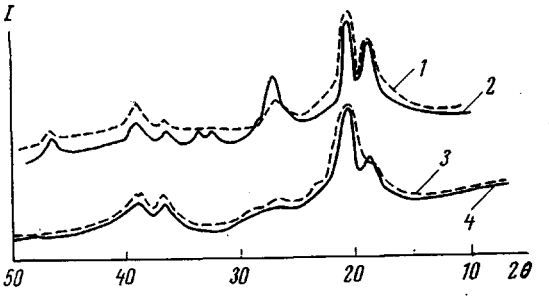


Рис. 2. Дифрактограммы образцов ПВФ:

*1* — образец, содержащий α- и γ-формы; *2* — α-форма; *3* — β-форма (отожженный образец); *4* — β-форма

и охлажденных без давления, аналогичен. Температура плавления, соответствующая максимуму пика на термограмме, для всех образцов независимо от температуры прессования была равна 177 ± 2°. При сравнении дифрактограмм этих образцов, одна из которых приведена на рис. 2 (кривая *2*) с дифрактограммами, приведенными в работе [5], можно считать, что при таких условиях изготовления образуется α-форма.

На кривой *3* рис. 1 приведена термограмма образца, отпрессованного при 210° и охлажденного под давлением 50—70 *кГ/см*². В процессе охлаждения при 170° образцы выдерживали 40 мин. под давлением. Дифрактограмма этого образца приведена на рис. 2 (кривая *4*). Эту форму можно идентифицировать как β-форму, однако наличие максимума рентгеновского рассеяния при угле 2θ, равном 18°36′, дает основание полагать, что в образце содержится некоторое количество α-формы. Температура плавления β-формы равна 184 ± 1°. Нам не удалось добиться хорошей воспроизводимости при получении β-формы путем охлаждения образцов после прессования под давлением. В отдельных случаях наблюдали совместное образование β- и α-форм; термограмма такого образца приведена на рис. 1 (кривая *4*). Необходимо отметить, что образцы, содержащие β-форму, прозрачны, в то время как образцы, содержащие α-форму,— мутные. Образцы, изготовленные закалкой, содержат только α-форму.

Сравнивая термограммы *1* и *2* (рис. 1), можно предположить, что исходный порошок содержит α-форму, что подтверждает дифрактограмма исходного порошка. По-видимому, более высокая температура плавления прессованных образцов (177 ± 2°) по сравнению с исходным порошком (174 ± ± 1,5°) вызвана тем, что в процессе плавления, прессования под давлением и последующего медленного охлаждения образуются более крупные упорядоченные кристаллиты.

Отжиг образцов, содержащих β-форму, в течение 24 час. при 170° приводит к повышению температуры плавления до 187 ± 1°, но общий вид термограммы остается таким же, как у неотожженных образцов. Из дифрактограммы следует, что исчезает максимум рентгеновского рассеяния при $2\theta = 18°36'$ (рис. 2, кривая *3*). По-видимому, в этом случае α-форма полностью переходит в β-форму. Как следует из данных ДТА и дифрактограмм, при отжиге образцов, содержащих β-форму, при 220° β-форма полностью переходит в α-форму.

Отжиг образцов, содержащих α-форму, в течение 8 час. при 220° не приводит к изменению термограмм, и они имеют такой же вид, что и кривая *2* на рис. 1.

В то же время отжиг этих же образцов при 170° приводит к появлению еще одного пика на термограмме (рис. 1, кривая *5*). Появление этого пика можно объяснить или частичным упорядочением α-формы, или появлением третьей формы (γ-формы). Температура плавления и количество образующейся γ-формы зависят от температуры прессования образца при изготовлении, температуры и времени отжига.

Количество образующейся γ-формы оценивали путем определения среднего значения отношения площадей под кривыми ДТА для γ- и α-форм.

У образцов, изготовленных прессованием при 200, 210 и 220° и отожженных при 170° в течение 8 час., отношение γ / α-форм равно 1,05; 0,35; 0,25 соответственно. С увеличением продолжительности отжига количество γ-формы увеличивается, и при отжиге в течение 24 час. отношение γ / α-форм становится равным 2,0; 1,65; 0,3. Таким образом, наибольшее количество γ-формы образуется в образцах, изготовленных при 200°. Получить образцы, содержащие только γ-форму, даже при отжиге в течение 100 час. не удалось.

Температура отжига существенно влияет на количество образующейся γ-формы. Так, для образцов, изготовленных при 200° и отожженных в течение 8 час. при 140° отношение γ / α-форм равно 0,17; при 160° — 0,2; 170° — 1,05; 180° — 0,28 и при 190° — 0,06. Из приведенных данных следует, что максимальное количество γ-формы образуется при отжиге в области 170°.

При отжиге при температурах выше 190° не наблюдается образования γ-формы. Отжиг при 220° образцов, содержащих α- и γ-формы, приводит к исчезновению γ-формы и, наоборот, повторный отжиг этих же образцов при 170° вновь приводит к появлению γ-формы.

Как следует из кривой *5* рис. 1, отжиг образцов, содержащих α-форму, приводит не только к появлению второго пика, но и к тому, что плавление α-формы происходит в более узком интервале температур (~ 10°) по сравнению с неотожженными образцами (~ 30°).

Дифрактограммы образцов, содержащих совместно α- и γ-формы, отличаются от дифрактограмм образцов, содержащих только α-форму, лишь интенсивностью и шириной рефлексов. Дифрактограмма образца с соотношением между γ / α-формами, равным 1,65, приведена на рис. 2 (кривая *1*).

Резюмируя изложенное выше, можно сделать вывод, что γ-форма в заметном количестве образуется только при отжиге в довольно узком интервале температур (160—180°) образцов, содержащих α-форму, т. е. в области температур, близких к температурам плавления обеих форм. Очевидно,

при низких температурах отжига подвижность цепей недостаточна для того, чтобы произошло в заметном количестве образование γ-формы. В то же время при отжиге при температурах выше 190° не создаются условия, благоприятные для образования γ-формы.

К сожалению, имеющихся данных недостаточно, чтобы сделать вывод, является ли γ-форма новой формой или в процессе отжига происходит частичное упорядочение α-формы, следствием чего явилось появление второго пика на термограмме с максимумом при 191 ± 3°. В работе [5] отмечается, что α-форма может находиться в низко- и высокоупорядоченном состояниях. Сравнение результатов рентгенографических исследований, полученных в настоящей работе (рис. 2), показывает, что картины рассеяния рентгеновского излучения аналогичны тем, которые приведены в работах [2, 5].

## Выводы

1. Методом дифференциально-термического анализа и рентгенографии показано, что образование α- и β-форм в образцах поливинилиденфторида (ПВФ) зависит от того, происходило ли охлаждение образцов после прессования без давления или под давлением.

2. Установлено, что при отжиге образцов, содержащих α-форму, в температурном интервале 140—190° на термограмме появляется второй пик, максимум которого соответствует 191 ± 3° (γ-форма).

3. Дифрактограммы образцов, содержащих α-форму, и образцов, содержащих совместно α- и γ-формы, отличаются только интенсивностью и шириной рефлексов.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
4 XI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Макаревич, Ж. прикл. спектроскопии, 2, 341, 1965.
2. Н. И. Макаревич, В. Н. Никитин, Высокомолек. соед., 7, 1673, 1965.
3. Е. Л. Гальперин, Ю. В. Строгалин, М. П. Мленик, Высокомолек. соед., 7, 933, 1965.
4. S. Enomoto, J. Kawai, M. Sugita, J. Polymer. Sci., 6, A-2, 861, 1968.
5. Е. Л. Гальперин, Б. П. Космынин, Высокомолек. соед., A11, 1432, 1969.

---

УДК 541.64:678.7

# АМИНОАЛКИЛИРОВАНИЕ ПОЛИИЗОПРЕНА

*Е. Э. Потапов, И. А. Туторский, Т. Г. Самойленко, Б. А. Догадкин*

Введение различных функциональных групп в макромолекулу диеновых полимеров открывает новые пути для их структурирования, создания новых вулканизационных структур, улучшения когезионных свойств эластомеров и повышения адгезии к другим полимерам.

Нами изучена реакция аминоалкилирования полиизопрена, позволяющая одновременно вводить в макромолекулу гидроксильные и аминогруппы путем взаимодействия полимера с формальдегидом и аммиаком или алифатическими аминами.

Известно, что простые олефины или диены, например бутадиен [1], изобутилен [2], 2-метил-1-пентен [3], реагируют с формальдегидом или алифатическими аминами