

В случае ДПИ реакция восстановления протекает по этой же схеме.

По данным полярографического анализа были построены кинетические кривые полимеризации ПА, ПМА и ДПИ в растворе диоксана (рисунок). На основании кинетических кривых можно сделать вывод о большей активности ПМА по сравнению с ПА и ДПИ. Известно, что для алифатических акрилатов характерна большая скорость полимеризации по сравнению с метакрилатами.

Как видно из рисунка, *a*, *b*, для ПА и ПМА и пропаргилметакрилата наблюдается повышение скорости полимеризации с увеличением температуры; небольшая скорость полимеризации ДПИ (рисунок, *c*) связана как с пространственными затруднениями, так и с характером заместителя, обладающего меньшим электронодонорным действием по сравнению с ПА и ПМА. Энергии активации полимеризации, вычисленные из экспериментальных данных, равны для ПА  $18,8 \pm 1,0$ ; ПМА  $15,6 \pm 1,0$  и ДПИ  $23,9 \pm 1,0$  ккал/моль.

Энергии активации, найденные полярографическим методом, находятся в хорошем согласии со значениями, найденными ранее [2].

### Выводы

1. Установлено, что пропаргиловые эфиры акриловых и итаконовой кислот полярографируются в  $0,05 M$  ( $C_2H_5$ )<sub>2</sub>Ni в этиловом спирте и дают одну волну.

2. Исследована кинетика полимеризации пропаргиловых эфиров акриловых и итаконовой кислот в растворе диоксана в присутствии перекиси бензоила при  $60, 70, 80^\circ$  полярографическим методом.

Институт химии АН УзбССР

Поступила в редакцию  
19 V 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг, Т. М. Маркачева, Ж. физ. химии, 28, 671, 1954.
2. М. Х. Илхамов, Диссертация, 1970.

УДК 678.743:54-162

## ИЗМЕНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ НЕКОТОРЫХ ФТОРСОПОЛИМЕРОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ $\gamma$ -ИЗЛУЧЕНИЯ

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

Известно, что в процессе  $\gamma$ -облучения в большинстве случаев кристалличность полимеров уменьшается, а температура плавления  $T_{\text{пл}}$  понижается [1, 2]. В политетрафторэтилене, наоборот, в процессе облучения кристалличность полимера увеличивается [3]. В литературе практически отсутствуют работы, посвященные изучению воздействия  $\gamma$ -излучения на кристаллическую структуру фторсополимеров. Представляет интерес определить изменение кристаллической структуры фтор- и водородсодержащих сополимеров при  $\gamma$ -облучении, так как физико-механические характеристики кристаллизующихся полимеров в широком интервале температур определяются степенью кристалличности полимера.

### Экспериментальная часть

Работу проводили с сополимерами тетрафторэтилена с винилиденфторидом (СФ-1) и тетрафторэтилена с этиленом (СФ-2). Образцы для исследования готовили путем прессования порошка СФ-1 и СФ-2 при  $200 \pm 5$  и  $300 \pm 5^\circ$  соответственно с по-

следующим охлаждением образцов в пресс-форме до 150 и 250° и закалкой в воде. Некоторые образцы отжигали в течение 24 час. в вакууме ( $\sim 10^{-3}$  мм). Отжиг СФ-1 проводили при  $135 \pm 2^\circ$ , а СФ-2 при  $260 \pm 2^\circ$ , т. е. при температурах, близких к  $T_{\text{пл}}$  СФ-1 и СФ-2.

Были использованы два метода исследований для оценки изменения степени кристалличности под воздействием  $\gamma$ -излучения: дифференциальный-термический (ДТА) и рентгеноструктурный анализ. При исследовании методом ДТА применяли образцы весом 100 мг. В качестве эталонного вещества использовали политетрафторэтилен, который в температурных интервалах, где наблюдаются переходы у СФ-1 и СФ-2, не имеет никаких тепловых эффектов, а теплопроводность близка к теплопроводности исследуемых фторсополимеров. Точность определения  $T_{\text{пл}}$  составляла  $\pm 2^\circ$ .

Рентгенограммы образцов в виде пластины толщиной  $\sim 2$  мм снимали на дифрактометре УРС-50 ИМ, медное излучение. Для определения положения аморфного гало СФ-1 съемку рентгенограмм проводили путем помещения образца в высокотемпературную приставку, которая была установлена на гoniометре вместо стандартного держателя.

Облучение образцов проводили в вакууме (начальный вакуум перед облучением  $10^{-4}$  мм)  $\gamma$ -излучением  $\text{Co}^{60}$  до различных поглощенных доз.

### Обсуждение результатов

Термограмма исходного СФ-1 приведена на рис. 1, а (кривая 1). В температурном интервале 30–160° наблюдается один переход, сопровождающийся поглощением тепла. Форма кривой в области температурного перехода имеет вид, характерный для частично кристаллических по-

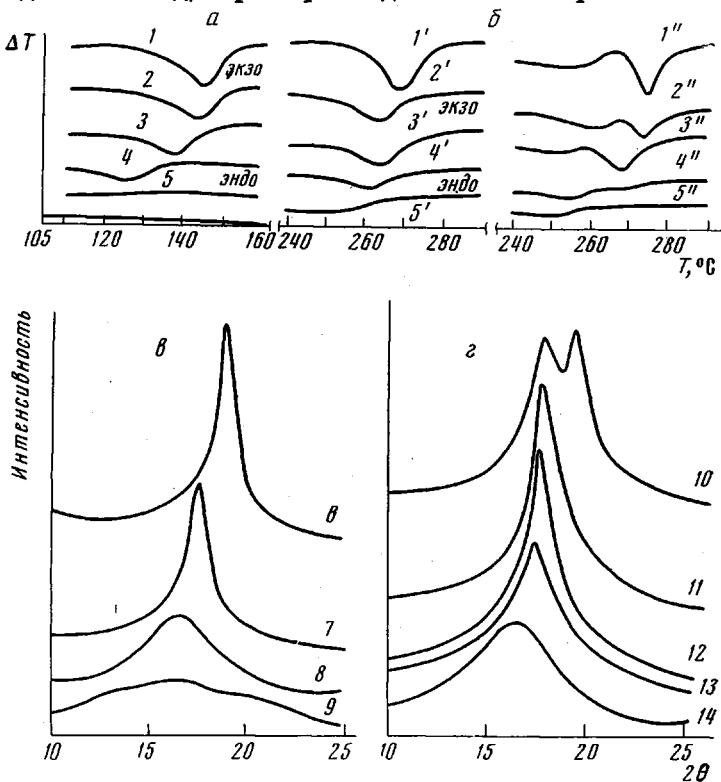


Рис. 1. Термо- (а, б) и дифрактограммы (в, г) СФ-1 (а, в) и СФ-2 (б, г) при поглощенных дозах 0 (1—1''), 25 (2—2''); 50 (3—3''); 100 (4—4''); 200 (5—5''); 300 (7); 500 (8, 12); 800 (13) и 1000 Мрад (14) без отжига (1—5'', 10) и с отжигом (1''—5'', 11) при 160° (9)

лимеров. Температурный интервал плавления СФ-1 простирается на 25–30°, и если за  $T_{\text{пл}}$  принять максимум на кривой ДТА, то  $T_{\text{пл}} = 145 \pm 2^\circ$ . Отжиг образцов приводит к сужению температурного интервала плавления до 15–20°, причем плавление начинается при более высокой

температуре по сравнению с неотожженными образцами. Площадь под кривой ДТА несколько возрастает, однако положение  $T_{\text{пп}}$  практически не меняется.

Облучение СФ-1 в вакууме дозой 25  $Mrad$  приводит к незначительному понижению  $T_{\text{пп}}$  (рис. 1, а, кривая 2). По мере увеличения поглощенной дозы  $T_{\text{пп}}$  постепенно понижается, а температурная область, в которой происходит плавление, расширяется. На кривой 4 (рис. 1, а) приведена термограмма образца, облученного дозой 100  $Mrad$ , у которого наибольшее отклонение от базисной кривой наблюдается при  $\sim 125^\circ$ .

У СФ-1, облученного дозой 200  $Mrad$ , при нагреве до 200° не наблюдается поглощения тепла, которое можно было бы отнести к плавлению кристаллитов (кривая 5). С увеличением поглощенной дозы одновременно с понижением  $T_{\text{пп}}$  наблюдается уменьшение площади под кривой ДТА. Это может свидетельствовать, с одной стороны, о том, что в процессе облучения образуются спшивки, которые могут ограничивать подвижность полимерных кристаллитов при плавлении, а с другой об уменьшении кристалличности полимера.  $T_{\text{пп}}$  увеличивается поглощенной дозы

Рис. 2. Зависимость  $T_{\text{пп}}$  от поглощенной дозы для СФ-2 (1, 2) и СФ-1 (3, 4) с отжигом (1, 3) и без отжига (2, 4)

СФ-1 уменьшается почти линейно с поглощенной дозой (рис. 2). Термограммы отожженных и неотожженных образцов, облученных до одинаковых поглощенных доз, аналогичны.

Дифрактограммы облученного до различных доз СФ-1 приведены на рис. 1, б. Положение кристаллического максимума в необлученном образце соответствует углу  $2\theta = 19,3^\circ$  (кривая 1). Как уже отмечалось, при снятии термограммы СФ-1, облученного дозой 200  $Mrad$ , не наблюдается поглощения тепла, которое может быть отнесено к плавлению кристаллической фазы полимера. В то же время на дифрактограмме образца, облученного даже дозой 300  $Mrad$ , наблюдается кристаллический рефлекс. Однако интенсивность его меньше, а положение максимума смешается в сторону меньших углов по сравнению с исходным образцом и соответствует углу  $2\theta = 17,5^\circ$ . При дальнейшем увеличении поглощенной дозы интенсивность кристаллического рефлекса продолжает падать. При дозе 500  $Mrad$  (кривая 8) этот рефлекс практически исчезает. Положение максимума аморфного гало при дозе 500  $Mrad$  соответствует углу  $2\theta = 16,6^\circ$ . Для сравнения на рис. 1, б приведена дифрактограмма необлученного аморфного образца СФ-1, снятая при 160°, т. е. выше  $T_{\text{пп}}$  кристаллитов. Таким образом, из данных рентгеноструктурного анализа следует, что полная аморфизация СФ-1 наступает при дозе  $\sim 500 Mrad$ , т. е.  $\sim 2,5$  раза большей, чем следует из данных ДТА.

На рис. 1, б приведены термограммы неотожженных и отожженных образцов СФ-2. Отжиг СФ-2 приводит к повышению  $T_{\text{пп}}$  с  $268 \pm 2^\circ$  до  $275 \pm 2^\circ$ , а температурный интервал плавления кристаллитов уменьшается. Очевидно, в процессе отжига происходит упорядочение кристаллической структуры. При облучении СФ-2 с увеличением поглощенной дозы у неотожженных и отожженных образцов  $T_{\text{пп}}$  сдвигается в сторону более низких температур (рис. 2), а площадь под кривыми ДТА постепенно уменьшается (рис. 1, б). При дозе 200  $Mrad$  трудно определить  $T_{\text{пп}}$ .

Дифрактограмма исходного неотожженного образца СФ-2 (рис. 1, г, кривая 10) характеризуется двумя рефлексами, максимумы которых соответствуют углам  $2\theta = 18,3$  и  $20,1^\circ$ . Рефлекс, максимум которого соответствует углу  $20,1^\circ$ , исчезает после отжига при  $260^\circ$  в течение 8 час. (кривая 11). На рентгенограмме порошка СФ-2 нет рефлекса при  $2\theta = 20,1^\circ$ . Так же как и в случае СФ-1, из рентгенографических данных следует, что кристалличность в СФ-2 сохраняется до значительно более высоких поглощенных доз, чем следует из данных ДТА. По мере увеличения поглощенной дозы максимум при  $20,1^\circ$  постепенно уменьшается и при дозе  $\sim 500 \text{ Mrad}$  исчезает полностью (рис. 1, г, кривая 12). Положение максимума при  $2\theta = 18,3^\circ$  у отожженных образцов и образцов, облученных дозой  $500 \text{ Mrad}$ , остается практически неизменным. Облучение более высокими дозами приводит к сдвигу кристаллического максимума в сторону меньших углов по  $2\theta$ . При дозе  $800 \text{ Mrad}$  этот сдвиг равен  $0,7^\circ$ . Интенсивность рефлекса также уменьшается. При поглощенной дозе  $1000 \text{ Mrad}$  (рис. 1, г, кривая 14) интенсивность максимума падает настолько, что нельзя сказать, является ли СФ-2 еще кристаллическим или полностью аморфным.

Наблюдаемое на термограммах облученных образцов уменьшение ширины плавления и расширение температурной области плавления, согласно работе [1], указывает, что в процессе облучения у обоих сополимеров наблюдается как уменьшение кристаллитов, так и характер распределения кристаллитов по размерам.

Однако из данных ДТА следует, что аморфизация СФ-1 и СФ-2 наступает при значительно более низких поглощенных дозах, чем из данных рентгеноструктурного анализа. По-видимому, такое противоречие между результатами, полученными двумя различными методами, можно объяснить следующим образом.

Исследование зависимости растворимости СФ-1 от поглощенной дозы показывает, что уже при облучении в вакууме дозой  $\sim 10 \text{ Mrad}$  количество гель-фракции равно  $\sim 80\%$ , а отношение коэффициентов деструкции и спшивания равно  $0,15 \pm 0,02$  и меньше, чем в полиэтилене [2]. Таким образом, СФ-1 относится к спивающимся под облучением полимерам. В настоящее время не найден растворитель для СФ-2, но, очевидно, он также относится к спивающимся под облучением полимерам.

В работе [4] отмечается, что различные методы определения степени кристалличности чувствительны к разным степеням упорядочения. Образование при облучении межмолекулярных спивок приводит не только к уменьшению размеров кристаллитов, но также в значительной мере ограничивает молекулярную подвижность. Уже при дозе  $200 \text{ Mrad}$  молекулярная подвижность ограничена в такой степени, что на термограммах не наблюдается теплового перехода. В то же время при этой дозе количество спивок еще недостаточно, чтобы нарушить в значительной мере упорядоченность. По мере увеличения поглощенной дозы, как следует из дифрактограмм, изменяются только межплоскостные расстояния. Только при дозах  $\sim 500 \text{ Mrad}$  для СФ-1 и  $\sim 1000 \text{ Mrad}$  для СФ-2 происходит практически полная аморфизация сополимеров.

### Выводы

Методами ДТА и рентгеноструктурного анализа показано, что в процессе  $\gamma$ -облучения происходит аморфизация сополимеров тетрафторэтилена с винилденфторидом и тетрафторэтилена с этиленом. По данным ДТА, оба сополимера аморфизуются при дозе  $200 \text{ Mrad}$ . Из данных рентгеноструктурного анализа следует, что аморфизация первого сополимера наступает при дозе  $\sim 500 \text{ Mrad}$ , а второго —  $\sim 1000 \text{ Mrad}$ . Высказывается предположение, объясняющее такое различие.

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

Поступила в редакцию  
24 V 1971

## ЛИТЕРАТУРА

- Б. К и, Сб. Новейшие методы исследования полимеров, изд-во «Мир», 1966, стр. 335.
- А. Ч а р л з б и, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 208, 210.
- Г. П. У шак о в, Ю. С. Л а з у р к и н, Симпозиум по радиационной химии полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 52.
- Ю. К. Г од о в с к и й, Сб. Успехи химии и физики полимеров, изд-во «Химия», 1970, стр. 180.

УДК 541.64:678.743

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛФТОРИДА В ПРИСУТСТВИИ ДИИЗОПРОПИЛПЕРОКСИДИКАРБОНАТА

*Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, А. Х. Гафуров,  
В. Г. Колядин*

Пероксидикарбонаты позволяют проводить полимеризацию при комнатных температурах, что очень существенно для полимеризации такого низкокипящего мономера, как винилфторид (ВФ).

В данной работе приводятся результаты изучения полимеризации ВФ в массе и растворе гептана в присутствии диизопропилпероксидикарбоната (ДИПДК).

### Экспериментальная часть

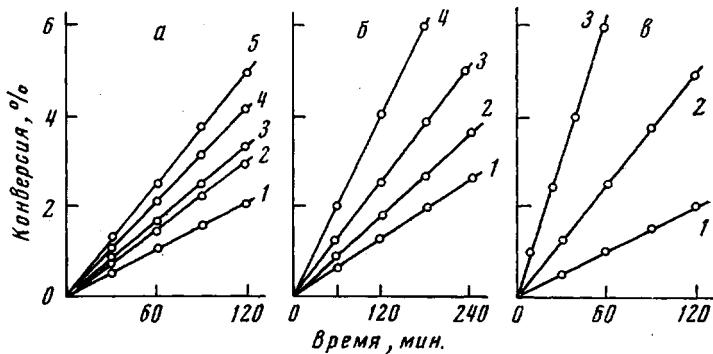
ВФ синтезировали и очищали по методике, описанной в [1]. Согласно данным хроматографического анализа, содержание примесей в нем составляло: ацетилена не более  $10^{-5}$ , дифторэтана не более  $10^{-4}$  вес. %. ДИПДК синтезировали по методике, описанной в [2]. Содержание активного кислорода составляло 7,5 %. Гептан очищали по методике, описанной в [3]. Кинетику полимеризации исследовали в отсутствие воздуха дилатометрическим методом до 5–6 % конверсии мономера; до глубоких конверсий полимеризацию проводили в стеклянных ампулах.

Молекулярные веса полимеров определяли по характеристической вязкости в диметилформамиде по уравнению  $[\eta] = 6,52 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,80}$  [4].

### Результаты и их обсуждение

На рисунке приведены кинетические кривые полимеризации ВФ.

Видно, что с увеличением концентрации инициатора и мономера и повышением температуры скорость полимеризации возрастает. Логарифмические зависимости скорости полимеризации от концентрации инициа-



Зависимость кинетики полимеризации ВФ от концентрации ДИПДК (а); ВФ (б) и температуры (в):

а — [ДИПДК]: 1 — 0,28; 2 — 0,45; 3 — 0,54; 4 — 0,83; 5 — 0,98 вес.% от веса ВФ; б — [ВФ]: 1 — 3,07; 2 — 4,60; 3 — 6,11; 4 — 9,20 моль/л; [ДИПДК] = 0,98 вес.% от веса ВФ; в — полимеризация в массе при 20° (1), 30° (2) и 40° (3); [ДИПДК] = 0,98 % от веса ВФ