

мых условиях комплексов не образует. Найденные положения переноса заряда $\lambda_{\text{макс}}^{\text{п.о.}}$ позволили рассчитать энергию переноса электрона от донора к акцептору.

Как видно из таблицы, при переходе от МА к сополимеру его с ВА положение максимума полосы переноса заряда сдвигается в длинноволновую область, и энергия переноса электрона соответственно уменьшается, что указывает на увеличение акцепторных свойств ангидридного звена в сополимере. Это связано, вероятно, с особенностью полимерной структуры сополимера и с ролью соседнего звена. Значительная роль соседнего звена в образовании комплексов подтверждается также тем, что сополимеры МА со стиролом, метилметакрилатом и винилпирролидоном не образуют комплексов с третичными аминами в аналогичных условиях. Следует отметить, что комплексы довольно легко разрушаются спиртами, водой и водными растворами щелочей, вследствие гидролиза ангидридного звена, после чего исходные третичные амины легко выделяются отгонкой с растворителем.

Экспериментальная часть

Сополимеры МА с ВА, стиролом, метилметакрилатом, винилпирролидоном получали сополимеризацией в бензole при 70° с использованием перекиси бензоила в качестве инициатора. Сополимеры очищали переосаждением и сушили в вакууме над P₂O₅. Состав сополимеров определяли титрованием 0,1 н. NaOH с использованием фенолфталеина в качестве индикатора.

Растворители и мономеры сушили над CaH₂ и перегоняли перед использованием. Амины сушили над KOH и перегоняли перед использованием. Комплексы получали смешением растворов сополимера в ацетоне или диметилформамиде с двукратным избытком амина. Для удаления избытка амина комплексы осаждали, очищали экстракцией и сушили в вакууме над P₂O₅. Оптические свойства изучали в ацетоне на спектрофотометре СФ-4А в кварцевых кюветах.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
15 XI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Е. Кардаш, Н. П. Глухоедов, А. Н. Праведников, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **191**, 391, 1970.
2. С. Т. Башкатова, В. И. Клейнер, Л. Л. Стоцкая, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., **A11**, 2603, 1969.
3. Н. Tamura, M. Tanaka, N. Migata, Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 3041, 1969.
4. M. L. Hellensleben, Makromolek. Chem., **142**, 303, 1971.
5. С. И. Садых-заде, З. М. Рзаев, Л. В. Брыскина, Ш. К. Кязимов, Ф. Я. Касумов, Высокомолек. соед., **B13**, 481, 1971.
6. M. L. Hellensleben, Makromolek. Chem., **144**, 267, 1971.
7. С. Т. Башкатова, В. И. Ожерельев, В. И. Клейнер, Л. Л. Стоцкая, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., **A14**, 2640, 1972.

УДК 541.64 : 620.183 : 537.531

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ γ -ОБЛУЧЕНИЯ

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

Поливинилиденфторид (ПВФ) может существовать в нескольких кристаллических формах [1–3]. Кристаллизация ПВФ в той или иной форме зависит от условий изготовления: температуры и давления при прессовании, температуры отжига и т. д. В работе [4] было показано, что при изготовлении образца путем прессования при повышенных температурах и последующем охлаждении без давления образуется кристаллическая

α -форма. При охлаждении образца под давлением образуется кристаллическая β -форма. Отжиг образцов, содержащих α -форму, в температурном интервале 140–190° приводит к образованию в образце кристаллической γ -формы.

Так как физико-механические свойства полимеров во многом зависят от структуры и степени кристалличности, то представляет определенный интерес изучить влияние облучения на стабильность кристаллических

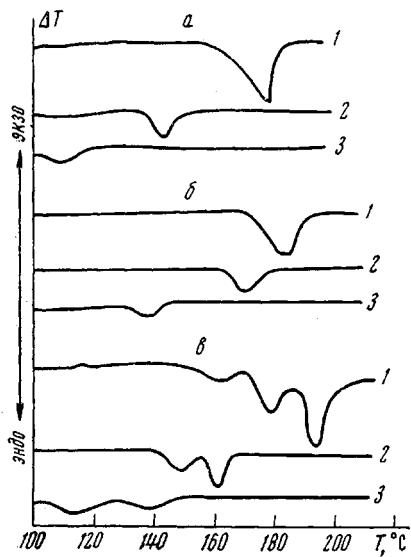


Рис. 1

Рис. 1. Термограммы α (a), β (b), и $(\alpha + \gamma)$ -форм (g) ПВФ до (1) и после облучения дозой 400 (2) и 900 Mrad (3)

Рис. 2. Зависимость $T_{\text{пл}}$ от поглощенной дозы для α - (1), β -форм (2) и для α -формы в образцах, содержащих $(\alpha + \gamma)$ -формы (3) и γ -формы в образцах, содержащих $(\alpha + \gamma)$ -формы (4)

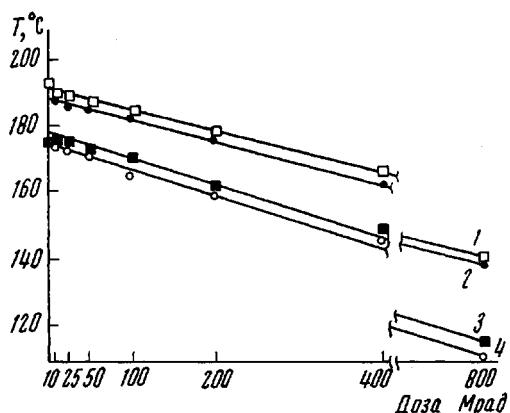


Рис. 2

форм ПВФ. В сообщении [5] отмечается, что ПВФ относится к числу спивающихся под облучением полимеров. Снижение степени кристалличности ПВФ под влиянием γ -облучения наблюдали в работе [6].

Экспериментальная часть

Образцы в виде пластин толщиной ~2 мм готовили путем прессования порошка ПВФ при ~200°. Для получения различных кристаллических форм ПВФ (α -, β -, $\alpha + \gamma$ -форм) применяли методику, описанную в [4].

γ -Облучение образцов проводили при комнатной температуре в вакууме до различных поглощенных доз, используя Co^{60} .

Для оценки изменения степени кристалличности под воздействием γ -излучения применяли два метода: дифференциальный-термический анализ (ДТА) и фазовый рентгеноструктурный анализ. При исследовании методом ДТА использовали образцы весом 100 мг. Эталоном сравнения служил политетрафторэтилен, у которого в исследуемой области температур не наблюдается тепловых эффектов. Скорость нагрева образцов при проведении ДТА была равна 5 град/мин. В связи с плохой теплопроводностью полимерных материалов и для уменьшения теплопотерь один конец дифференциальной термопары вводили непосредственно в исследуемый образец, а другой — в эталонное вещество. Точность определения температуры плавления кристаллической фазы составляла $\pm 2^\circ$.

Дифрактограммы снимали на дифрактометре УРС-50ИМ, медное излучение, счетчик Гейгера. Степень кристалличности рассчитывали по методике, описанной в работе [6].

Результаты и их обсуждение

Все три кристаллические формы ПВФ отличаются друг от друга температурами плавления. Температура плавления, соответствующая максимуму на термограмме, у необлученной α -формы составляет $177 \pm 2^\circ$ (рис. 1,

a). Для β -формы эта температура равна $184 \pm 1^\circ$ (рис. 1, б). γ -Форма образуется при отжиге образцов, содержащих α -форму. Однако отжиг образцов не приводит к полному переходу α -формы в γ -форму. Обе формы в образце существуют одновременно. На рис. 1, в представлена термограмма образца, содержащего $\gamma : \alpha$ формы в отношении 2 : 1. Температура плавления кристаллической γ -формы равна $191 \pm 2^\circ$.

На рис. 1 представлены также термограммы образцов, содержащих различные кристаллические формы и облученные дозами 400 и 900 Мрад.

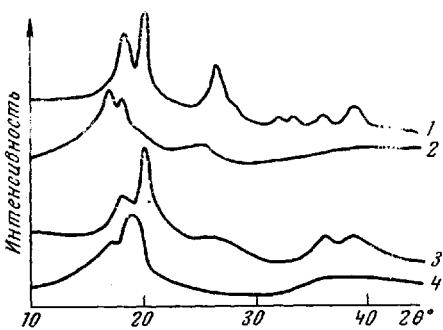


Рис. 3. Дифрактограммы необлученных (1, 3) α - (1, 2) и β -форм (3, 4) и облученных (2, 4) дозой 900 Мрад

и аморфизация ПВФ, вне зависимости от того в какой кристаллической форме он существовал первоначально, наступает при облучении дозой порядка 1000 Мрад. По мере увеличения поглощенной дозы до 300 Мрад температурный интервал плавления, который определяется по расстоянию между пиком термограммы и началом отклонения термографической кривой от основной линии, у всех трех образцов несколько сужается по сравнению с исходными образцами. Если температурный интервал плавления необлученной α -формы составляет $\sim 25^\circ$, то у образцов, облученных дозой 300 Мрад — 10–15°. Аналогичная картина наблюдается для β - и γ -форм. Такое явление может быть объяснено тем, что в первую очередь при γ -облучении происходит разрушение более мелких кристаллитов, что и приводит к уменьшению температурного интервала плавления. При дальнейшем увеличении поглощенной дозы температурный интервал плавления вновь несколько расширяется, что связано с разупорядочением более крупных кристаллитов. Таким образом, как следует из данных ДТА, скорость аморфизации ПВФ не зависит от вида кристаллической формы исходного образца.

Аморфизация ПВФ также подтверждается данными рентгенографического анализа. На рис. 3 приведены дифрактограммы α - и β -форм ПВФ необлученного и облученного дозой 900 Мрад. Дифрактограммы образца, содержащего α - и γ -формы одновременно, не приводятся, так как они качественно близки к дифракционной картине α -формы [4]. По-видимому, γ -форма может быть идентифицирована как высокоупорядоченная α -форма [2].

С увеличением поглощенной дозы до 300 Мрад происходит смещение положения максимумов в сторону меньших углов 2θ . Так, для α -формы рефлекс (200) смещается на $\sim 1,05^\circ$, рефлекс (110) на $\sim 1,7^\circ$, рефлекс (210) на $\sim 1,3^\circ$. Для β -формы рефлекс (200) смещается на $\sim 1,3^\circ$, тогда как рефлексы (101) и (120) полностью исчезают. В то же время степень кристалличности по данным рентгенографического анализа остается постоянной и приблизительно равной содержанию кристаллической фазы в исходном образце: для α -формы — ~ 55 , для β -формы — $\sim 45\%$. При дальней-

Как следует из кривых, представленных на рис. 1, по мере увеличения поглощенной дозы площадь пиков под соответствующими термограммами уменьшается, что, очевидно, связано с постепенным уменьшением суммарной кристалличности. Температура плавления кристаллической фазы при этом также понижается. Изменение температуры плавления от поглощенной дозы практически носит линейный характер (рис. 2).

При дозе 400 Мрад степень кристалличности всех трех форм уменьшается в ~ 3 раза по сравнению с первоначальной. Из данных ДТА следует, что разупорядочение

шем увеличении поглощенной дозы заметного смещения рефлексов не наблюдается, однако происходит уменьшение интенсивности и уширение кристаллических рефлексов. Слабые рефлексы полностью исчезают. В образцах, содержащих α -форму при дозе 900 Мрад исчезает даже рефлекс при $2\theta = 27,1^\circ$. Степень кристалличности при этой поглощенной дозе составляет $\sim 20\%$ для всех кристаллических форм.

Из данных, полученных с помощью ДТА, видно, что при облучении аморфизация ПВФ протекает более интенсивно, чем это следует из данных рентгенографического анализа. Аналогичное явление наблюдали при воздействии γ -облучения на сополимеры тетрафторэтилена с этиленом и тетрафторэтилена с винилиденфторидом [7]. По-видимому, это явление можно объяснить следующим образом. Образующиеся при облучении межмолекулярные сшивки не только уменьшают кристалличность образцов, но также в значительной мере ограничивают молекулярную подвижность. Ограничение молекулярной подвижности может в свою очередь уменьшить величину теплового эффекта. В то же время количество сшивок еще недостаточно, чтобы в значительной мере нарушить упорядоченность.

Филиал научно-исследовательского физико-химического института им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
19 XI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Макаревич, В. Н. Никитин, Высокомолек. соед., 7, 1673, 1965.
2. Е. Л. Гальперин, Б. П. Космынин, Высокомолек. соед., А11, 1432, 1969.
3. S. Enomoto, I. Kawai, M. Sugita, J. Polymer Sci., 6, A-2, 861, 1968.
4. С. М. Берлянт, А. А. Гавловский, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., Б13, 37, 1971.
5. G. D. Sands, G. F. Pezdirtz, Sci. Techn. Aerospace Rept., 4, 533, 1966.
6. Е. Л. Гальперин, Б. П. Космынин, В. К. Смирнов, Высокомолек. соед., А12, 1880, 1970.
7. С. М. Берлянт, А. А. Гавловский, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., Б13, 37, 1971.

УДК 541.64:543.422.27:537.531

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В γ -ОБЛУЧЕННЫХ ФТОРВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРАХ

А. В. Бобылева, С. М. Берлянт, Э. Р. Клиншпон

Радиационный выход свободных радикалов $G(R)$ в полиэтилене (ПЭ) равен 3–4 [1], в политетрафторэтилене (ПТФЭ) – 0,15 [2]. Нами было установлено [3], что в сополимере тетрафторэтилена с этиленом $G(R)$ равен промежуточному значению ($\sim 1,8$). Возникает вопрос, как влияет наличие атомов водорода в полимерной цепи фторполимеров на их радиолиз. В данной работе изучены $G(R)$ и структура свободных радикалов в ряде фторводородсодержащих полимеров в зависимости от количества водородсодержащих звеньев и их расположения в полимерной цепи.

Методика эксперимента

В качестве объектов исследования были выбраны поливинилиденфторид (ПВФ), сополимер тетрафторэтилена с этиленом (в соотношении 1 : 1) (СФ-1) и сополимер тетрафторэтилена с винилиденфторидом (1 : 1) (СФ-2). ПВФ и СФ-1 отличаются друг от друга тем, что в ПВФ одна группа CH_2 находится между двумя группами CF_2 , в СФ-1 две группы расположены с одной стороны по отношению к группе CH_2 , а с другой стороны также находится CH_2 -группа. Содержание водорода в полимере и сополимере одинаково и равно $\sim 3,1\%$; в СФ-2 – $\sim 1,2\%$, и одна группа CH_2 находится между несколькими группами CF_2 . Конечно, все сказанное выше справедливо