

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ  
В ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДЕ МЕТОДОМ СВОБОДНЫХ  
КРУТИЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ**

***O. B. Старцев, И. И. Перепечко, Т. П. Малышева***

К настоящему времени проведен ряд работ, посвященных исследованию вязкоупругих свойств ПВДФ [1—5], однако характер молекулярной подвижности в этом полимере окончательно не установлен. В связи с этим нами была предпринята попытка изучения молекулярной подвижности и обусловленных ею релаксационных процессов в ПВДФ с помощью

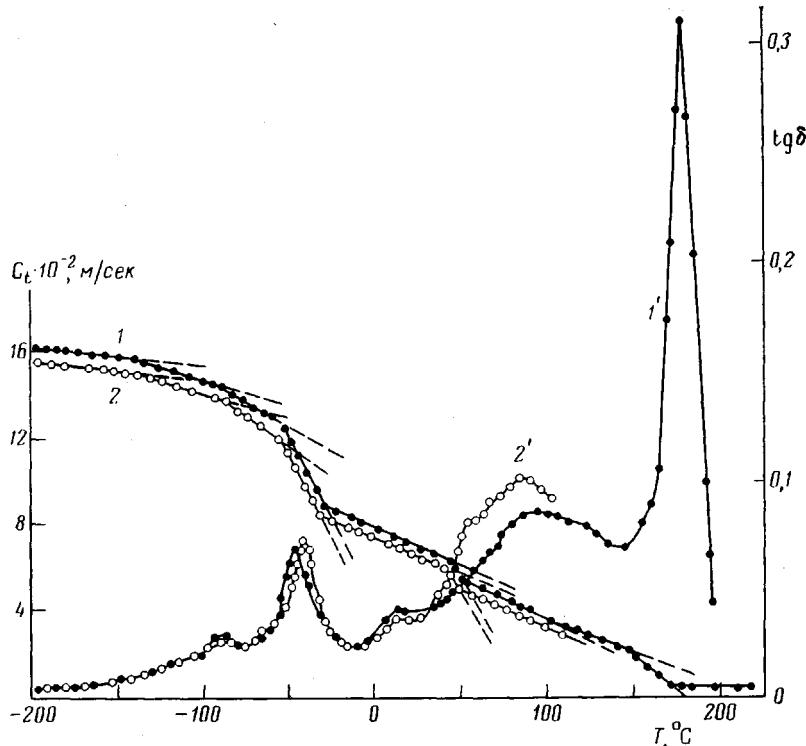


Рис. 1. Температурные зависимости  $C_t$  (1, 2) и  $\operatorname{tg} \delta$  (1', 2') в отожженном (1, 1') и исходном ПВДФ (2, 2')

обратного крутильного маятника, конструкция которого была описана ранее [6, 7]. Были изучены исходные образцы с плотностью  $\rho = 1,77 \text{ г}/\text{см}^3$  и отожженные образцы ( $\rho = 1,79 \text{ г}/\text{см}^3$ ).

На рис. 1 представлены результаты измерений низкочастотной (1 гц) скорости поперечных звуковых волн в образце с большей (1) и меньшей (2) плотностью, а также температурные зависимости тангенса угла механических потерь в тех же образцах. Из графика  $C_t = f(T)$  видно, что в образце 1 существуют переходы при  $-143^\circ$ ,  $-91^\circ$ ,  $-56^\circ$ ,  $-32^\circ$ ,  $43^\circ$ ,  $55^\circ$ ,  $106^\circ$ ,  $160^\circ$  и  $176^\circ$ , которые фиксируются по изломам температурной зависимости скорости звука. Наиболее низкотемпературный переход, наблюдаемый при  $-143^\circ$ , связан с «размораживанием» локальных видов молекулярного движения, происходящего в аморфных областях полимера. Выше температуры этого перехода температурный коэффициент скорости звука уменьшается при повышении плотности образца. Так, для исходного образца  $\Delta C_t / \Delta T = 3,16 \text{ м/сек}\cdot\text{град}$ , а в отожженном образце пони-

жается до 2,30 м/сек·град. Энергия активации этого температурного перехода составляет 6,0 ккал/моль. Можно полагать, что данный переход вызван «размораживанием» подвижности концов полимерных цепей.

Переход с энергией активации 9 ккал/моль при  $-91^\circ$ , по-видимому, является результатом движения четырех или более алифатических атомов углерода, которые при своем движении сохраняют конфигурацию «коленчатого вала». При измерениях, проведенных методом вынужденных резонансных колебаний [6] на частоте 150 гц (рис. 2, кривая 1), этот переход наблюдается при  $-69^\circ$ . Такое смещение температуры при изменении частоты колебаний подтверждает релаксационный характер перехода. На

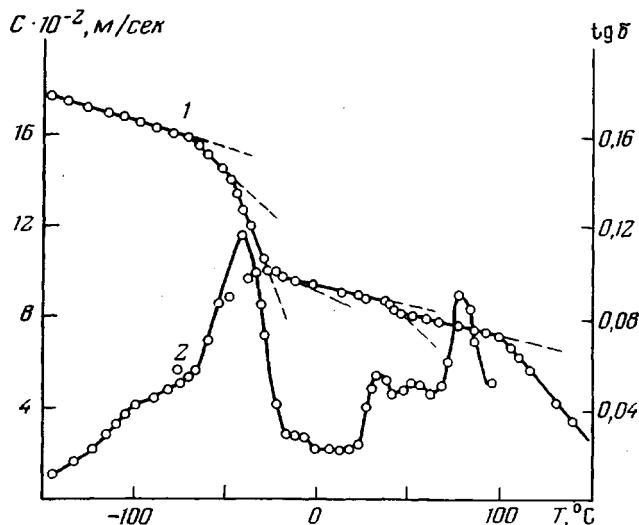


Рис. 2. Температурные зависимости скорости звука (1) и  $\operatorname{tg} \delta$  (2) в ПВДФ ( $\rho = 1,77 \text{ г/см}^3$ ) на частоте 150 гц

рис. 2 (кривая 2) ему соответствует размытый максимум, на высокотемпературную ветвь которого накладывается пик, связанный с сегментальным движением микроброуновского типа. Оба описанных выше низкотемпературных перехода являются аналогом  $\gamma$ -релаксации мультиплетного типа, которая обычно наблюдается у ПЭ [6].

Наиболее резкое изменение температурного коэффициента скорости звука ( $\Delta C_t / \Delta T = 18,1 \text{ м/сек·град}$ ) на рис. 1 наблюдается при  $-56^\circ$ . Эта температура является температурой стеклования  $T_c$  ПВДФ. На более высоких частотах она смещается к  $-48^\circ$  (рис. 2). Интересно, что из дилатометрических измерений [1] было обнаружено, что у ПВДФ температура стеклования равна  $-52^\circ$ , а максимум мнимой компоненты диэлектрической постоянной расположен при  $-27^\circ$ . Рис. 1 показывает, что максимум  $\operatorname{tg} \delta$ , соответствующий переходу аморфных областей из стеклообразного в высокоэластическое состояние, наблюдается при  $-40^\circ$ .

На кривой  $\operatorname{tg} \delta = f(T)$  при  $16^\circ$  виден слабый пик, положение которого почти совпадает с положением максимума  $\operatorname{tg} \delta$  в ПТФЭ [6], обусловленного «размораживанием» крутильных колебаний, которое приводит к переходу кристаллитов ПТФЭ из одной кристаллической модификации в другую.

На рис. 1 при  $43^\circ$  наблюдается температурный переход, положение которого на шкале температур не зависит ни от степени кристалличности, ни от частоты (рис. 2, кривая 1). Можно с уверенностью утверждать, что этот температурный переход имеет нерелаксационный характер, однако для выяснения его механизма необходимы дальнейшие исследования

Рис. 1 показывает, что на кривой 2 при  $87^\circ$  наблюдается интенсивный и размытый пик, высота которого уменьшается при отжиге (кривая 1'). На низкотемпературной ветви этого пика располагаются дополнительные максимумы, которые, однако, маскируются основным мощным пиком при  $87^\circ$ . Так как высота последнего уменьшается при увеличении кристалличности, то естественно предположить, что он не связан с подвижностью в кристаллических областях. В то же время пик, связанный с «размораживанием» сегментального движения в аморфных областях, расположен при значительно более низкой температуре ( $-40^\circ$ ). Не исключено, что рассматриваемый максимум вызван «размораживанием» сегментального движения в паракристаллических областях ПВДФ. Однако в ряде работ указывается, что высокотемпературный пик связан с подвижностью в кристаллических областях [1, 4, 5]. Выход из этого противоречия подсказывают результаты акустических измерений, проведенных методом вынужденных резонансных колебаний. На рис. 2 отчетливо наблюдаются максимумы при  $35$ ,  $52$  и  $78^\circ$ . Высота первых двух пиков возрастает с ростом кристалличности, а последнего при этом убывает. Таким образом, не исключено, что в работах различных исследователей [1—5] речь идет об интерпретации совершенно различных максимумов потерь.

Следует заметить, что акустические свойства ПВДФ в значительной степени напоминают соответствующие свойства ПЭ и ПТФЭ [6]. Действительно, при низких температурах в ПВДФ прослеживается явная аналогия с ПЭ (мультиплетный  $\gamma$ -релаксационный процесс, переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние). При высоких температурах проявляются характерные свойства ПТФЭ (пик механических потерь при  $16^\circ$ , переход нерелаксационного типа, переходы, обусловленные молекуллярной подвижностью в кристаллических областях). Эта аналогия не является случайной, так как повторяющееся звено макромолекулы ПВДФ по своему химическому строению занимает промежуточное место между строением звеньев ПЭ и ПТФЭ.

Наиболее высокотемпературные переходы, наблюдаемые на рис. 1 при  $160$  и  $176^\circ$ , связаны с плавлением кристаллитов ПВДФ. Результаты более подробного изучения этой области иллюстрирует рис. 3, из которого видно, что интервал плавления, фиксируемый по изломам на кривых 1—3, для образцов с разной плотностью изменяется незначительно, несколько смешаясь в сторону более низких температур при уменьшении плотности. Так, для образца с  $\rho = 1,77 \text{ г/см}^3$  (кривая 1) начало плавления происходит при  $154^\circ$  и смешается к  $160^\circ$  в образце с  $\rho = 1,79 \text{ г/см}^3$  (кривая 3). Окончание плавления, определяемое высокотемпературным изло-

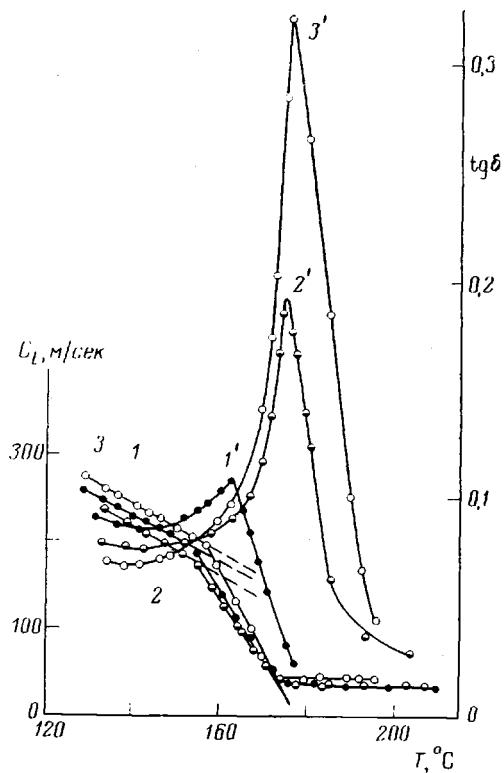


Рис. 3. Температурные зависимости  $C_t$  (1—3) и  $\operatorname{tg} \delta$  (1'—3') при  $\rho = 1,77$  (1, 1'); 1,78 (2, 2') и  $1,79 \text{ г/см}^3$  (3, 3')

мом на кривых 1—3, происходит при 173—177°. В то же время высота пика  $\text{tg } \delta_{\max}$  при отжиге существенно возрастает и более заметно смещается в сторону высоких температур (кривые 1' — 3'). Из рис. 3 видно также, что выше температуры плавления различия в плотности ПВДФ не влияют на величину скорости звука, а значит и величину равновесного модуля сдвига в области расплава.

На основании этих результатов можно предположить, что при отжиге ПВДФ уменьшается дефектность в кристаллической структуре и увеличивается объемная доля кристаллитов. Это подтверждается резким увеличением  $\text{tg } \delta_{\max}$  и значительным его смещением в высокотемпературную область при плавлении. Высказанное предположение подтверждается и тем, что при отжиге увеличивается высота пиков  $\text{tg } \delta$  при 35 и 52°, связанных с подвижностью в кристаллических областях ПВДФ (рис. 2, кривая 2). В то же время интервал плавления для образцов с разной плотностью изменяется незначительно, что свидетельствует о несущественном увеличении размеров кристаллитов полимера в процессе отжига. По этой же причине и высокотемпературный излом  $C_t = f(T)$  на рис. 3 (кривые 1—3), соответствующий окончанию процесса плавления, не смещается по температурной шкале при изменении плотности ПВДФ, и остается неизменной величина равновесного модуля сдвига  $C_0 = 3,8 \cdot 10^7 \text{ дин}/\text{см}^2$ .

Научно-исследовательский институт  
пластических масс

Поступила в редакцию  
28 XI 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Sasabe, S. Saito, M. Asakina, H. Kakutani, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1405, 1969.
2. Y. Ishida, M. Vatanabe, K. Kakutani, Kolloid-Z., 200, 48, 1964.
3. A. Peterlin, J. D. Holbrook, Kolloid-Z., 203, 68, 1965.
4. N. Koizumi, S. Yano, K. Tsunashima, J. Polymer Sci., B7, 59, 1969.
5. S. Yano, J. Polymer Sci., 8, A-2, 1057, 1970.
6. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973.
7. И. И. Перепечко, О. В. Старцев, Акустич. ж., 20, 755, 1974.

УДК 541.64 : 542.952 : 547.39

#### ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РАДИКАЛЬНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ АКРИЛОВЫХ КИСЛОТ

Н. И. Гальперина, В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский,  
А. Д. Абкин, В. Д. Моисеев

Ранее нами была подробно изучена кинетика гомогенной радикальной полимеризации акриловой, метакриловой и фторакриловой кислот в воде, формамиде и ДМСО [1, 2]. Было установлено существенное влияние природы растворителя на общую скорость полимеризации, обусловленное главным образом изменением константы скорости реакции роста цепей  $k_p$  и в меньшей степени — константы скорости реакции обрыва полимерных цепей  $k_b$ . Установленное изменение кинетических параметров полимеризации зависит не только от природы растворителя, но определяется также в некоторой степени природой мономера. Наибольшая зависимость общей скорости процесса и величины  $k_p$  наблюдается при полимеризации акриловой, наименьшая — в случае фторакриловой кислоты.

Аналогичное влияние природы растворителя было обнаружено ранее при полимеризации акриламида и метакриламида [3]. Авторы [3] объяс-