

плавление в полиамидах сопровождаются прохождением через минимум коэффициентов теплопроводности и температуропроводности при максимальном значении удельной теплоемкости (рис. 2, в). Следует заметить, что в области температур вблизи  $T_{пл}$  применение указанного выше метода измерения  $\lambda$  и  $a$  становится некорректным из-за большого изменения температуры образца во время опыта и соответственно из-за существенной зависимости теплофизических свойств от температуры. Поэтому в этой узкой области температур кривые на рис. 2, а и б указаны пунктиром, так как о характере зависимостей  $\lambda=f(T)$  и  $a=f(T)$  и величине минимума на этих кривых можно лишь предполагать.

Результаты данной работы находятся в хорошем соответствии с полученными ранее [15, 16] теоретическими выводами о возможности прохождения через минимум в области фазового перехода первого рода кинетических свойств системы, в частности скорости распространения упругих волн и температуропроводности.

Киевский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института искусственного волокна  
Киевский политехнический институт

Поступила в редакцию  
18 VI 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. K. Ueberreiter, H.-J. Orthmann, Z. Naturforschung, 5a, 101, 1950.
2. Л. Н. Черкасова, Ж. физ. химии, 33, 1928, 1959.
3. H. Frielingdorf, Chem.-Ingr.-Techn., 32, 291, 1960.
4. J. Hennig, W. Knapp, P. Lohe, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 189, 114, 1963.
5. R. D. Biggs, R. P. Guenther, Modern Plast., 40, 126, 1963.
6. D. Hansen, C. C. Ho, J. Polymer Sci., A3, 659, 1965.
7. Б. А. Арутюнов, В. С. Биль, Механика полимеров, 1966, 793.
8. H. Tautz, J. Polymer Sci., C 16, 3723, 1968.
9. A. V. Tobolsky, N. H. Canter, J. Polymer Sci., C 14, 21, 1966.
10. А. Н. Гаврилов, В. П. Володин, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., Б14, 687, 1972.
11. И. И. Чернобыльский, В. И. Кириченко, А. Н. Пивень, Сб. Термо- и массоперенос, т. VII, «Наука и техника», 1968, стр. 596.
12. А. Б. Баширов, А. М. Манукян, Механика полимеров, 1974, 564.
13. А. Н. Пивень, В. И. Кириченко, Высокомолек. соед., А17, 1802, 1975.
14. В. О. Фогель, П. Г. Алексеев, Инженерно-Физический ж., 5, 35, 1962; И. И. Чернобыльский, М. И. Павлищев, К. Г. Тертышник, Сб. Химическое машиностроение, вып. 2, «Техника», 1965.
15. В. К. Семенченко, Коллоидн. ж., 24, 323, 1962.
16. В. К. Семенченко, М. М. Мартынюк, Коллоидн. ж., 24, 611, 1962.

УДК 541.64:536.4

#### ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НА ТЕМПЕРАТУРУ ПЛАВЛЕНИЯ БИНАРНЫХ СОПОЛИМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

*P. A. Набережных, А. Д. Сорокин, Е. Л. Гальперин,  
Е. В. Волкова, А. Ф. Симакина*

Сополимеры тетрафторэтилена (ТФЭ) с фторолефинами и этиленом являются перспективными фторопластами, обладающими комплексом весьма ценных свойств [1, 2]. Известно, что состав сополимера в значительной степени определяет его свойства и, следовательно, практическую ценность. В литературе имеются данные по температурам плавления  $T_{пл}$  некоторых сополимеров ТФЭ с этиленом [3, 4], винилфторидом (ВФ) [5, 6], гекса-

фторпропиленом (ГФП) [7, 8]. Однако различие в способах получения, а также отсутствие в большинстве случаев данных по составу сополимеров снижает ценность имеющейся информации. В связи с вышеизложенным представляло интерес выяснить влияние состава на температуру плавления ряда сополимеров ТФЭ, синтезированных в одинаковых условиях.

Исследовали сополимеры ТФЭ с этиленом, ВФ, винилиденфторидом (ВДФ), трифторэтиленом (ТРФЭ), трифторхлорэтиленом (ТФХЭ) и ГФП в широком интервале их составов. Образцы сополимеров получали полимеризацией в массе. Условия получения и методика определения состава сополимеров описаны ранее [9].

Определение температур плавления сополимеров различного состава проводили методом ДТА на фотогравирирующем пирометре ФПК-55 при скорости нагревания 3 град/мин (эталон – фтористый кальций). Исследуемые образцы сополимеров имели форму цилиндров диаметром 7 мм, высотой 6–8 мм и весом 0,3–0,4 г. За температуру плавления сополимера принимали положение максимума эндотермического пика на термограмме. Методика обеспечивала отклонение максимумов в параллельных определениях не более 2°.

Зависимость  $T_{пл}$  сополимеров от содержания в них ТФЭ представлена на рис. 1, там же приведены значения  $T_{пл}$  соответствующих гомополимеров, синтезированных в аналогичных условиях. Видно, что введение в цепь ПТФЭ мономерных звеньев второго компонента приводит к снижению  $T_{пл}$ . Наиболее резкое снижение имеет место в случае сополимера ТФЭ с ГФП. Так, в области составов 0–10 мол. % ГФП  $T_{пл}$  снижается практически линейно со скоростью ~9° на 1 мол. % ГФП, что может быть использовано для оценки состава сополимера.

Минимальная скорость понижения  $T_{пл}$  наблюдается для сополимера ТФЭ с ТРФЭ, причем зависимость  $T_{пл}$  от состава линейна во всей области составов. Для сополимеров ТФЭ с ВФ, ТФХЭ и ВДФ линейный ход зависимости сохраняется до составов, соответствующих содержанию 40–70 мол. % второго компонента. На кривой плавления сополимера ТФЭ с ВДФ имеется отчетливый минимум при содержании ТФЭ ~20 мол. %. Глубокий минимум наблюдается и для сополимера ТФЭ с этиленом в области составов 25–35 мол. % этилена, а при эквимольном составе имеется заметный максимум. Таким образом, кривые плавления исследуемых сополимеров ТФЭ существенно различаются между собой.

Все рассмотренные в работе сополимеры ТФЭ (за исключением сополимера с ГФП) синтезированы из мономеров, гомополимеры которых легко кристаллизуются. Это приводит к тому, что при наличии в цепи сополимера протяженных участков, состоящих из звеньев того или иного компонента, возможна их кристаллизация независимо друг от друга.  $T_{пл}$  таких сополимеров должна определяться только составом и не зависеть от химической природы второго компонента [10]. Характер распределения звеньев второго компонента в цепи сополимера, по-видимому, также должен оказывать влияние на  $T_{пл}$ .

В соответствии с ранее опубликованными значениями констант сополимеризации [9], изучаемые сополимеры характеризуются различным типом распределения мономерных звеньев вдоль цепи. В сополимерах ТФЭ с ТРФЭ и ТФХЭ распределение мономерных звеньев обоих видов является статистическим. В сополимерах ТФЭ с этиленом, ВФ и ВДФ определенный вклад вносят структуры с правильным чередованием звеньев ТФЭ и сомономера. Если в сополимерах с этиленом этот эффект является преобладающим, в сополимерах с ВФ выражен в меньшей степени, то в сополимерах с ВДФ определяющим является уже статистический тип распределения. Эти выводы подтверждены также данными рентгеновских исследований ориентированных образцов сополимеров ТФЭ с этиленом [4], ВДФ, ТРФЭ [11] и ВФ [6].

Следует отметить, однако, что в области составов, близких к ПТФЭ, распределение звеньев второго компонента во всех случаях можно считать статистическим, так как, по данным рентгеноструктурного анализа, только

один тип звеньев, а именно ТФЭ, принимает участие в кристаллизации [11]. Тогда согласно [10], справедливо выражение

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T_{\text{пл}^0}} = \frac{R}{\Delta H_m} \ln(1-x),$$

где  $T_{\text{пл}}$  и  $T_{\text{пл}^0}$  — температуры плавления ПТФЭ и сополимера соответственно,  $\Delta H_m$  — теплота плавления ПТФЭ,  $x$  — мольная доля второго компонента,  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Учитывая, что при сополимеризации ТФЭ с другими фторолефинами в полимерную цепь входят звенья второго компонента, состоящие частично

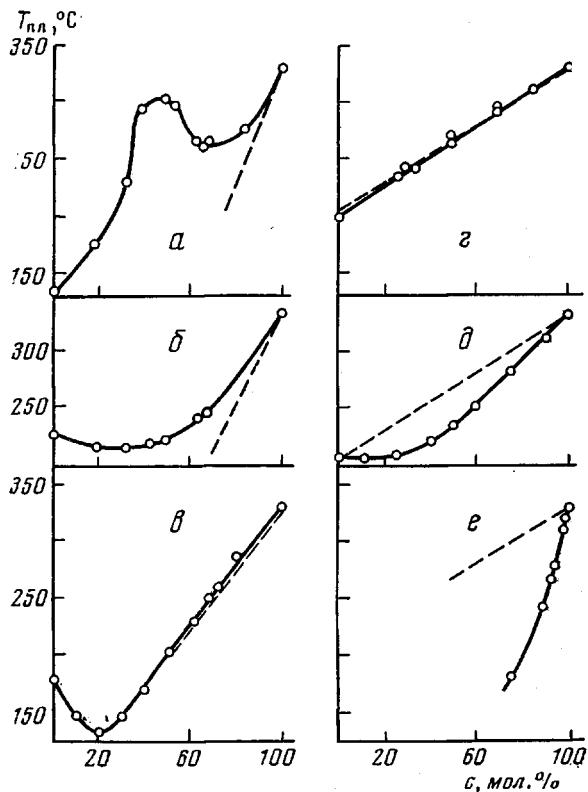


Рис. 1. Зависимость  $T_{\text{пл}}$  от содержания ТФЭ в сополимерах с этиленом (a), ВФ (б), ВФД (c), ТРФЭ (d), ТФХЭ (e) и ГФП (f)

из тех же атомов и групп, что и ПТФЭ, правильнее было бы рассматривать не содержание второго компонента в целом, а лишь атомов или групп, отличных от  $\text{CF}_2$  (например, Н, Cl или  $\text{CF}_3$  в сополимерах ТФЭ с ТРФЭ, ТФХЭ и ГФП соответственно). Атомы Н, Cl и группа  $\text{CF}_3$  являются дефектами молекулярной структуры ПТФЭ, которые при малом их содержании в сополимере всегда распределены статистически. Распределение дефектов, т. е. атомов Н в сополимерах ТФЭ с этиленом, ВФ и ВДФ одинакового элементного состава, даже при очень малом их содержании различается между собой и не является полностью статистическим, как в случае сополимера с ТРФЭ.

Принимая в качестве  $x$  мольную долю атомов фтора, замещенных указанными выше дефектами (Н, Cl или  $\text{CF}_3$ ), и  $\Delta H_m=1370$  кал/моль, по уравнению, приведенному выше, можно рассчитать изменение  $T_{\text{пл}}$  в зависимости

от состава сополимера. Рассчитанная таким образом зависимость для всех исследуемых сополимеров изображена пунктиром на рис. 1. Для статистического сополимера ТФЭ с ТРФЭ рассчитанная и экспериментальная зависимости  $T_{\text{пл}}$  практически совпадают во всей области составов. Этот факт, а также данные рентгеноструктурного анализа [11] указывают на то, что

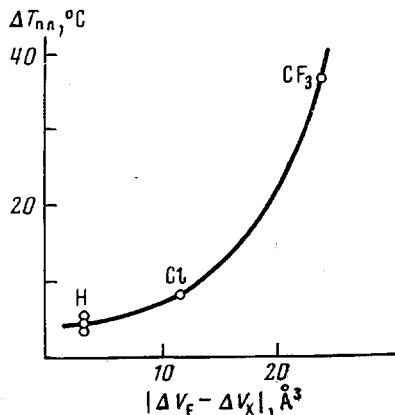


Рис. 2. Влияние объемного фактора заместителя  $|\Delta V_f - \Delta V_x|$  на скорость понижения  $T_{\text{пл}}$  сополимера ТФЭ  $\Delta T_{\text{пл}}$

в области составов с малым содержанием второго компонента. При увеличении содержания его в сополимере из-за тенденции к правильному чередованию мономерных звеньев экспериментальные значения  $T_{\text{пл}}$  начинают превышать величины, рассчитанные для статистического сополимера.

В статистических сополимерах ТФЭ с ТФХЭ и ГФП, вторые компоненты которых содержат объемные заместители атомов F, экспериментальные значения  $T_{\text{пл}}$  существенно ниже рассчитанных даже в области составов, близких к ПТФЭ.

Таким образом, на скорость понижения  $T_{\text{пл}}$  ПТФЭ влияет не столько характер распределения дефектов в цепи, сколько их объемный фактор. Это видно из рис. 2, где изображена зависимость скорости понижения  $T_{\text{пл}}$  ( $\Delta T_{\text{пл}}$  — в расчете на 1 моль. % атомов F, замещенных другими атомами или группой CF<sub>3</sub>) от разницы инкрементов объема атома F и соответствующего дефекта ( $|\Delta V_f - \Delta V_x|$ ) [13].

Характер же распределения мономерных звеньев второго компонента оказывается на виде кривых плавления, особенно вблизи эквимольного состава сополимера. Так, правильная регулярность чередования обоих типов мономерных звеньев в сополимере ТФЭ с этиленом и строгая его стереорегулярность являются причиной появления максимума на кривой плавления [4]. Отсутствие максимума на кривой зависимости  $T_{\text{пл}}$  — состав для сополимера ТФЭ с ВФ можно объяснить тем, что эффект чередования мономерных звеньев здесь выражен четко и сополимер (как и сам ПВФ) не является стереорегулярным [6, 9].

Поступила в редакцию  
19 VI 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

- Л. В. Осипова, Ю. А. Новикова, Химич. пром-сть за рубежом, НИИТЭХИМ, 1972, вып. 12 (120), стр. 3.
- С. Г. Малкевич, Л. В. Черешкевич, З. К. Наумова, Н. С. Дмитриева, Н. Г. Стаборовская, Н. Г. Львова, Л. Г. Кочкина, Т. Г. Макеенко, В. А. Ерохова, Пласт. массы, 1970, № 5, 13.
- Y. Tabata, H. Stibano, H. Cobue, J. Polymer Sci., A2, 1977, 1964.

4. Е. Л. Гальперин, Р. А. Набережных, А. Д. Сорокин, Е. В. Волкова, Сб. Карбоцепные полимеры, «Наука», 1977.
5. Бельг. пат. 635081, 1963; Chem. Abstrs, 62, 663c, 1965.
6. G. Natta, G. Allerga, I. W. Bassi, D. Sianesi, G. Caporiccio, E. Torti, J. Polymer Sci., A3, 4263, 1965.
7. C. W. Wilson, E. R. Sancet, J. Polymer Sci., C8, 97, 1965.
8. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, v. 13 Ed. H. F. Mark. N. Y., 1970, p. 523, 654.
9. Р. А. Набережных, А. Д. Сорокин, Е. В. Волкова, А. В. Фокин, Изв. АН СССР, серия химич., 1974, 232.
10. Л. Манделкерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1965.
11. Е. Л. Гальперин, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., А18, № 12, 1976.
12. Е. Л. Гальперин, Высокомолек. соед., Б17, 903, 1975.
13. А. И. Китайгородский, Молекулярные кристаллы, «Наука», 1971, стр. 30.

УДК 541.64:539.2

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ ОБЫЧНЫХ И СТРУКТУРИРОВАННЫХ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

**Г. Т. Ткаченко, А. В. Подалинский, И. В. Баранец,  
Ю. Н. Федоров**

В настоящее время имеется лишь ограниченная информация о том, отражается ли молекулярная структура бутадиен-нитрильных эластомеров на их надмолекулярной структуре, а если отражается, то в какой степени. Между тем получение такой информации имеет важное значение как для интерпретации наблюдаемых в электронный микроскоп надмолекулярных образований в полимерах, так и для оценки их влияния на свойства последних.

В связи с этим нами было выполнено электронно-микроскопическое исследование двух разновидностей бутадиен-нитрильного сополимера, резко различающихся по молекулярному строению — обычного каучука СКН-40М и структурированного в процессе полимеризации каучука СКН-40СШ. В то время как первый из них состоит из обычных линейных и слабо разветвленных макромолекул, основными структурными единицами второго являются преимущественно сильно сплитые частицы микрогеля [1, 2].

Молекулярные характеристики исследованных образцов, определенные по данным вискозиметрических измерений и седиментации в ультрацентрифуге их растворов или дисперсий, представлены в таблице. Посредст-

Молекулярное строение сравниваемых эластомеров

| Характеристика основных структурных единиц полимера           | СКН-40М          | СКН-40СШ          |
|---|------------------|-------------------|
| Тип   | Макромолекула    | Частица микрогеля |
| Содержание в полимере, %                                      | 100              | 84                |
| Средняя молекулярная масса                                    | $140 \cdot 10^3$ | $30 \cdot 10^6$   |
| Среднее число узлов, приходящихся на одну структурную единицу | 0,2              | $5 \cdot 10^2$    |
| Средние размеры в конденсированном состоянии, Å               | —                | 450               |

вом электронного микроскопа типа JEM-6 были изучены оттененные платиной пленки каучуков, полученные из растворов в метилэтилкетоне (МЭК), этилацетате и хлороформе, а также одноступенчатые угольно-платиновые реплики со сколов блоков полимеров.