

6. Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, Н. К. Лебедев, В. Г. Цветков, С. Г. Дургарьян, Б. С. Хотимский, Высокомолек. соед., A19, 513, 1977.
7. S. Alford, M. Dole, J. Amer. Chem. Soc., 77, 4774, 1955.
8. G. Adam, G. H. Gibbs, J. Chem. Phys., 43, 139, 1965.
9. R. J. Minchak, H. Tucker, Polymer Preprints, 13, 885, 1972.
10. Б. Вундерлих, Г. Баур, Теплоемкость линейных полимеров, «Мир», 1972, стр. 151.
11. H. H. Huffman, M. Eaton, E. D. Oliver, J. Amer. Chem. Soc., 70, 2911, 1948.

---

УДК 541.64:539.2

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРА

*Зверев М. П., Бараш А. Н., Литовченко Г. Д.,  
Костина Т. Ф.*

В настоящее время работами ряда исследователей [1–7] установлено, что условия синтеза поливинилиденфторида (ПВДФ) и условия получения изделий на его основе влияют на структуру (конформацию молекул) полимера, однако отсутствуют данные, связанные с влиянием конформации цепей на свойства этого полимера. Между тем для некоторых полимеров [8–10], в частности ПП и ПЭТФ, показано, что полиморфные превращения сказываются на механических свойствах пленок и волокон.

В представленной работе предпринята попытка изучить свойства ПВДФ и конформационные превращения молекул полимера в зависимости от химической природы растворителя, температуры получения пленок путем испарения растворителя и степени их вытягивания, а также свойства пленок, полученных из смеси ПВДФ с другими фторполимерами. Проведение подобного исследования имеет практическое значение, поскольку ПВДФ применяется для изготовления пленок и волокон, используемых для целей технического назначения [11].

Объектом исследования являлся ПВДФ, полученный методом химического инициирования реакции полимеризации с различными значениями  $[\eta]$  в ДМФ: 1,54; 1,6; 1,7; 2,2 и 2,6  $\text{dL/g}$ . Все исследуемые партии полимера имели исходную конформацию молекул 1 (см. ниже). В качестве растворителей ПВДФ использовали ДМФ, циклогексанон (ЦГ) и метилэтилкетон (МЭК). При изучении свойств смесей полимеров применяли поливинилфторид (ПВФ) и сополимер тетрафторэтилена с винилиденфторидом с содержанием последнего 70% (ТФЭ — ВДФ).

Теплоты растворения определяли на адиабатическом калориметре системы Скуратова [12]. Механические свойства пленок измеряли на динамометре типа Поляни [13] в интервале температур 20–180°. Конформацию молекул ПВДФ в растворе и пленках, приготовленных путем испарения растворителя при 100 и 130°, а также в смеси с указанными выше фторполимерами определяли по ИК-спектрам, приведенным на рис. 1. Конформация 2, содержащая последовательно чередующиеся *транс*-А-*транс*-В-звенья, образующие укороченный плоский зигзаг, характеризуется полосами поглощения 560, 630, 765, 795, 920  $\text{cm}^{-1}$ . Конформация 1, построенная в виде обычного плоского зигзага, дает полосы поглощения 440, 465 и 1280  $\text{cm}^{-1}$ . В спектре конформации 3, отличающейся от конформации 1 углами внутреннего вращения, отсутствуют или слабо выражены полосы, наблюдаемые в спектре конформации 1.

В табл. 1 приведены дипольные моменты растворителей  $\mu$ , характеристические вязкости  $[\eta]$  растворов ПВДФ, константы Хаггинса  $K$  и конформации макромолекул в растворе, из которых видно, что молекулы ПВДФ сохраняют исходную конформацию в менее полярных растворителях — ЦГ и МЭК, в то время как в ДМФ происходят конформационные превращения 1→3.

Подобные превращения, как это следует из табл. 1, по-видимому, обусловлены значительным взаимодействием молекул полимера с молекулами ДМФ. Можно предположить, что наблюдаемые при растворении полимера в ДМФ положительные тепловые эффекты обусловлены конформационными превращениями. Так, теплоты растворения полимера с исходными конформациями молекул 3 и 1 в ДМФ равны — 2,2 и 1,5 кал/г полимера соответственно. Увеличение теплового эффекта растворения на 3,7 кал/г связано с конформационным переходом макромолекул 1→3 при растворении. Превращение молекул ПВДФ из конформации 3 в конформацию 1 возможно в том случае, если истечение раствора полимера происходит в поле сил. Подобные конформационные изменения мы наблюдали для раствора ПВДФ в ДМФ различной концентрации (до 15%) при течении его через отверстие капилляра с отношением длины к диаметру 80 под действием сдвиговых напряжений, соответствующих градиенту скорости  $\sim 10$  сек $^{-1}$ . Однако конформация 3 сохраняется в пленках, полученных испарением растворителя при 100°. Если же испарение растворителя осуществить выше 100°, то наблюдается переход макромолекул из конформации 3 в конформацию 2.

Итак, путем изменения природы растворителя и условий формования можно получить пленки с различной структурой, которая влияет на их механические свойства.

Из табл. 2 видно, что механическая прочность пленок зависит от конформации молекул ПВДФ. Более высокую прочность имеют пленки полимера с конформацией 3.

Опыты по вытягиванию пленок, полученных из растворов ПВДФ с  $[\eta]=2,2$  и 2,6, на 20–1000% в интервале температур 20–180° показали, что при указанных условиях не наблюдается полиморфных превращений молекул полимера, т. е. в этих случаях сохраняются конформации, которые были в невытянутых образцах.

При вытягивании пленок ПВДФ с более низкими значениями  $\eta$  (1,6; 1,7) наблюдается частичный или полный переход макромолекул из конформации 3 в конформацию 1, причем этот переход реализуется при деформации пленок на 10–20%. Прочности пленок с исходными конформациями 3 и 1 практически одинаковы.

Известно [14], что разрывная нагрузка полимера, имеющего одинаковое число несущих нагрузку цепей при температуре жидкого азота, величина постоянная. На рис. 2 показана зависимость разрывной нагрузки, измеренной при температуре жидкого азота, от степени вытягивания  $\lambda$  для образцов ПВДФ ( $[\eta]=2,6$ ) с различной конформацией цепей. Видно,

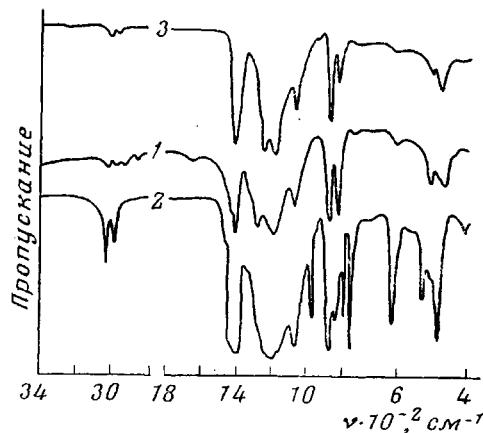


Рис. 1. ИК-спектры ПВДФ с конформациями молекул 1–3 (цифры у кривых)

Таблица 1  
Конформация макромолекул ПВДФ  
в различных растворителях при 25°  
(исходная конформация 1)

Растворитель	$\mu$ , дебаи	$[\eta]$ , дл/г	$K$	Конформация
МЭК	2,75	0,91	0,94	1
ЦГ	2,80	1,02	0,81	1
ДМФ	3,84	1,60	0,40	3

что пленки с конформацией 3 имеют более высокое значение разрывной нагрузки, что связано с большей плотностью несущих нагрузку цепей. Аналогичные зависимости изменения прочности от структурных превращений наблюдали для ПП [8, 9] и ПЭТФ [10].

ИК-спектры вытянутых пленок в поляризованном свете имеют значительную поляризацию ряда полос поглощения, что свидетельствует о высокой ориентации полимера, но спектры ориентированных пленок в неполяризованном свете совпадают со спектрами исходных образцов [15].

Для изменения свойств ПВДФ изделия из него получают из смеси этого полимера с другими фторполимерами (ПВФ и сополимер ТФЭ —

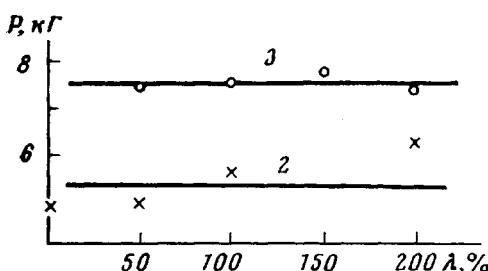


Рис. 2. Изменение разрывной нагрузки пленок ПВДФ с конформациями молекул 2 и 3 от степени вытягивания

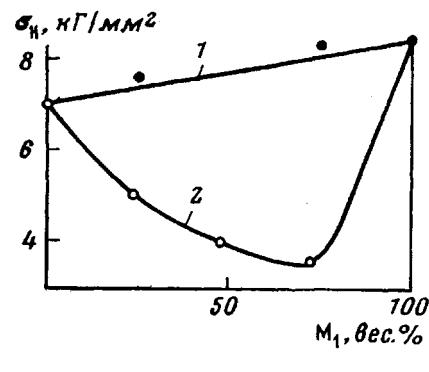


Рис. 3. Зависимость механической прочности от состава исходной смеси  $M_1$ , для системы ПВДФ — сополимер ТФЭ — ВДФ (1) и ПВДФ — ПВФ (2)

ВДФ). Так, для системы ПВДФ — сополимер ТФЭ — ВДФ прочность изменяется аддитивно, в то время как для системы ПВДФ — ПВФ наблюдается значительное отклонение прочности от аддитивного значения (рис. 3, кривая 2). Такое изменение прочности связано, как было показано ранее [16], с образованием гетерогенной системы при получении пленок из несовместимых смесей фторполимеров. При этом для молекулярно-совместимой системы ПВДФ — сополимер ТФЭ — ВДФ наблюдается конформационный переход молекул ПВДФ, в то время как для системы

Таблица 2

**Влияние условий получения пленок из ПВДФ на конформацию макромолекул и механические свойства**

Температура получения пленок, °C	Конформация	Прочность ( $\kappa\text{Г}/\text{мм}^2$ ) при $T, ^\circ\text{C}$		Удлинение (%) при $T, ^\circ\text{C}$	
		25	-120	25	-120
100	3	2,82	13,80	34,8	15,2
130	2	2,43	8,75	53,1	9,3

ПВДФ — ПВФ конформационных превращений не наблюдается. Действительно, как следует из рис. 4, на котором приведены ИК-спектры смесей ПВДФ с ПВФ и сополимером ТФЭ — ВДФ, конформация молекул ПВДФ в исследуемых смесях различна при идентичных условиях получения пленок (прогрев при  $200^\circ$ , 30 мин.). Молекулы ПВФ и сополимера ТФЭ — ВДФ имеют конформацию плоского зигзага и не меняют ее при прогревании [15, 16], тогда как молекулы ПВДФ в смеси с ПВФ имеют конформацию 3 (рис. 4, кривая 2), а в смеси с сополимером ТФЭ — ВДФ — конформацию 2 (рис. 4, кривая 4).

Таким образом, приведенные данные показывают, что конформация молекул ПВДФ в растворах определяется качеством применяемого растворителя; при получении пленок из растворов зависит от температуры испарения растворителя, а в случае приготовления пленок из смесей полимеров — от природы второго фторсодержащего компонента. В исследуемых условиях происходят обратимые переходы молекул ПВДФ 1=3 и 2=3, но не наблюдается обратимого перехода 1=2. Незначительные

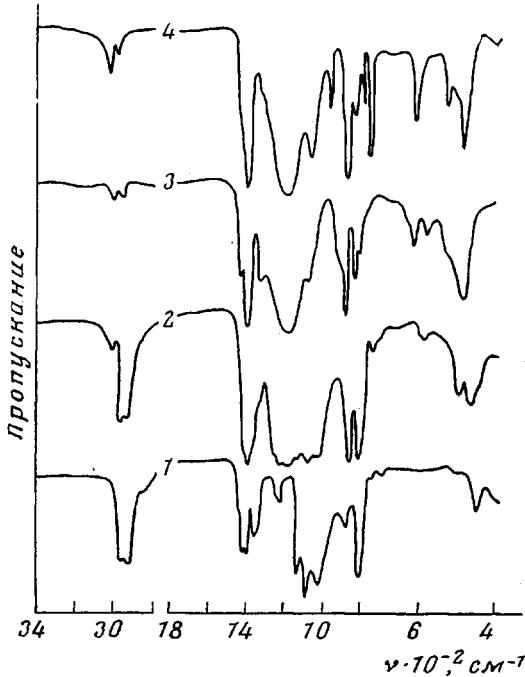


Рис. 4. ИК-спектры образцов пленок:  
 1 — ПВФ; 2 — смесь 50% ПВФ — 50% ПВДФ; 3 —  
 сополимер ТФЭ — ВДФ; 4 — смесь 50% ПВДФ — 50%  
 сополимер ТФЭ — ВДФ

различия в прочностях пленок с конформациями 3 и 1, по-видимому, связаны с постоянным числом проходных цепей полимера. Более высокие значения прочности пленок с конформацией 3 по сравнению с прочностью пленок, имеющих конформацию 2, объясняются большей плотностью несущих нагрузку полимерных цепей.

Всесоюзный научно-исследовательский  
и проектный институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
29 III 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Лещенко, В. Л. Карпов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 1, 1538, 1959; 5, 953, 1963.
2. G. Gortili, G. Zerbi, Spectrochim. acta, A23, 285, 2216, 1967; H. Ryozo, K. Masamichi, J. Hiroyuki, Polymer J., 3, 591, 1972.
3. Б. П. Космынин, Е. Л. Гальперин, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., А12, 1254, 1970.
4. Е. Л. Гальперин, Высокомолек. соед., Б17, 803, 1975.
5. А. А. Ремизова, И. В. Кулешов, М. А. Мартынов, Высокомолек. соед., Б18, 258, 1976.
6. R. P. Tenlings, J. H. Dumbleton, R. L. Miller, J. Polymer Sci., B6, 441, 1968.
7. А. Н. Бараш, Г. Д. Литовченко, М. П. Зверев, Т. Ф. Костина, Н. П. Кручинин, Химич. волокна, 1975, № 3, 25.
8. M. Compostella, A. Coen, F. Bettinotti, Angew. Chemie, 74, 618, 1962.
9. М. П. Зверев, Т. Ф. Костина, Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, Химич. волокна, 1968, № 3, 54.

10. М. П. Зверев, Л. А. Половихина, Высокомолек. соед., A18, 2418, 1976.
  11. Дж. Ку, Сб. Фторполимеры, «Мир», 1975, стр. 487.
  12. С. М. Скуратов, Коллоидн. ж., 9, 133, 1947.
  13. Р. Л. Фогельсон, Ю. С. Лазуркин, Ж. техн. физики, 21, 267, 1951.
  14. А. В. Савицкий, Б. Я. Левин, В. П. Демичева, Высокомолек. соед., A15, 1286, 1973.
  15. Г. Д. Литовченко, А. Н. Бараш, М. П. Зверев, Т. Ф. Костина. Ж. прикл. спектроскопии, 21, 936, 1974.
  16. М. П. Зверев, Л. А. Половихина, А. Н. Бараш, Л. П. Милькова, Г. Д. Литовченко, Высокомолек. соед., A16, 1813, 1974.
- 

УДК 541.64:536.7

## О СОВМЕСТИМОСТИ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ БЛИЗКОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

**Бакеев Н. Ф., Жарикова З. Ф., Малинский Ю. М.,  
Изюмников А. Л.**

Как известно, большинство полимеров обладают ограниченной взаимной совместимостью, и их смеси представляют собой двухфазные системы [1]. Основным фактором, определяющим совместимость полимеров, является их химическая природа. Удобными объектами для выяснения влияния химической природы на совместимость служат сополимеры, так как можно непрерывно изменять их состав.

### Характеристика образцов

Полимер	Молекулярная масса
Полибутидиеновый каучук СКДЛ	260 000 *
Сополимеры бутадиена со стиролом:	
СКС-10 ***	— *
СКС-40	— *
СКС-90	150 000 **
СКС-92	18 750 *
СКС-93	400 000 **
СКС-94	500 000 **
СКС-96	37 580 *
ИС	200 000

\* Синтезированы в Воронежском филиале ВНИИСИС: СКС-92, СКС-96 — на барийорганических, СКДЛ — на литийорганических катализаторах.

\*\* Синтезированы в НИФХИ им. Л. Я. Карпова на барийорганических катализаторах [6, 7].

\*\*\* Цифра означает содержание стирольных звеньев (вес. %) в сополимере.

Показано [3], что сополимеры бутадиена с акрилонитрилом совместимы, если их составы различаются не более чем на 3%; для стирол-акрилонитрильных сополимеров эта величина составляет 3,5–4,5% [4]. На основании термодинамических расчетов Скотт [2] установил, что смеси сополимеров образуют однофазную систему, если различие в их параметрах растворимости  $\Delta\delta \leq 0,055$  (при  $T=300^\circ\text{K}$ , плотности  $\rho=1 \text{ г}/\text{см}^3$ ,  $M_w=100 000$ ), и что для сополимеров бутадиена со стиролом это условие выполняется при разнице в их составе, не превышающей 7%.

В данной работе проведено электронно-микроскопическое исследование смесей статистических бутадиен-стирольных сополимеров с целью определения критического для их совместимости различия составов. Для