

Необходимо отметить, что в ИК-спектре метилированного сополимера обнаружены полосы поглощения при 920 и 1050 см^{-1} , характерные для винильных двойных связей. Наличие интенсивных полос поглощения, принадлежащих малеиновому ангидриду, не позволяет обнаружить этих полос в спектре исходного сополимера.

В ПМР-спектре сополимера обнаружена группа сигналов в $4,2$ — $6,0$ м.д., также свидетельствующих о присутствии в сополимере винильных двойных связей.

Таким образом, на основании данных по содержанию двойных связей в сополимере, анализа ИК- и ПМР-спектров, а также результатов озонолиза сополимера винилнорборнена с малеиновым ангидридом можно сделать заключение о преимущественном протекании реакции сополимеризации по эндоциклической двойной связи винилнорборнена.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
15 V 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Pledger, G. Butler, J. Macromolec. Sci., A5, 1139, 1971.
2. M. Ratsch, H. Schmieder, Plaste und Kautschuk, 21, 182, 1974.
3. F. Keller, M. Ratsch, H. Schmieder, Plaste und Kautschuk, 21, 263, 1976.
4. В. А. Климова, Основные микрометоды анализа органических соединений, «Химия», 148, 1967.
5. Л. Физер, М. Физер, Реагенты для органического синтеза, «Мир», т. 2, 1970, стр. 138.
6. J. P. Sharma, A. K. Awasthy, V. K. Shukle, Microchim. acta, 522, 1972.

УДК 541(15+64):539.3:547.321

ИЗМЕНЕНИЕ МИКРОДЕФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛИДЕНФТОРИДА С ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНОМ ПРИ РАДИАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Түйчиев Ш., Султанов Н., Саржина В. И.,
Хакимов Ф. Х., Мухаммадиева А.

Ранее в работе [1] рассматривались особенности изменения микродеформационных свойств сополимера винилиденфторида с гексафторпропиленом при термическом воздействии и облучении дозой 60 Mrad . Показано, что термообработка и облучение приводят к резкому изменению микродеформационных свойств полимера. Однако характер изменения этих свойств при облучении полимера различными дозами был недостаточно изучен. Поэтому цель работы заключается в исследовании поведения микродеформационных свойств полимера в зависимости от дозы облучения.

В качестве объектов исследования были использованы ориентированные пленки из сополимера винилиденфторида с гексафторпропиленом, которые подвергали облучению γ -лучами от источника излучений Co^{60} дозами от 10^3 до 10^8 rad . Механические испытания образцов проводили на разрывных устройствах со скоростью деформации 10 мм/мин . Малоугловые и большеугловые исследования проводили на стандартных установках КРМ-1 и УРС-50И с использованием CuK_{α} -излучения, фильтрованного никелем.

На рис. 1 представлено изменение интенсивности рассеяния в максимуме малоуглового рефлекса I_m от дозы облучения D . Как видно, с ростом D наблюдается падение I_m . На рис. 2 приведена типичная картина изменения распределения интенсивности малоуглового рассеяния в зависимо-

сти от деформации для облученного образца с $D=10^5$ рад, а рис. 3 иллюстрирует изменения микродеформационных свойств сополимера в зависимости от D . Как видно из рис. 2 и 3, как для исходных, так и для облученных образцов с ростом деформации образца ε_0 наблюдаются: падение интенсивности малоуглового рефлекса и смещение рефлекса в сторону малых углов

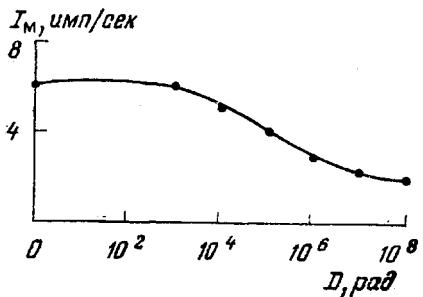


Рис. 1

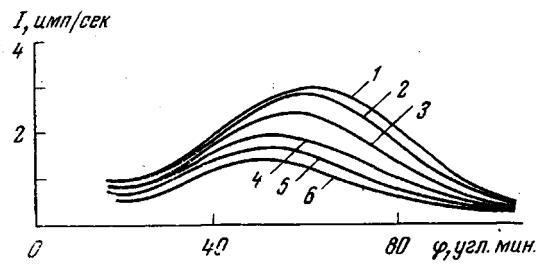


Рис. 2

Рис. 1. Изменение интенсивности рассеяния в максимуме малоуглового рефлекса от дозы облучения

Рис. 2. Изменение распределения интенсивности малоуглового рассеяния в меридиональном направлении для сополимера винилиденфторида с гексафторпропиленом в зависимости от деформации ε_0 : 1 - 0 (исходный образец), 2 - 10, 3 - 20, 4 - 30, 5 - 80 и 6 - 110%

рассеяния; в зависимости $\varepsilon_c=f(\varepsilon_0)$ (ε_c — деформация большого периода) обнаруживаются три участка, где рост ε_0 не вызывает приращения ε_c и $\Delta\varepsilon_c=0$ (участки I и III); в участке II с увеличением ε_0 имеет место неравенство $\varepsilon_c < \varepsilon_0$, т. е. микродеформация по фазе отстает от макродеформации.

Изменение D от 10^3 до 10^5 приводит к исчезновению участка I и вызывает уменьшение протяженности участка II. Дальнейшее увеличение D приводит к резкому уменьшению участков II и III, и при $D=10^7$ рад наблюдается только второй участок. Во всех случаях на участках II и III с ростом ε_0 и D наблюдается линейная зависимость $\varepsilon_c=f(\varepsilon_0)$ и $\varepsilon_c=0$ соответственно.

Следует отметить, что наблюдаемые изменения на малоугловых и большиеугловых картинах являются обратимыми. После разгрузки остаточная деформация ε_{ost} образца составляет $\sim 10\%$, после суточного «отдыха» ε_{ost} исчезает.

Анализ полученных результатов позволяет предположить, что, согласно [1, 2], падение I_m связано с изменением разницы плотностей элементов фибриллярной системы при деформации и облучении. Среди моделей надмолекулярной организации наиболее подходящей для объяснения характера изменения распределения интенсивности малоуглового рассеяния и микродеформационных свойств сополимера являются фибриллы с пучностями в аморфных областях. С ростом ε_0 большая часть цепей из межфибрillлярного пространства затягивается во внутрифибрillлярные аморфные участки, тем самым выравниваются плотности обоих участков и наблюдается падение I_m . Однако в процессе деформации образца происходят упругие сдвиги и проскальзывания фибрill друг относительно друга, что обуславливает соотношение $\varepsilon_c < \varepsilon_0$ и/или $\varepsilon_c=0$ во всех участках. С повышением D происходит сшивание цепных молекул в матрице полимера. Это приводит к повышению жесткости структуры и более или менее однородной деформации полимера в целом, что выражается в уменьшении процесса упругого сдвига и скольжения элементов надмолекулярной организации в начальных стадиях деформации. При больших ε_0 еще имеет место процесс проскальзывания фибрill, так как, возможно, этому еще способствует разрушение некоторой доли сшивок.

Интересным является то, что для облученных образцов с $D=10^6$ и 10^7 рад с ростом ε_0 сначала наблюдается некоторое увеличение I_m . Видимо, происходящая спивка цепей в аморфной матрице полимера приводит к образованию пространственной сетки, что несколько препятствует затягиванию пучностей во внутрифибриллярные аморфные области при деформации. Раастяжение такой системы должно сопровождаться изменением линейных размеров и частичным разуплотнением внутрифибриллярных

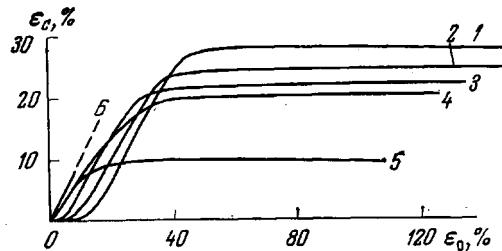


Рис. 3. Изменение микродеформационных свойств сополимера в зависимости от дозы облучения D : 1 – 0 (исходный образец), 2 – 10^3 , 3 – 10^4 , 4 – 10^5 , 5 – 10^6 и 6 – 10^7 и 10^8 рад ($\varepsilon_c = \varepsilon_0$)

аморфных участков и соответственно ростом I_m , что наблюдается в действительности.

Дальнейший рост D приводит к увеличению концентрации спивок, которая препятствует развитию высокоэластической деформации (упругого сдвига и проскальзывания) и обуславливает рост модуля упругости, падение разрывного удлинения полимера, значения которых в зависимости от дозы облучения даны ниже.

D , рад	0	10^3	10^4	10^5	10^6	10^7	10^8
E_0 , кГ/мм ²	4	4	4,2	4,5	4,8	10,7	9,6
ε_p , %	180	180	160	140	110	45	30

Следует отметить, что при $D \geq 10^8$ рад в полимере будут преобладать также и деструкционные процессы. Конкуренция процессов спивания и радиолиза, одновременное течение или доминирование одного из них будет способствовать либо улучшению или ухудшению, либо экстремальному характеру изменения механических характеристик сополимера.

Таким образом, в деформацию сополимера винилиденфторида с гекса-фторпропиленом наряду с деформацией межкристаллитных аморфных прослоек вносят вклад процессы упругого сдвига и скольжения элементов надмолекулярной организации; при облучении образование межцепных спивок приводит к повышению «жесткости» структуры, что обуславливает резкое изменение макро- и микродеформационных свойств полимера.

Таджикский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
26 IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Ш. Туйчев, Н. Султанов, Д. Рашидов, Е. Т. Магдалев, В. И. Сармина, Б. М. Гинзбург, Высокомолек. соед., B19, 227, 1977.
2. Б. М. Гинзбург, К. Б. Курбанов, Ю. В. Бресткин, Высокомолек. соед., A13, 1749, 1971.