

$$P_{\text{ДДЛ}} = \frac{S_d}{(S_a + S_d)} \cdot 100\%$$

$$m' = \frac{2(S_a + S_d + S_e)}{(S_a + S_b + S_d + S_f)}$$

Для ПАЭ, спектр которого приведен на рис. 2, $n'=30$, $m'=8,0$, $P_{\text{ОЭ}}=100\%$, $P_{\text{АК}}=100\%$, $P_{\text{ДЛ}}=48\%$.

Анализ полученных данных показывает, что в процессе синтеза ПАЭ фортополимеры (ОА и ОЭ) не деструктируют ($n'=n$; $m'=m$); реакционная способность кислотных карбоксильных групп в реакции поликонденсации ОЭ и ОА выше, чем лактамных групп ($P_{\text{АК}} > P_{\text{ДЛ}}$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Hemmel M. Kunststoffe Plastics, 1984, № 8, S. 4.
2. Mareci T. H., Scott K. N. Analyt. Chem., 1977, v. 49, № 14, p. 2130.
3. Слоним И. Я., Урман Я. Г. ЯМР-спектроскопия гетероцепочных полимеров. М.: Химия, 1982, с. 146.
4. Булав А. Х., Урман Я. Г., Медведева Ф. М., Слоним И. Я., Пин Л. Д. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1879.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
15.VII.1985

¹³C NMR STUDY OF THE COMPOSITION OF BLOCK POLYAMIDOETHER ON THE BASIS OF OLIGOAMIDE AND OLIGOETHER

Bulai A. Kh., Slonim I. Ya., Urman Ya. G., Smirnova Ye. V.,
Artsis Ye. S.

Summary

Block polyamidoether on the basis of oligoamide and oligoether has been studied by ¹³C NMR method. For oligoamide the nature and concentration of the end groups, composition and degree of polymerization have been determined. For synthesis of oligoamide in the presence of the MM regulator (10% adipic acid) its larger part is incorporated into the middle of the chain. For polyamidoether the length of flexible and rigid blocks is determined. During synthesis of polyamidoether the degradation of the prepolymer does not proceed.

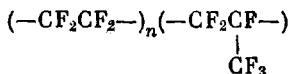
УДК 541.64:539.26:547.321

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ СТРУКТУРЫ НЕКОТОРЫХ СОПОЛИМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Костромина С. В., Козлова Н. В., Зубов Ю. А., Чвалун С. Н.,
Федорович Е. А., Рыжкин Г. А.

Разработана методика количественного определения содержания гексафторпропилена в сополимерах тетрафторэтилена с гексафторпропиленом по ИК-спектрам. Получены спектры сополимера тетрафторэтилена с перфторалкилвиниловыми эфирами. Рентгенографически показано, что в сополимере тетрафторэтилена с перфторалкилвиниловыми эфирами боковые звенья не входят в кристаллическую решетку в отличие от более коротких боковых групп в сополимере с гексафторпропиленом. Получены значения плотностей кристаллической и аморфной фазы. На строение аморфных областей влияет тип второго компонента и, возможно, концевых групп.

Известно [1], что сополимеры тетрафторэтилена (ТФЭ) с небольшими количествами второго компонента почти полностью сохраняют уникальные свойства ПТФЭ, но в отличие от него перерабатываются обычными для полимеров методами благодаря заметному снижению вязкости расплава. К таким материалам относятся сополимеры ТФЭ с гексафторпропиленом (I) со структурной формулой



Состав и структурные параметры сополимеров тетрафторэтилена

Образец, №	Второй компонент	$T_{пл}$, К	$\frac{c}{T_{пл}}$	с по ИК-спектрам	Количество групп на 100 ат. С	$a \pm 0,005$, Å	$t_{100} + 1,7$	$L \pm 2$	$\Delta\rho \pm 0,01$	$\rho \pm 0,006$	$\rho_a \pm 0,015$	$\rho_K \pm 0,015$	ρ_K^P	$w \pm 0,05$
мол. %	нм	г/см³												
1	ГФП, фторсодержащие концевые группы	522	8,7	6,4	3,2	5,776	26,5	26	0,20	2,141	2,029	2,231	2,229	0,55
2	То же	527	8,1	6,6	3,3	5,770	26,8	26	0,21	2,139	2,031	2,240	2,234	0,51
3	ГФП, водородсодержащие концевые группы	551	5,4	4,5	2,3	5,749	28,1	29	0,22	2,134	2,020	2,242	2,250	0,51
4	То же	557	4,8	3,8	1,9	5,748	28,3	27	0,25	2,133	2,004	2,251	2,251	0,52
5	Перфторалкилвипиловый эфир	581	—	—	—	5,686	31,5	30–40	0,26	2,158	1,994	2,253	2,292	0,61
6	PFA	588	—	—	—	5,683	36,1	30–40	0,30	2,146	1,947	2,246	2,295	0,66

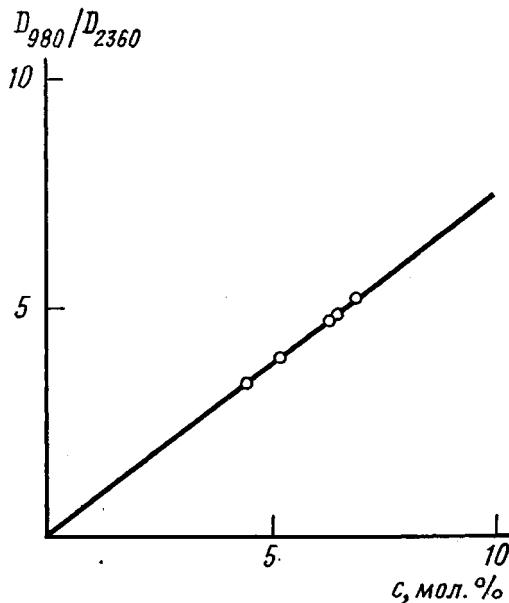
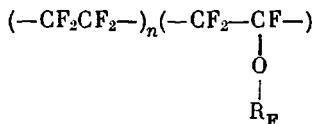


Рис. 1. Зависимость отношения оптических плотностей D_{980}/D_{2360} от концентрации звеньев ГФП

и сополимеры ТФЭ с перфторалкилвиниловыми эфирами (II) со структурной формулой



Боковая цепь, присоединенная к основной цепи через кислород, может содержать от 1 до 5 атомов углерода [2, 3].

Структуру I исследовали ранее в работах [2, 4–6]. Авторы указанных работ (кроме работы [4]) показали, что группы CF_3 , статистически присоединенные к атомам углерода основной цепи, входят в кристаллическую решетку; при введении гексафтормонипропилена (ГФП) <20% структура остается такой же, как у ПТФЭ, с тем отличием, что увеличивается межцепное расстояние с повышением содержания ГФП в цепи. Кроме того, размываются рентгеновские максимумы, соответствующие рефлексам 0015, что связано с разупорядочением решетки в направлении молекулярных осей [5]. Релаксационные переходы смешаются в область более низких температур по сравнению с гомополимером [5]. В работе [4] обнаружен большой период для сополимера I с 10%-ным содержанием ГФП, равный 22 нм, а в работах [7, 8] показано, что величина большого периода снижается с увеличением содержания ГФП. Структурные данные по сополимеру II в литературе практически отсутствуют, кроме указания в работах [2, 3] на то, что релаксационные переходы в этом сополимере примерно совпадают с переходами в сополимере I.

Известно [9], что на свойства фторированных полимеров, в частности на термостабильность, влияет тип концевых групп. Поэтому цель настоящей работы – изучить влияние типа и количества второго компонента, а также типа концевых групп на строение кристаллических и аморфных областей.

В качестве объектов исследования были выбраны неориентированные прессованные пластины сополимеров I и II, а также разветвленных ПТФЭ с перфторэфирными группами фирмы Дюпон (PFA).

Спектры ИК-поглощения образцов сополимеров в виде пленок измеряли с помощью ИК-спектрометра фирмы «Шимадзу» модели 435. Температуры плавления исследуемых образцов определяли по максимуму пика плавления на приборе «Перкин – Эльмер DSC-2». Рентгенографические исследования проводили в больших и малых углах на дифрактометре ДРОН-1 и малоугловый рентгеновской установке КРМ-1 (излучение $\text{Cu K}\alpha$). Из дифрактометрической записи рефлекса 100 и аморфного гало были получены параметр кристаллической решетки a , поперечный размер кристаллитов l_{100} и степень кристалличности w . Методика получения и обработки результатов дифрактометрических измерений в больших углах описана в работе [10]. По результатам исследований в малых углах были рассчитаны величины большого периода L , а также разность плотностей аморфной и кристаллической фаз методом измерения абсолютной интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния, описанным в работе [11]. Для вычисления значений плотностей аморфной и кристаллической фазы использовали значение средней плотности, измерен-

ной гидростатическим взвешиванием образцов в ацетоне, и рентгеноускую степень кристалличности.

Чтобы выяснить, как влияет тип и количество второго компонента на структуру, прежде всего было необходимо надежно определить количество второго компонента в сополимере. В литературе имеются весьма ограниченные данные по определению количества второго компонента по температуре плавления [12] и методом ИК-спектроскопии [1]. В работе [12] приводится зависимость температуры плавления от содержания ГФП и указывается, что температура плавления снижается на $\sim 9^\circ$ на каждый мольный процент ГФП по сравнению с гомополимером (при содержании ГФП $<10\%$). В работе [1] упоминается об ИК-спектроскопическом методе определения содержания второго компонента по интенсивности полосы 980 см^{-1} , характерной для групп CF_3 [13] или CF [14], с помощью непосредственного измерения толщины пленок. Нами был разработан метод количественного определения содержания звеньев ГФП с использованием внутреннего стандарта, при котором оптическая плотность аналитической полосы 980 см^{-1} (D_{980}) измерялась относительно оптической плотности полосы 2360 см^{-1} комбинированного колебания ПТФЭ ($\nu = -1210$ и 1150 см^{-1}) [15]. При этом исключались ошибки, связанные с определением толщины пленок в диапазоне $10\text{--}100 \mu\text{m}$.

Для определения концентрации звеньев ГФП по спектрам пяти образцов была построена градиуровочная прямая на основании закона Ламберта – Бера – зависимость D_{980}/D_{2360} от концентрации c (мол.%) ГФП (рис. 1). При этом в качестве коэффициента поглощения полосы 980 см^{-1} использовали значение ¹ $K=21 \text{ см}^{-1}/\text{моль}\%$, полученное по ИК-спектрам олигомеров ГФП [1], а толщины пленочных образцов определяли с помощью измерений D_{2360} в ИК-спектрах тонких и значительно более толстых пленок тех же образцов, для которых толщины определяются с гораздо меньшей ошибкой. Поскольку все точки легли на прямую, можно заключить, что полоса 2360 см^{-1} ПТФЭ пригодна для использования в качестве внутреннего стандарта для сополимеров ТФЭ с небольшим содержанием второго компонента. Относительная ошибка определения содержания звеньев ГФП по данной методике составляет $\pm 4\%$.

ИК-спектры сополимеров I и II приведены на рис. 2. Они несколько отличаются друг от друга. Полоса 750 см^{-1} , характерная для группы $\text{CF}-\text{CF}_3$, отсутствует; вместо нее появляется полоса 1330 см^{-1} , характерная для группы CF_2-CF_3 [16]. Таким образом, можно сделать вывод, что боковое ответвление содержит по крайней мере два атома углерода. Полоса 980 см^{-1} , наблюдавшаяся в спектрах сополимера I, обнаруживается и в спектрах сополимера II, хотя ее частота увеличивается до 995 см^{-1} , что позволяет отнести ее к колебанию группы CF_3 , а не CF . Действительно, оптические плотности полос 1330 см^{-1} (CF_2-CF_3) и 995 см^{-1} (CF_3) изменяются в спектрах различных образцов сополимеров II симбатно.

Отсутствие модельных соединений с известным содержанием боковых групп не позволило определить коэффициент поглощения полосы 1330 см^{-1} , а следовательно, и абсолютное содержание этих групп. Градиуровочная прямая, предложенная для сополимера I по полосе 980 см^{-1} , при анализе сополимера II может быть использована только для определения относительного содержания группы CF_3 (и содержания боковых ответвлений), так как интенсивность ИК-полос, характерных для определенных групп, значительно более чувствительна к окружению этих групп, чем частота.

ИК-спектры образцов 5 и 6 (таблица) идентичны, поэтому можно сделать вывод, что содержание боковых групп в этих образцах приблизительно одинаково. Результаты, полученные для сополимеров II, представлены в таблице вместе с исходными характеристиками образцов и значениями концентрации второго компонента, рассчитанными по температуре плавления.

В таблице приведены также результаты рентгенографических измерений. Видно, что при введении боковых групп CF_3 в цепь ПТФЭ расстояние a между цепями увеличивается тем больше, чем выше содержание звеньев ГФП. Полученные значения довольно хорошо совпадают со значениями a для образца с 7 мол.%, взятыми из работы [6], но лежат выше соответствующих значений параметра a , приведенных на графике в работе [5]. Для образцов 5 и 6 полученное значение лишь незначительно превышает значение a для ПТФЭ (5,66 Å). На основании этого результата можно заключить, что в отличие от коротких боковых ответвлений CF_3 , более длинные боковые цепи эфира не входят в кристаллическую решетку сополимера II. Такой же вывод сделан и в работе [3] на основании калориметрических данных.

Значения степени кристалличности, рассчитанной из дифрактограмм по формуле для ПТФЭ $w = \frac{S_k}{S_k + 0,556S_a}$ [18] (S_k и S_a – площади под кристаллическим реф-

лексом и аморфным гало) также представлены в таблице. Степени кристалличности для образцов сополимера I с различным содержанием ГФП примерно одинаковы, тогда как для сополимера II они несколько выше. Поперечные размеры кристаллитов и величины больших периодов также несколько выше в случае сополимера II (рис. 3 и таблица). Эти различия могут быть обусловлены как фактом включения второго компонента в кристаллическую решетку, так и возможным различием ММ исследуемых сополимеров. Выяснение влияния этих факторов выходит за рамки настоящей статьи и является предметом дальнейших исследований.

¹ Значение коэффициента получено Л. Н. Пирожной и Л. И. Тарутиной.

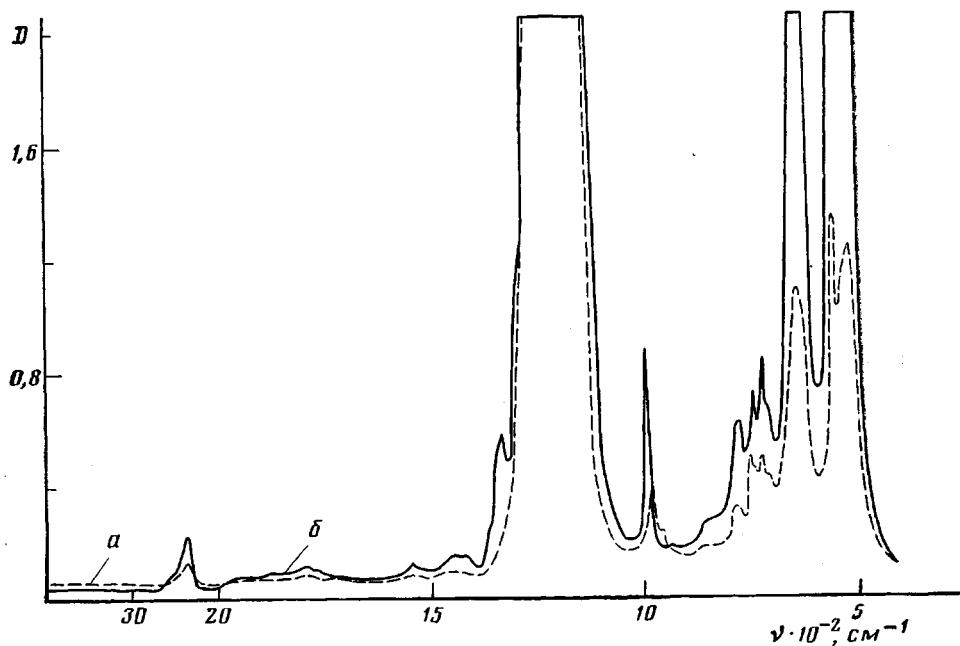


Рис. 2. ИК-спектры сополимеров I (а) и II (б)

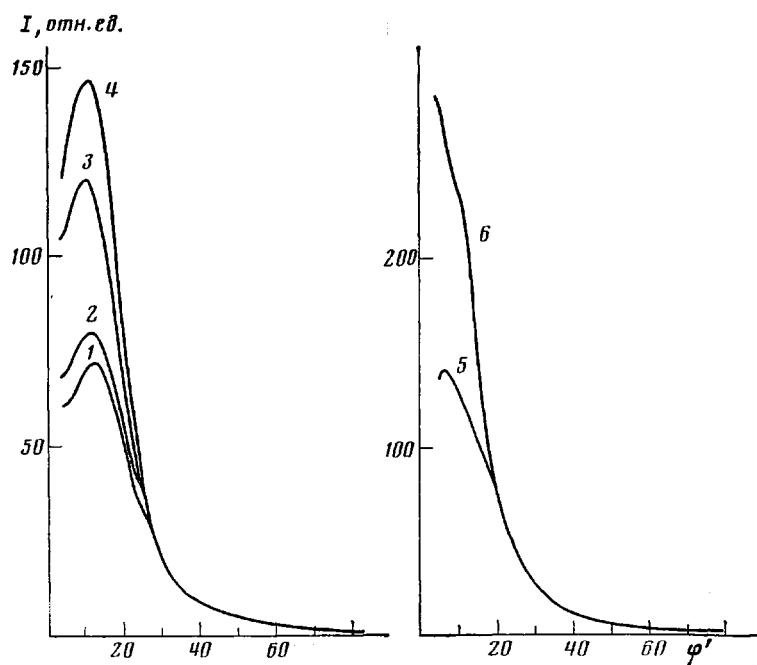


Рис. 3. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице

По данным, полученным из малоуглового рентгеновского рассеяния методом абсолютных измерений и значений степени кристалличности, рассчитывали разность плотностей между аморфной и кристаллической фазами $\Delta\rho$. В таблице приведены результаты этих расчетов, а также средняя плотность $\bar{\rho}$, измеренная гидростатическим взвешиванием, и значения плотностей аморфной и кристаллической составляющих ρ_a и ρ_k , рассчитанных по формулам

$$\rho_a = \bar{\rho} - \Delta\rho w, \quad \rho_k = \rho_a + \Delta\rho$$

Кроме того, приведены значения ρ_k^P , рассчитанные по рентгенографическим данным в больших углах. Поскольку для неориентированных образцов значение c нельзя измерить вследствие низкой интенсивности рефлекса 0015, при расчетах ис-

пользовали значения 19,48 и 19,55 Å, полученные для ориентированных образцов сополимеров I и II соответственно.

Значения ρ_k проявляют слабую тенденцию к увеличению с уменьшением концентрации ГФП и максимальных значений достигают на образцах 5 и 6, в кристаллической решетке которых, как было показано выше, нет звеньев второго компонента. Значения ρ_k , полученные из малоуглового рассеяния и по рентгенографическим данным из большеголового рассеяния, достаточно хорошо совпадают между собой, за исключением образцов 5 и 6; для них рентгенографические значения плотности выше и приближаются к теоретическому значению кристаллической плотности для ПТФЭ (2,302 г/см³) [19].

По-видимому, модель двухфазной системы, которая используется при обработке результатов измерений в малых углах, является хорошим приближением для сополимера I. В случае сополимера II наблюдается заметное расхождение значений ρ_k и ρ_k^P . Это различие может быть обусловлено существованием переходного слоя между аморфной и кристаллической фазами. Образование переходного слоя, который должен характеризоваться промежуточным значением плотности ρ_k и ρ_a , будет приводить к уменьшению значения ρ_k , определенного из измерений абсолютной интенсивности малоуглового рассеяния. Оценка размера переходного слоя [20] дает значение ~10% от величины большего периода.

Что касается ρ_a , то самые низкие значения имеют образцы 5 и 6, в аморфных областях которых сосредоточены длинные боковые группы с входящим в них атомом кислорода, разуплотняющие эти области. Из четырех образцов сополимера I меньшую плотность имеют образцы 3 и 4 с более низким содержанием ГФП. Вместе с тем для них характерно наличие водородсодержащих концевых групп с меньшим объемом, в отличие от фторсодержащих концевых групп у образцов 1 и 2, что приводит к разуплотнению аморфных областей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласти. Л.: Химия, 1978. 232 с.
2. Sacher E. J. Macromol. Sci. B, 1981, v. 19, № 1, p. 109.
3. Lau Suk Fai, Suzuki H., Wunderlich B. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1984, v. 22, № 3, p. 379.
4. Тыйчиев Ш., Султанов Н., Сармина В. И., Гинзбург Б. М. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 7, с. 537.
5. Bolz L. G., Eby R. K. J. Res. Nat. Bur. Standards A, 1965, v. 69, № 5, p. 481.
6. Starkweather H. W., Zoller P., Jones G. A. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1984, v. 22, № 8, p. 1431.
7. Eby R. K. J. Res. Nat. Bur. Standards A, 1964, v. 68, № 3, p. 269.
8. Sanchez I. C., Colson J. P., Eby R. K. J. Appl. Phys., 1973, v. 44, № 10, p. 4332.
9. Мадорская А. Я., Логинова Н. Н., Паншин Ю. А., Лобанов А. М. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 10, с. 2144.
10. Костромина С. В., Зубов Ю. А., Ширяна Н. Г., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1985, т. 27, № 8, с. 620.
11. Озерин А. Н., Зубов Ю. А., Селихова В. И., Чевалун С. Н., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2128.
12. Набережных Р. А., Сорокин А. Д., Гальперин Е. Л., Волкова Е. В., Симакина А. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 1, с. 38.
13. Bro M. J., Sandt B. W. Pat. 2946763 (USA).
14. Калинина Л. С. Качественный анализ полимеров. М.: Химия, 1975. 248 с.
15. Moynihan R. E. J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, № 5, p. 1045.
16. Беллами Л. ИК-спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностран. лит., 1963. 590 с.
17. Sanchez I. C., Eby R. K. J. Res. Nat. Bur. Standards A, 1973, v. 77, № 3, p. 353.
18. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров, Л.: Химия, 1972.
19. Starkweather H. W. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1982, v. 20, № 11, p. 2159.
20. Fischer E. W., Fakirow S. J. Mater. Sci., 1976, v. 11, № 6, p. 1041.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
24.VII.1985

X-RAY STUDY OF PARAMETERS OF STRUCTURE
OF SOME COPOLYMERS OF TETRAFLUOROETHYLENE
Kostromina S.V., Kozlova N.V., Zubov Yu.A., Chvalun S.N.,
Fedorovich Ye.A., Ryvkin G.A.

Summary

The technique of the quantitative determination of content of hexafluoropropylene in copolymers of tetrafluoroethylene with hexafluoropropylene from IR-spectra is proposed. Analysis of spectra of copolymer of tetrafluoroethylene with perfluoroalkylvinyl esters shows that side units are not incorporated into the crystalline lattice unlike shorter side groups in copolymer with hexafluoropropylene. The values of densities of crystalline and amorphous phases are obtained. The structure of amorphous regions is affected by the type of the second component and possibly of the end groups.