

## ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ РАЗВЯЗОК В МАКРОМОЛЕКУЛАХ НА НАНООРГАНИЗАЦИЮ ФТОРСОПОЛИМЕРОВ

© 2024 г. Л. В. Соколова<sup>1,\*</sup>, Д. С. Пронин<sup>1</sup>, Е. Д. Политова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>МИРЭА – Государственный технологический университет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва, Россия

\*E-mail: sokolova\_mchti@mail.ru

Поступила в редакцию 07.05.2023 г.

После доработки 03.04.2023; 16.10.2023 г.

Принята к публикации 11.01.2024 г.

В тройных фторсополимерах Viton GFLT 600S и Viton GFLT 200S обнаружено больше видов нанообразований размером 3–80 нм, чем в двойных СКФ-26 и СКФ-32, при изменении их предыстории согласно данным рентгеноструктурного анализа в области больших углов. На этот процесс большее влияние оказывает химическое строение связок в макромолекулах, чем молекулярная масса. Сложный и неодинаковый характер изменения динамической вязкости фторсополимеров с повышением температуры обусловлен множественными фазовыми переходами. Показано, что фторкаучук СКФ-32 не переходит в вязкотекущее состояние до ~190°C в отличие от трех фторсополимеров благодаря нанообразованиям межмолекулярного типа размером 5 нм, прочность которых существенно выше, чем нанообразований размером 3–4 нм в последних. Установлено, что вращательная подвижность радикала ТЕМПО определяется не столько межмолекулярными расстояниями в неупорядоченной части сополимеров, сколько гибкостью проходных цепей, соединяющих упорядоченные образования в единую систему.

DOI: 10.31857/S0023476124030195, EDN: XNUEJG

### ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальные данные, касающиеся исследования полимеров и всевозможных композитов на их основе, в литературе принято интерпретировать в рамках модели Флори [1–9]. Если это не удается сделать, то вводят понятие об упорядоченных образованиях, полагая, что они имеют исключительно флуктуационную природу, в частности при сдвиговом течении [10], при деформации [4]. Однако показано, что во время синтеза полимеров в зависимости от его условий и химического строения макромолекул формируется другое фазовое состояние – состояние нанорганизации. Оно включает в себя упорядоченные образования разного строения, размера и содержания и проходные цепи в неупорядоченной части, что в целом определяет степень упорядочения. Нанорганизация полимеров имеет термодинамическую природу согласно данным рентгеноструктурного анализа (РСА) в области больших углов, дифференциальной-сканирующей калориметрии, ИК-спектроскопии и диффузионного метода [11–14]. Упорядоченные образования перестраиваются с четкой

периодичностью выше температуры размягчения полимеров ( $T_c$ ) при множественных фазовых переходах  $\rho'$  независимо от химического строения их макромолекул [11–14].

Цель работы – выяснить влияние химического строения связок в макромолекулах на нанорганизацию фторсополимеров.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования служили две пары фторсодержащих сополимеров (СПЛ) с разным химическим строением связок в макромолекулах. Фторкаучуки – двойные СПЛ винилиденфторида (ВФ) с разными связками: трифторметиленовыми звеньями  $-\text{CF}_2-\text{CFCI}-$  (ТФХЭ) (СКФ-32) и гексафторметиленовыми звеньями  $-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-$  (ГФП) (СКФ-26). В макромолекулах первого СПЛ связки распределены в основном изолированно, а во втором только изолированно [15–18]. Терполимеры – тройные СПЛ винилиденфторида (36 мас. %) и тетрафторэтилена (36.8 мас. %) (ТФЭ) с одинаковыми связками – изолированными

перфторметилвинилэфирными звеньями  $-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{OCF}_3)-$  (27.2 мас. %) (**ПФМВЭ**) марок Viton GFLT 600S (**В-60**) и Viton GFLT 200S (**В-20**) (фирма Du Pont Dow Elastomers США) различаются лишь молекулярной массой [19, 20]. Вязкость по Муни последних составляет 65 и 25 усл. ед. соответственно при 121°C. Вязкость по Муни каучука СКФ-26 при 70°C составляет 110 и 100 усл. ед. в случае СКФ-32 [15, 18]. Молекулярные массы их различаются:  $\sim 3 \times 10^5$  – двойных и  $\sim 1.3 \times 10^5$  и  $8 \times 10^4$  тройных СПЛ соответственно. Общее содержание атомов фтора 66 мас. % в двойных и 68.5 мас. % в тройных СПЛ [15–19]. Выбор СПЛ не случаен. Во-первых, содержание развязок (~30 и ~27 мас. % соответственно) и характер их распределения в макромолекулах СПЛ определен с помощью ЯМР-спектроскопии. Во-вторых, эти СПЛ не способны кристаллизоваться благодаря сложному химическому строению макромолекул [15–19].

Дифрактограммы фторсодержащих СПЛ регистрировали в режиме на отражение в интервале углов  $2\theta$  от 3° до 60° на приборе Дрон-3 ( $\text{CuK}_{\alpha}$ -излучение, Ni-фильтр). Средние размеры нанообразований рассчитаны (в первом приближении) по уравнению Дебая–Шерера  $D = K\lambda/\beta\cos\theta$ , где  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ,  $\beta$  – интегральная ширина рефлекса,  $\theta$  – дифракционный угол. Коэффициент формы нанообразований  $K$  принимали равным 0.9. Средние межплоскостные расстояния в нанообразованиях рассчитаны по уравнению Вульфа–Брэгга [21, 22]. Точность определения углового положения рефлексов  $2\theta$  составляет 0.02°.

Интенсивность малоуглового рентгеновского рассеяния (**МУРР**) каучуков измеряли на автоматическом дифрактометре “АМУР-К” [23] с однокоординатным позиционно-чувствительным детектором ОДЗМ ( $\text{CuK}_{\alpha}$ -излучение,  $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$ , монохроматор из пиролитического графита) и коллимационной системой Кратки. Сечение рентгеновского пучка составляло  $0.2 \times 8 \text{ mm}$ , область углов рассеяния соответствовала диапазону модуля вектора рассеяния  $0.1 < s < 10.0 \text{ nm}^{-1}$ . Обработку и анализ данных МУРР проводили с помощью программного обеспечения, входящего в пакет ATSAS [24, 25].

Молекулярную динамику исследовали методом парамагнитного зонда на автоматизированном радиоспектрометре ЭПР-В (ЭПР – электронный парамагнитный резонанс). Ее характеризовали временем корреляции вращательной подвижности ( $\tau_c$ ) стабильного нитроксильного радикала – 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (**ТЕМПО**) в интервале 18–118°C. Радикал вводили в СПЛ из газовой фазы при  $\sim 20^\circ\text{C}$  [26]. Температуру образца в радиоспектрометре повышали ступенчато по 5–7°C. Образец термостатировали в приборе  $\sim 18$  мин при заданной температуре, а затем записывали три-четыре ЭПР-спектра и определяли среднее значение

$\tau_c$  радикала ТЕМПО. Температуру образца во время измерения  $\tau_c$  радикала поддерживали с точностью  $\pm 0.5^\circ$ .

Спектры радикала ТЕМПО в СПЛ имеют сложный вид в интервале 18–60°C и представляют суперпозицию двух спектров, соответствующих двум популяциям радикалов с различающимися временами корреляции  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , где  $\tau_1$  характеризует молекулярную подвижность в более плотных, а  $\tau_2$  – в менее плотных областях. Времена  $\tau_1$  и  $\tau_2$  определяли с точностью 2% путем математической обработки спектров, описанной в [27, 28]. Значения  $\tau_c$  радикала ТЕМПО в области быстрых вращений ( $10^{-11}$ – $10^{-9} \text{ s}$ ) находили, используя методику [26]. Ошибка метода при определении среднего значения  $\tau_c$  составляет 5%.

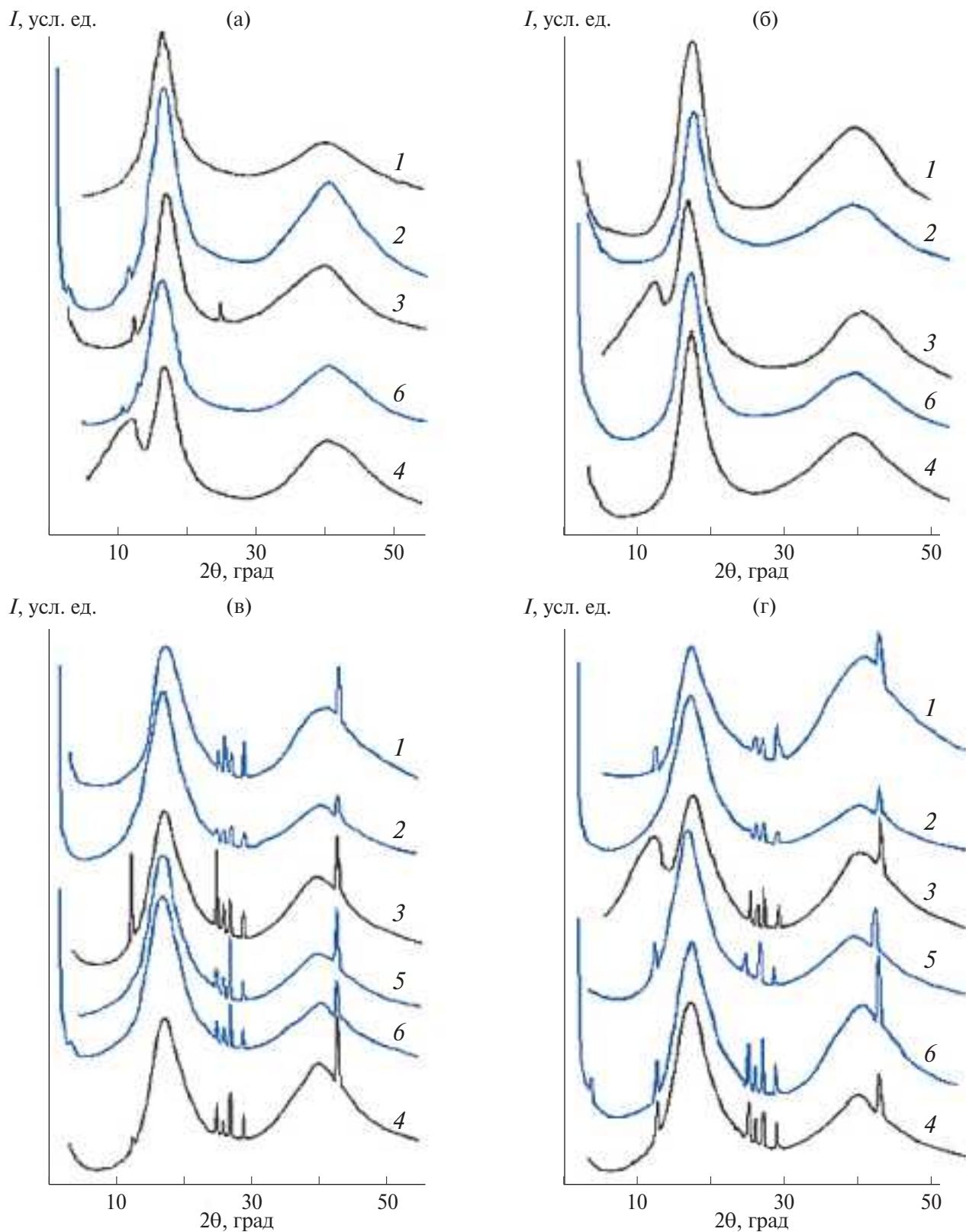
Динамическую вязкость СПЛ определяли в интервале 40–210°C на частотах 0.3–25 Гц при амплитудах деформации 0.5° и 6.95° и давлении 0.42 МПа с помощью прибора Rubber Processer Analyzer фирмы Alpha technologies (RPA 3000). Ошибка метода составляет 5%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Макромолекулы фторкаучука СКФ-26 имеют наиболее простое химическое строение среди анализируемых СПЛ. Микроблоки из двух-трех звеньев ВФ в СКФ-26 разделены изолированными звеньями ГФП, а в макромолекулах фторкаучука СКФ-32 основной структурной триадой является ВФ–ТФХЭ–ВФ согласно данным ЯМР-спектроскопии [15–18].

Дифрактограммы фторкаучуков СКФ-26 и СКФ-32 наряду с угловыми зависимостями интенсивности аморфного рассеяния с максимумами при  $2\theta = 39.94^\circ$  и  $39.52^\circ$  содержат интенсивные рефлексы с максимумами при  $2\theta = 16.55^\circ$  и  $17.14^\circ$  (рис. 1а, 1б, кривые 1). Рефлексы обусловлены упорядоченными образованием размером 4 и 5 нм со средними межплоскостными расстояниями 5.36 и 5.17 Å соответственно (далее основные рефлексы СПЛ). Основанием для этого являются дифрактограммы, рассмотренные в [29], а также ЭПР-спектры радикала ТЕМПО во фторкаучуках (табл. 1). Небольшие средние межмолекулярные расстояния в СКФ-32 (2.28 Å) и СКФ-26 (2.26 Å) объясняются, в частности, высокой энергией когезии [15] и высоким содержанием плотных областей, особенно в СКФ-26.

Важно, что радикал ТЕМПО, как и молекулы низкомолекулярных веществ с большим мольным объемом, находится исключительно в неупорядоченной части СПЛ, поскольку не может проникнуть внутрь его плотных областей из-за небольших межплоскостных расстояний [12, 29]. Соответственно, далее под плотными областями будем понимать области, характеризующиеся пониженной



**Рис. 1.** Дифрактограммы исходных образцов (1) СКФ-26 (а), СКФ-32 (б), В-60 (в) и В-20 (г), а также полученные после термообработки при 90 (2, 3), 140 (4), 170 (5), 180 (6) и 200°C (7) в прессе (2, 5, 6) и в свободном состоянии (3, 4, 7).

**Таблица 1.** Энергия активации вращательной подвижности радикала ТЕМПО во фторсополимерах

СПЛ	Время корреляции, $10^{-10}$ с		$E_{\text{эфф}}$ , кДж/моль		Предэкспоненциальный множитель, с		$\Phi$ , мас. %	$d$ , Å
	$\tau_1$	$\tau_2$	$E_1$	$E_2$	$\tau_0^1$	$\tau_0^2$		
СКФ-32	186	199	33.1	27.8	$2.9 \times 10^{-14}$	$1.3 \times 10^{-16}$	90	2.28
СКФ-26	263	297	32.9	43.0	$3.7 \times 10^{-14}$	$5.4 \times 10^{-16}$	98	2.26
B-20	69	79	16.8	31.3	$2.5 \times 10^{-12}$	$1.8 \times 10^{-14}$	79	2.21
B-60	103	135	23.7	22.6	$2.3 \times 10^{-13}$	$2.3 \times 10^{-14}$	88	2.20

Примечание.  $\tau_1$  и  $\tau_2$  — времена корреляции в плотных и рыхлых областях соответственно,  $\Phi$  — содержание плотных областей, определенных с помощью программы NLSL при  $22^\circ\text{C}$  [27, 28],  $d$  — средние межмолекулярные расстояния в СПЛ при  $22^\circ\text{C}$ .

конформационной подвижностью фрагментов цепей и имеющие дальний порядок согласно данным РСА — упорядоченные образования.

Для получения информации об изменении наноорганизации СПЛ с целью определения влияния на этот процесс химического строения развязок в макромолекулах необходимы данные о температурах их фазовых переходов.

#### Фазовые переходы во фторсополимерах

Различие в наноорганизации фторкаучуков обуславливает, в частности, их неодинаковое температурное поведение. Так, температура текучести ( $T_g$ ) СКФ-26 в области  $\sim 100^\circ\text{C}$  проявилась на температурной зависимости динамической вязкости при амплитуде деформации  $6.95^\circ$  в отличие от каучука СКФ-32 (рис. 2). Очевидно, сетка, сформированная упорядоченными образованиями межмолекулярного типа, в каучуке СКФ-32 более плотная, чем в каучуке СКФ-26, и не распадается по крайней мере до  $\sim 200^\circ\text{C}$  при амплитудах деформации ( $0.5^\circ$  и  $6.95^\circ$ ). Именно распад этой сетки обуславливает переход полимера из высокоэластического состояния в вязкотекучее [14]. Температура текучести СКФ-26 составляет  $50^\circ\text{C}$ , СКФ-32 —  $105^\circ\text{C}$  согласно [18]. В [30] полагалось, что  $T_g$  фторкаучука СКФ-32 составляет  $304^\circ\text{C}$ .

Деформируемость этих фторкаучуков также существенно отличается и резко увеличивается при температуре выше  $50$  и  $150^\circ\text{C}$  соответственно, несмотря на небольшую разницу их  $T_g$  ( $-22$  и  $-18^\circ\text{C}$  соответственно) и энергии когезии при практически одинаковой молекулярной массе [15, 18].

Характер температурных зависимостей динамической вязкости фторкаучуков свидетельствует о фазовых переходах  $\rho'_2-\rho'_4$  при  $\sim 40$ ,  $80$  и  $130^\circ\text{C}$  соответственно при амплитуде деформации  $0.5^\circ$ , а также переходе  $\rho'_5$  при  $180^\circ\text{C}$  при амплитуде деформации  $6.95^\circ$  (рис. 2). Температура переходов

связана с  $T_c$  СПЛ уравнениями:  $T'_1 = (1.12 \pm 0.04) T_c$  и  $T'_i = \{[1.2 + 0.2(i-2)] \pm 0.02\} T_c$ . Здесь  $i = 2, 3, \dots$  — порядковый номер перехода  $\rho'_i$ ,  $T'_i$  — температура перехода  $\rho'_i$ ,  $T'_1$ ,  $T'_i$  и  $T_c$  измеряются в кельвинах. Температура переходов не зависит от химического строения СПЛ, как и в случае других полимеров [11–14]. Химическое строение макромолекул фторкаучуков заметно не изменяется до  $\sim 200$ – $230^\circ\text{C}$  [15–19].

В [30] наблюдались изменения на термомеханической кривой фторкаучука СКФ-32 при  $-28$  ( $T_c$ ),  $2$ ,  $57$ ,  $166$ ,  $226$  и  $275^\circ\text{C}$ . Последние три связаны с температурой плавления трех его кристаллических модификаций. Однако температуры, при которых термомеханическая кривая изменяется больше всего, связаны с  $T_c$  фторкаучука соотношениями  $1.12$ ,  $1.35$ ,  $1.79$ ,  $2.04$  и  $2.24$ , которые удовлетворительно коррелируют с температурой переходов  $\rho'_1$ ,  $\rho'_3$ ,  $\rho'_5$ – $\rho'_7$  соответственно.

Температурные зависимости динамической вязкости тройных СПЛ — терполимеров B-20 и B-60 — также свидетельствуют о фазовых переходах  $\rho'_2-\rho'_4$  при  $\sim 35$ ,  $75$  и  $130^\circ\text{C}$  соответственно (рис. 2а). Температура переходов связана с  $T_c$  СПЛ ( $-23$  и  $-22^\circ\text{C}$  соответственно по данным динамического механического анализа на частоте  $1\text{ Гц}$ ) согласно этим же уравнениям [11–14]. Температура текучести тройных СПЛ составляет  $\sim 80^\circ\text{C}$ .

Вращательная подвижность радикала ТЕМПО в двух группах СПЛ увеличивается с ростом температуры нелинейно и неодинаково и свидетельствует о фазовом переходе  $\rho'_2$  при  $35^\circ\text{C}$  в СКФ-32 и  $40^\circ\text{C}$  в СКФ-26, а также фазовом переходе  $\rho'_3$  при  $90^\circ\text{C}$  в СКФ-32 (рис. 3). Переходы проявились практически в тех же областях, что и на температурных зависимостях динамической вязкости фторкаучуков, что подтверждает их фазовую природу (табл. 1, рис. 2, 3).

Эффективная энергия активации  $E_{\text{эфф}}$  вращательной подвижности радикала ТЕМПО в двойных

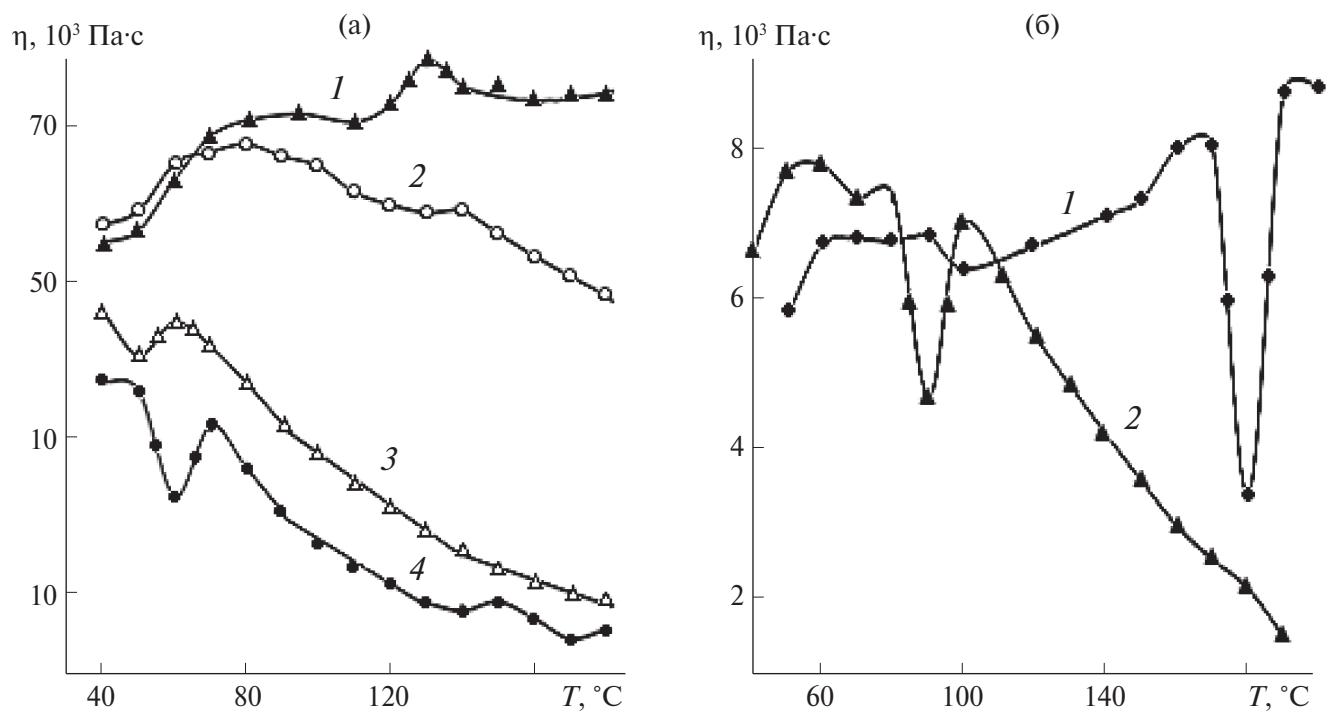


Рис. 2. Температурные зависимости динамической вязкости СКФ-26 (1), СКФ-32 (2), В-60 (3) и В-20 (4). Амплитуды деформации: 0.5° (а), 6.95° (б). Частота 0.8 Гц.

СПЛ больше, чем в тройных, в области температур ниже 50°C ( $E_1$ ), что свидетельствует о более высокой плотности упаковки проходных цепей в неупорядоченной части двойных СПЛ, в частности, благодаря их большей молекулярной массе (табл. 1, рис. 3). Величина  $E_{\text{эфф}}$  радикала ТЕМПО увеличилась при переходе  $\rho'_2$  в СКФ-26, но уменьшилась в СКФ-32, что коррелирует с положением о некотором различии в их наноорганизации.

Фазовый переход  $\rho'_3$ , проявившийся на температурной зависимости  $\tau_c$  радикала ТЕМПО при 90°C в СКФ-32, обусловил увеличение  $E_{\text{эфф}}$  от 27.8 до 47.3 кДж/моль (рис. 3). Рост стерических препятствий вращательной подвижности радикала ТЕМПО, несмотря на увеличение свободного объема во фторкаучуке с повышением температуры, указывает на локальное повышение жесткости проходных цепей, непосредственно связанных с упорядоченными образованиями, и особенно большого размера [12, 29].

Однако переход  $\rho'_3$  не проявился во фторкаучуке СКФ-26, возможно, вследствие более резкого увеличения вращательной подвижности радикала ТЕМПО выше температуры перехода  $\rho'_2$  при 40°C, но при сохранении его высокой динамической вязкости в интервале 40–100°C (рис. 2, 3). Очевидно, сетка, сформированная упорядоченными образованиями межмолекулярного типа, не распадается в СКФ-26 при амплитуде деформации 0.5°, но

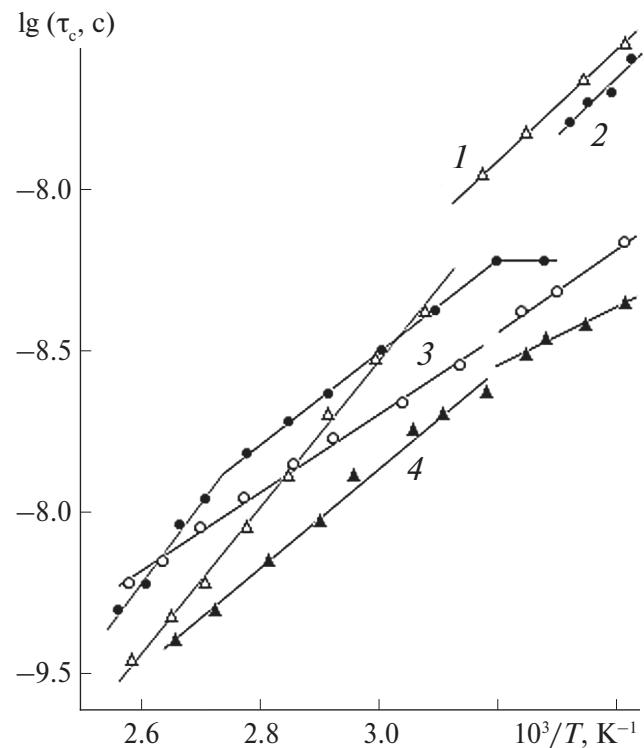


Рис. 3. Температурные зависимости времени корреляции вращательной подвижности радикала ТЕМПО в СКФ-26 (1), СКФ-32 (2), В-60 (3) и В-20 (4).

увеличиваются межмолекулярные расстояния в его неупорядоченной части с повышением температуры, где и находится радикал ТЕМПО. Большая, чем в СКФ-32, вращательная подвижность радикала ТЕМПО в СКФ-26 выше температуры перехода  $\rho'_2$  указывает на более существенное уменьшение плотности упаковки фрагментов цепей в его неупорядоченной части при этом переходе по сравнению с СКФ-32.

На температурных зависимостях  $\tau_c$  радикала ТЕМПО в координатах Аррениуса проявляется переход  $\rho'_2$  при  $\sim 40^\circ\text{C}$  в терполимерах В-20 и В-60, т.е. практически, как и на температурных зависимостях их динамической вязкости (рис. 2, 3). Упаковка проходных цепей в неупорядоченной части тройных СПЛ более рыхлая, чем во фторкаучуках. Об этом свидетельствуют величины  $\tau_c$  и  $E_{\text{эфф}}$  радикала ТЕМПО ниже  $40^\circ\text{C}$  ( $E_1$ ), а также содержание упорядоченных образований в тройных СПЛ (табл. 1).

Увеличение  $E_{\text{эфф}}$  радикала ТЕМПО при переходе  $\rho'_2$  в терполимере В-20 указывает на рост стericеских препятствий его вращательной подвижности, обусловленных локальным повышением жесткости проходных цепей, которые непосредственно связаны с упорядоченными образованиями, и особенно большого размера, несмотря на увеличение его свободного объема с повышением температуры (табл. 1, рис. 3). Аналогичную ситуацию отмечали выше и в случае каучука СКФ-32, но при переходе  $\rho'_3$ . Важно, что температура переходов  $\rho'_i$  в СПЛ не зависит от частоты, на которой ее определяют разными методами, что подтверждает их фазовую природу, как и в случае полизопренов [13].

Предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса ( $\tau_0$ ) изменяется в пределах  $10^{-16}$ – $10^{-12}$  с в СПЛ в исследованном интервале температур (табл. 1), т.е., как правило, отличается от значений  $10^{-13}$ – $10^{-12}$  с, характеризующих период ориентационных колебаний частиц в конденсированной фазе [26]. Однако известно, что величина  $E_{\text{эфф}}$  зонда выше  $T_c$  складывается из двух слагаемых: истинного барьера его вращения и вклада, зависящего от температуры и физических свойств конденсированной фазы [26]. Величина барьера вращения радикала невелика и с ростом его размера изменяется в меньшей степени, чем величина второго слагаемого. В рамках теории абсолютных скоростей реакций второе слагаемое в выражении для  $E_{\text{эфф}}$  зонда – энергия образования флуктуационной дырки [31]. Согласно [32] второе слагаемое – температурный коэффициент барьера активации, который, в свою очередь, зависит от коэффициента термического расширения среды. Соответственно, величина  $\tau_0$  и характер температурных зависимостей  $\tau_c$  радикала ТЕМПО свидетельствуют о различии составов неупорядоченных частей СПЛ этих двух групп.

Дополнительным подтверждением этого положения являются данные о влиянии предыстории на наноорганизацию СПЛ. Выбор температуры обработки в прессе или в свободном состоянии основан на том, что фазовые переходы  $\rho'_3$ – $\rho'_5$  фторкаучуков проявляются при  $80$ ,  $130$  и  $180^\circ\text{C}$  соответственно, а переходы  $\rho'_2$ – $\rho'_4$  тройных СПЛ – при  $\sim 35$ ,  $75$  и  $130^\circ\text{C}$  соответственно (рис. 2, 3).

#### Характеризация двойных фторсополимеров СКФ-26 и СКФ-32

Наноорганизация каучука СКФ-26 изменилась после термообработки при  $90^\circ\text{C}$  в прессе (здесь и далее давление 12 МПа) (рис. 1а, кривая 2). Средние межплоскостные расстояния в упорядоченных образованиях размером 4 нм уменьшились до  $5.23$  Å, и дополнительно сформировались упорядоченные образования двух новых видов размером 34 и 43 нм со средними межплоскостными расстояниями 26.76 и 7.42 Å соответственно. Об этих нанообразованиях свидетельствуют рефлексы разной интенсивности с максимумами при  $2\theta = 16.95^\circ$ ,  $3.30^\circ$  и  $11.90^\circ$  соответственно. Средние межмолекулярные расстояния во фторкаучуке не изменились ( $2.26$  Å), поскольку максимум его аморфного гало фиксируется при  $2\theta = 39.92^\circ$ .

Более сложная наноорганизация фторкаучука СКФ-26 проявилась после повторной термообработки при  $90^\circ\text{C}$ , но в свободном состоянии (рис. 1а, кривая 3). Средние межплоскостные расстояния в нанообразованиях размером 4 нм уменьшились до  $5.13$  Å. Структура нанообразований второго вида стала более совершенной: средние межплоскостные расстояния в них уменьшились до  $7.05$  Å, а размер увеличился от 43 до 80 нм. Сформировалось и небольшое количество упорядоченных образований третьего вида размером 60 нм со средними межплоскостными расстояниями 3.49 Å. На это указывают рефлексы разной интенсивности с максимумами при  $2\theta = 17.28^\circ$ ,  $12.53^\circ$  и  $25.49^\circ$  соответственно. Средние межмолекулярные расстояния в каучуке практически не изменились ( $2.28$  Å).

Наноорганизация фторкаучука СКФ-32 изменяется в меньшей степени с повышением температуры в отличие от остальных СПЛ (рис. 1б). Наибольшее ее изменение обнаружено лишь после повторной обработки при  $90^\circ\text{C}$ , но в свободном состоянии (рис. 1б, кривая 3). Увеличилось содержание нанообразований размером 5 нм и средние межплоскостные расстояния в них (до  $5.25$  Å) по сравнению с исходным каучуком. Сформировались упорядоченные образования второго вида размером 6 нм со средними межплоскостными расстояниями 7.34 Å, возможно, с более дефектной структурой, чем первого вида. Содержание упорядоченных образований небольшого размера, которые вносят вклад в аморфное гало, также увеличилось,

поскольку средние межмолекулярные расстояния в каучуке существенно уменьшились (до 2.21 Å) по сравнению с исходным СПЛ. На это указывают интенсивность рефлексов и угловые положения их и аморфного гало каучука с максимумами при  $\theta = 16.87^\circ, 12.05^\circ$  и  $40.85^\circ$  соответственно.

Важно, что изменение наноорганизации СКФ-32 и особенно СКФ-26 при фазовых переходах  $\rho'_2$  и особенно  $\rho'_3$ , обнаруженных при анализе температурных зависимостей  $\tau_c$  радикала ТЕМПО, обусловило увеличение их динамической вязкости в интервале 50–100°C (рис. 2). Однако вращательная подвижность этого радикала, наоборот, увеличивается при температуре выше 40°C. Другими словами, уменьшение значений  $\tau_c$  радикала ТЕМПО во фторкаучуках, особенно в СКФ-26, которое невозможно без увеличения межмолекулярных расстояний в их неупорядоченных частях, наблюдается при одновременном увеличении степени их упорядочения и плотности сетки, сформированной упорядоченными образованиями межмолекулярного типа. Это означает, что увеличение содержания упорядоченных образований большого размера сопровождается ростом свободного объема в двойных СПЛ, как и в других полимерах [12, 14].

В [18] отмечалось принципиальное изменение механизма течения расплава СКФ-26 в интервале 90–100°C. Резкое ускорение релаксационных процессов во фторкаучуках происходит выше 100°C, которое сопровождается, в частности, уменьшением прочности резин на их основе при более высокой температуре. Это, очевидно, следствие изменения наноорганизации каучуков и вулканизатов на их основе при переходе  $\rho'_3$  при 80°C.

Наноорганизация фторкаучука СКФ-26 изменилась после термообработки при 180°C в прессе в меньшей степени, чем при 90°C (рис. 1а, кривая 6). Распались нанообразования размером 60 и 80 нм. Средние межплоскостные расстояния в нанообразованиях размером 4 нм и средние межмолекулярные расстояния уменьшились до 5.29 и 2.22 Å по сравнению с исходным каучуком. Об этих изменениях свидетельствуют угловые положения максимумов основного рефлекса и аморфного гало при  $\theta = 16.77^\circ$  и  $40.60^\circ$  соответственно.

Тем не менее при повторной термообработке образца СКФ-26 при 140°C в свободном состоянии степень его упорядочения увеличилась (рис. 1а, кривая 4). В каучуке наряду с нанообразованиями размером 4 нм сформировались упорядоченные образования второго вида размером 5 нм со средними межплоскостными расстояниями 5.20 и 7.45 Å соответственно. Средние межмолекулярные расстояния в СПЛ практически не изменились (2.24 Å) по сравнению с исходным каучуком. Об этом свидетельствуют угловые положения рефлексов разной интенсивности и аморфного

гало каучука при  $2\theta = 16.79^\circ, 11.84^\circ$  и  $40.34^\circ$  соответственно. Это изменение наноорганизации каучука СКФ-26 обусловлено переходом  $\rho'_4$  при 130°C согласно температурной зависимости его динамической вязкости. Отметим, что фторкаучук при 140°C находился на 90°C выше его  $T_g$  (50°C [18]), т.е. в вязкотекучем состоянии.

Наноорганизация СКФ-32 практически не изменилась после термообработки при 180°C в прессе по сравнению с исходным каучуком (рис. 1б, кривая 6). Увеличилось лишь содержание нанообразований размером 5 нм со средними межплоскостными расстояниями 5.19 Å, а средние межмолекулярные расстояния в каучуке не изменились (2.28 Å). На это указывают угловые положения максимумов рефлекса и аморфного гало при  $2\theta = 17.08^\circ$  и  $39.30^\circ$  соответственно.

Повторная термообработка образца СКФ-32 при 140°C в свободном состоянии также не привела к сколь-либо существенному изменению его наноорганизации (рис. 1б, кривая 4). Однако содержание нанообразований размером 5 нм увеличилось, но средние межплоскостные расстояния в них не изменились (5.17 Å) по сравнению с исходным каучуком.

Таким образом, для фторкаучука СКФ-26 благодаря более простому строению его макромолекул характерны нанообразования двух видов, ответственные за рефлексы с максимумами при  $2\theta \sim 12^\circ$  и  $\sim 17^\circ$  в отличие от СКФ-32, которые проявились одновременно на трех из пяти приведенных дифрактограмм.

Важно, что наноорганизация фторкаучука СКФ-32 с повышением температуры до 180°C изменилась меньше, чем СКФ-26, но степень упорядочения увеличивается независимо от характера термообработки, особенно при 180°C, т.е. при фазовом переходе  $\rho'_5$ . Это нашло подтверждение на температурной зависимости динамической вязкости (рис. 2). Слабая способность наноорганизации каучука СКФ-32 изменяться с повышением температуры, очевидно, объясняется присутствием атома хлора в связях его макромолекул – звеньях ТФХЭ, который негативно влияет на величину потенциального барьера, ограничивающего вращение вокруг связей  $-\text{C}-\text{C}-$  в этих звеньях. Это коррелирует с заторможенностью вращательной подвижности радикала ТЕМПО, особенно в интервале 40–119°C, т.е. между переходами  $\rho'_2$  и  $\rho'_4$ , на фоне высокой динамической вязкости и наибольших межмолекулярных расстояний в его неупорядоченной части. Высокое содержание нанообразований размером 5 нм и  $T_g$  СКФ-32 позволяют считать, что некоторая их часть участвует в формировании единой сетки, которая не распадается по крайней мере до  $\sim 200^\circ\text{C}$  даже при амплитуде деформации 6.95° (табл. 1, рис. 2б). Очевидно, нанообразования

такого размера более прочные, чем размером 4 нм в СКФ-26. Большой размер нанообразований в СКФ-32 “обязан” химическому строению развязок в его макромолекулах.

Таким образом, различие в температурном поведении двойных СПЛ возникает вследствие неодинакового химического строения развязок в их макромолекулах, поскольку содержание звеньев ВФ в них,  $T_c$ , как и молекулярная масса, практически одинаковые.

#### *Характеризация тройного фторсополимера В-20*

Дифрактограммы В-20 и В-60 наряду с аморфным гало с максимумами при  $2\theta = 40.78^\circ$  и  $40.95^\circ$  содержат рефлексы с максимумами при  $2\theta = 17.34^\circ$  и  $17.48^\circ$  соответственно, интенсивность которых меньше, чем на дифрактограммах фторкаучуков (рис. 1в, 1г, кривые 1). Они обусловлены упорядоченными образованиями размером 3 и 3.5 нм со средними межплоскостными расстояниями 5.11 и 5.07 Å соответственно. В терполимере В-20 существует также небольшое количество упорядоченных образований второго вида размером 39 нм со средними межплоскостными расстояниями 7.17 Å, соответствующими рефлексу с максимумом при  $2\theta = 12.34^\circ$ . Средние межмолекулярные расстояния в терполимерах одинаковые (2.21 и 2.20 Å соответственно) и существенно меньше, чем во фторкаучуках.

На дифрактограммах тройных СПЛ проявились множественные рефлексы небольшой интенсивности в интервале  $2\theta = 25^\circ$ – $41^\circ$ , особенно в случае В-60. Эти рефлексы отвечают сульфату бария, который образовался во время синтеза СПЛ в количестве менее 1 мас. % [19, 20]. Сульфат бария будем рассматривать в качестве внутреннего эталона для СПЛ, как кристаллический оксид цинка, и жидкокристаллические фазы поверхностно-активного вещества в полимерах различного химического строения [12, 33]. Благодаря большому мольному объему молекулы сульфата бария, как и радикал ТЕМПО, не проникают внутрь упорядоченных образований, а находятся исключительно в неупорядоченной части СПЛ. В связи с этим интенсивность рефлексов сульфата бария косвенно подтверждает изменения степени упорядочения СПЛ. Так, небольшая интенсивность этих рефлексов на дифрактограммах исходных СПЛ указывает на достаточно большой свободный объем в их неупорядоченной части при высокой степени упорядочения, особенно в случае В-60 (табл. 1).

Температурная предыстория оказывает более существенное влияние на наноорганизацию терполимера В-20, чем фторкаучуков (рис. 1г). Так, содержание нанообразований размером 3 нм и средние межплоскостные расстояния в них увеличились до 5.25 Å при одновременном распаде

упорядоченных образований второго вида размером 39 нм после термообработки при  $90^\circ\text{C}$  в прессе (рис. 1г, кривая 2). Средние межмолекулярные расстояния в СПЛ увеличились до 2.26 Å. Об этом свидетельствуют максимумы рефлекса и аморфного гало при  $2\theta = 16.87^\circ$  и  $39.81^\circ$  соответственно.

Дополнительное изменение наноорганизации терполимера В-20 обнаружено после повторной обработки при  $90^\circ\text{C}$ , но в свободном состоянии (рис. 1г, кривая 3). Содержание нанообразований размером 3 нм и средние межплоскостные расстояния в них уменьшились до 5.14 Å, и сформировались упорядоченные образования второго вида, возможно, с более дефектным строением, размером 6 нм со средними межплоскостными расстояниями 7.06 Å. Этим нанообразованиям соответствуют рефлексы разной интенсивности с максимумами при  $2\theta = 17.24^\circ$  и  $12.53^\circ$  соответственно. Средние межмолекулярные расстояния в терполимере В-20 увеличились до 2.24 Å, поскольку максимум его аморфного гало наблюдается при  $2\theta = 40.31^\circ$ . Степень его упорядочения возросла по сравнению с исходным СПЛ, и увеличилась интенсивность рефлексов сульфата бария.

Степень упорядочения нанообразований в терполимере В-20 существенно увеличилась после термообработки при  $180^\circ\text{C}$  в прессе, т.е. при температуре фазового перехода  $\rho'_5$  ( $177^\circ\text{C}$ ) (рис. 1г, кривая 6). Наряду с нанообразованиями размером 3 нм сформировались упорядоченные образования размером 44 и 55 нм. Средние межплоскостные расстояния в них 5.20, 25.61 и 7.13 Å, которым отвечают рефлексы разной интенсивности с максимумами при  $2\theta = 17.04^\circ$ ,  $3.45^\circ$  и  $12.42^\circ$  соответственно. Средние межмолекулярные расстояния в СПЛ составляют 2.23 Å, поскольку максимум его аморфного гало совпадает с  $2\theta = 40.51^\circ$ . Интенсивность рефлексов сульфата бария еще больше увеличилась.

Наноорганизация терполимера В-20 при  $180^\circ\text{C}$  в прессе не только сохранилась после термообработки при  $140^\circ\text{C}$  в свободном состоянии, но и стала более совершенной (рис. 1г, кривая 4). Увеличилось содержание нанообразований размером 3 нм, а также содержание и размер нанообразований второго вида до 67 нм. Средним межплоскостным расстояниям в них 5.21 и 7.11 Å соответствуют рефлексы с максимумами при  $2\theta = 17.02^\circ$  и  $12.45^\circ$ . Средние межмолекулярные расстояния в СПЛ увеличились до 2.26 Å согласно угловому положению максимума его аморфного гало при  $2\theta = 39.99^\circ$ . Другими словами, степень упорядочения терполимера В-20 существенно увеличилась по сравнению с исходным СПЛ, несмотря на то, что он находился при температуре выше его  $T_t$  на  $\sim 60^\circ\text{C}$  (т.е. в вязкотекучем состоянии) (рис. 2а). Обнаруженные изменения наноорганизации этого терполимера обусловлены фазовым переходом  $\rho'_4$  (рис. 3а).

Важно, что вращательная подвижность радикала ТЕМПО высокая в терполимере В-20 при температуре более 40°C, а его динамическая вязкость небольшая, несмотря на существенно возросшую степень его упорядочения, особенно выше температуры перехода  $\rho'_3$  (рис. 2, 3). Величина  $\tau_c$  радикала ТЕМПО одинаковая в этом СПЛ и каучуке СКФ-26 при ~110°C, несмотря на существенную разницу в их динамической вязкости и молекулярных массах. Это возможно лишь при большей жесткости проходных цепей в неупорядоченной части терполимера.

Таким образом, наноорганизация терполимера В-20 характеризуется высокой степенью упорядочения, несмотря на сложное химическое строение макромолекул. Об этом свидетельствуют, в частности, средние межмолекулярные расстояния, которые меньше, чем во фторкаучуках, несмотря на большую разницу в их молекулярных массах. Это, очевидно, следствие более жестких связей – звеньев ПФМВЭ в макромолекулах терполимера, которые не только способствуют формированию упорядоченных образований, но и обеспечивают больший свободный объем в его неупорядоченной части благодаря присутствию в них шарнирного атома кислорода. Такой свободный объем не создает дополнительные стерические препятствия изменению наноорганизации этого терполимера при фазовых переходах в отличие от фторкаучуков с их менее жесткими связями – звеньями ГФП и ТФХЭ.

#### *Характеризация тройного фторсополимера В-60*

Наноорганизация терполимера В-60 отличается от фторкаучуков не только меньшим содержанием больших упорядоченных образований и их размером 3.5 нм, но и меньшими средними межплоскостными расстояниями в них 5.07 Å, а также небольшими средними межмолекулярными расстояниями 2.20 Å (рис. 1в, кривая 1). Содержание упорядоченных образований, недоступных для радикала ТЕМПО в терполимере В-60, практически такое же, как во фторкаучуке СКФ-32 (табл. 1).

После термообработки при 90°C в прессе содержание в терполимере В-60 нанообразований размером 3.5 нм и средние межплоскостные расстояния в них до 5.24 Å существенно увеличились (рис. 1в, кривая 2). Об этом свидетельствует интенсивность основного рефлекса с максимумом при  $2\theta = 16.92^\circ$ . Средние межмолекулярные расстояния в СПЛ увеличились до 2.23 Å, поскольку максимум его аморфного гало сместился в область малых углов (к  $2\theta = 40.51^\circ$ ).

Существенно наноорганизация терполимера В-60 изменилась после повторной обработки при 90°C, но в свободном состоянии в отличие от терполимера В-20 (рис. 1в, кривая 3). Содержание нанообразований размером 3.5 нм и средние

межплоскостные расстояния в них уменьшились до 5.18 Å, и сформировались упорядоченные образования второго вида размером 80 нм со средними межплоскостными расстояниями 7.20 Å. Максимум аморфного гало СПЛ сместился в область малых углов к  $2\theta = 39.74^\circ$ , т.е. средние межмолекулярные расстояния в В-60 увеличились до 2.27 Å. Степень упорядочения СПЛ существенно увеличилась, и интенсивность рефлексов сульфата бария резко возросла.

Важно, что динамическая вязкость терполимера В-60 в целом существенно меньше, чем двойных СПЛ, и при температуре выше температуры перехода  $\rho'_2$  интенсивно уменьшается. Однако увеличение содержания нанообразований в этом СПЛ, обусловленное переходами  $\rho'_2$  и особенно  $\rho'_3$  при ~35 и 75°C соответственно, сопровождается ростом стерических препятствий вращательной подвижности радикала ТЕМПО (рис. 2, 3). Действительно, времена корреляции вращательной подвижности радикала ТЕМПО при температуре выше 80°C незначительно отличаются от времен в СКФ-32 и больше, чем в каучуке СКФ-26, несмотря на разницу в молекулярных массах СПЛ. Это означает, что плотности упаковок проходных цепей в неупорядоченных частях СКФ-32 и В-60 различаются незначительно, что возможно лишь при меньшей гибкости проходных цепей в В-60.

Упорядочение терполимера В-60 увеличилось в меньшей степени после термообработки в прессе при 180°C, чем при 90°C (рис. 1в, кривая 6). Возросло содержание нанообразований размером 3.5 нм и средние межплоскостные расстояния в них (до 5.19 Å) по сравнению с исходным СПЛ. Сформировалось небольшое количество упорядоченных образований третьего вида размером 43 нм со средними межплоскостными расстояниями 27.6 Å. Средние межмолекулярные расстояния в терполимере увеличились до 2.24 Å по сравнению с исходным СПЛ. Этому соответствуют угловые положения максимумов рефлексов и его аморфного гало при  $2\theta = 17.07^\circ, 3.21^\circ$  и  $40.19^\circ$  соответственно. О меньшем увеличении степени упорядочения терполимера свидетельствует и интенсивность рефлексов сульфата бария.

Небольшое количество упорядоченных образований размером 69 нм со средними межплоскостными расстояниями 7.08 Å сформировалось после повторной термообработки терполимера В-60 при 140°C в свободном состоянии (рис. 1в, кривая 4). Содержание нанообразований размером 3.5 нм уменьшилось, а средние межплоскостные расстояния в них и средние межмолекулярные расстояния в терполимере не изменились (5.18 и 2.24 Å соответственно).

Таким образом, наноорганизация тройных СПЛ и особенно В-20 изменяется при 90 и 180°C

в большей степени, чем фторкаучуков, т.е. при температуре переходов  $\rho'_3$  и  $\rho'_5$ , несмотря на их меньшую молекулярную массу и более сложное химическое строение макромолекул, что подтверждает фазовую природу переходов, как и в других ранее рассмотренных полимерах [11–14, 29, 33, 34]. Важно, что степень упорядочения терполимеров, особенно В-20, существенно увеличивается, как и интенсивность рефлексов сульфата бария. Значимость этих фазовых переходов в изменении nanoорганизации тройных СПЛ рассмотрим на примере их дифрактограммы после термообработки при 170°C в прессе, т.е. на ~10°C ниже температуры перехода  $\rho'_5$ .

#### *О физической природе перехода $\rho'_5$ в СПЛ*

Степень упорядочения терполимера В-20 меньше после термообработки в прессе при 170°C, чем при 180°C (рис. 1г, кривые 5, 6). Увеличилось содержание нанообразований размером 3 нм, и уменьшился размер нанообразований второго вида до 44 нм при одновременном увеличении средних межплоскостных расстояний в них до 5.29 и 7.22 Å соответственно. Распались нанообразования третьего вида. Средние межмолекулярные расстояния в СПЛ увеличились до 2.27 Å. Об этом свидетельствуют рефлексы разной интенсивности с максимумами при  $2\theta = 16.77^\circ$  и  $12.26^\circ$  соответственно, максимум его аморфного гало при  $2\theta = 39.70^\circ$ , а также уменьшение интенсивности рефлексов сульфата бария.

Содержание упорядоченных образований размером 3.5 нм со средними межплоскостными расстояниями 5.26 Å несколько увеличилось в терполимере В-60 после термообработки при 170°C в прессе по сравнению со 180°C (рис. 1в, 1г, кривые 5, 6). Распались нанообразования третьего вида. Максимум аморфного гало СПЛ сместился к  $2\theta = 39.70^\circ$ , т.е. средние межмолекулярные расстояния в нем увеличились до 2.27 Å. Степень упорядочения СПЛ уменьшилась.

Таким образом, степень упорядочения нанообразований в В-20, сформировавшихся в прессе при 180°C, существенно отличается от случая термообработки при 170°C. Интенсивность рефлексов сульфата бария активно увеличивается в этом СПЛ лишь при 180°C, т.е. при температуре перехода  $\rho'_5$ . Это четкое подтверждение того, что рассматриваемый переход относится к фазовым переходам первого рода. Различие в случае терполимера В-60 с аналогичной предысторией не столь ярко выражено, что обусловлено, очевидно, его более высокой молекулярной массой и меньшим свободным объемом в неупорядоченной части. Другими словами, высокая молекулярная масса тройного СПЛ затрудняет процесс формирования нанообразований как во

время синтеза, так и во время термообработки при 140 и 180°C, т.е. даже в вязкотекучем состоянии.

#### *Обсуждение результатов*

Средние межмолекулярные расстояния в рассмотренных СПЛ заслуживают особого внимания. Эти расстояния в двойных СПЛ (2.26 и 2.28 Å) больше, чем в тройных (2.20 и 2.21 Å). Очевидно, уже во время синтеза тройных СПЛ формируются упорядоченные образования двух видов – микроблоков звеньев ТФЭ и ВФ соответственно. Однако упорядоченные образования микроблоков ТФЭ отличаются более высокой плотностью упаковки фрагментов цепей благодаря более коротким химическим связям в звеньях из-за высокой электроотрицательности атома фтора [15]. Гибкость проходных цепей, непосредственно связанных этими упорядоченными образованиями, локально заметно снижается, облегчая формирование упорядоченных образований микроблоков звеньев ВФ. Другими словами, упорядоченные образования звеньев ТФЭ формируются легче и быстрее, чем ВФ. Благодаря упорядоченным образованиям первого вида формируется сложная nanoструктура тройных СПЛ с высокой степенью упорядочения.

Изолированные звенья ПФМВЭ среди рассмотренных трех видов связей в макромолекулах оказывают наиболее эффективное влияние на увеличение степени упорядочения СПЛ с повышением температуры. Во-первых, благодаря повышенной жесткости эти звенья облегчают формирование упорядоченных образований и особенно микроблоков звеньев ТФЭ. Во-вторых, шарнирный атом кислорода обуславливает повышенную подвижность боковой группы звена ПФМВЭ, благодаря чему создается дополнительный свободный объем в неупорядоченной части тройных СПЛ. Эти две особенности химического строения связей обуславливают более сложную nanoорганизацию тройных СПЛ с высокой степенью упорядочения, особенно при небольшой молекулярной массе.

Согласно приведенным дифрактограммам nanoорганизация двойных и тройных СПЛ не только более сложная, но и характеризуется высокой степенью упорядочения в отличие от гомополимеров и статистических СПЛ, рассмотренных ранее [11–14, 33, 34]. Существенное увеличение степени упорядочения СПЛ с повышением температуры указывает на то, что формирование нанообразований даже в этих СПЛ не завершается полностью во время синтеза. Этот процесс активно протекает не только в высокоэластическом, но и в вязкотекучем релаксационном состоянии и сопровождается изменением их структуры при множественных фазовых переходах  $\rho'_i$  и сопряжен-

с увеличением свободного объема в неупорядоченной части. Это обуславливает, в частности, резкое уменьшение динамической вязкости СПЛ, кроме каучука СКФ-32, и увеличение вращательной подвижности радикала ТЕМПО с повышением температуры.

Химическое строение развязок определяет и формирование в СПЛ нанообразований очень большого размера. Так, при переходах  $\rho'_3-\rho'_5$  во фторкаучуке СКФ-26 формируются нанообразования размером 43, 60 и 80 нм со средними межплоскостными расстояниями 26.76, 3.49 и 7.05 Å соответственно в отличие от СКФ-32 (рис. 1а, 1б, кривые 2 и 3).

Во время синтеза и/или последующего хранения во фторкаучуках формируются также упорядоченные образования двух видов с различающимися структурными параметрами согласно данным МУРР (рис. 4). Размер упорядоченных образований в каучуке СКФ-32 составляет 33 и 55 нм, а в каучуке СКФ-26 – 41 и 62 нм. Размер в каучуке СКФ-26 удовлетворительно коррелирует с данными РСА в области больших углов, что указывает на их достаточно высокое содержание.

Неоднородности размером 30–150 нм обнаружены в этих фторкаучуках также с помощью электронной микроскопии [18, 35]. Их связали с глобулами, образующимися во время эмульсионной полимеризации и содержащими микрогель каучука [18]. Важно, что нанообразования столь большого размера обнаружены также в бутилкаучуке (47, 53 и 82 нм) и *цис*-1,4-полиизопрене (55, 58 и 101 нм) со средними межплоскостными расстояниями 4.90, 2.45, 1.63 нм и 4.95, 2.48, 1.64 нм соответственно с помощью МУРР [36], т.е. этот процесс имеет место в полимерах разного химического строения и не зависит от их энергии когезии. Неоднородности изодиаметрической формы размером 30–50 нм обнаружены в *цис*-1,4-полиизопрене с помощью электронной микроскопии [37]. В этих же полимерах обнаружены нанообразования размером ~10

нм со средними межплоскостными расстояниями 10.98 и 8.47 Å по данным РСА в области больших углов [12].

Нанообразования размером 39 нм со средними межплоскостными расстояниями 7.17 Å формируются в терполимере В-20 уже во время синтеза и/или последующего хранения (рис. 1г, кривая 1). Их размер увеличивается до 67 нм при переходе  $\rho'_4$  при 130°C, но уменьшается до 55 нм при переходе  $\rho'_5$  при 180°C (рис. 1г, кривые 4, 6). Формируются нанообразования третьего вида размером 44 нм со средними межплоскостными расстояниями 25.61 Å (рис. 1г, кривая 6). Другими словами, столь большие нанообразования терполимера В-20 более устойчивые, чем в случае фторкаучука СКФ-26.

Процесс формирования нанообразований очень большого размера затруднен в существенной степени в терполимере В-60 из-за его более высокой молекулярной массы. Нанообразования размером 80 нм со средними межплоскостными расстояниями 7.20 Å формируются в нем лишь при переходе  $\rho'_3$  при 75°C, но их размер уменьшился до 69 нм при переходе  $\rho'_4$  при 130°C (рис. 1в, кривые 3, 4). Нанообразования размером 43 нм с большими средними межплоскостными расстояниями (27.6 Å) сформировались лишь при переходе  $\rho'_5$  при 180°C в небольшом количестве (рис. 1в, кривая 4).

Важно, что нанообразования очень большого размера формируются наряду с нанообразованиями размером 3–4 нм во фторкаучуке СКФ-26 и тройных СПЛ в основном при фазовых переходах  $\rho'_3-\rho'_5$ , т.е. для этого требуется не только поступление определенной энергии извне, но и определенный свободный объем в неупорядоченной части. Эта особенность наноорганизации фторсополимеров позволяет предположить, что они являются основой для формирования нанообразований большего размера. Нанообразования с очень большими средними межплоскостными расстояниями 25.61–27.6 Å размером 34–44 нм обнаружены в небольшом количестве в СКФ-26 при переходе  $\rho'_3$ , а также в В-20 и В-60 при переходе  $\rho'_5$  при 180°C. Другими словами, для формирования таких нанообразований в тройных СПЛ необходима существенно большая энергия, т.е. их формирование протекает значительно труднее, чем в двойном СПЛ – фторкаучуке СКФ-26.

Таким образом, обнаруженное впервые столь сложное изменение наноорганизации фторсополимеров, бутилкаучука и *цис*-1,4-полиизопрена подтверждает, во-первых, фазовую природу переходов выше их  $T_c$ . Во-вторых, позволяет допустить, что для наноорганизации полимеров разного химического строения характерны два уровня порядка.

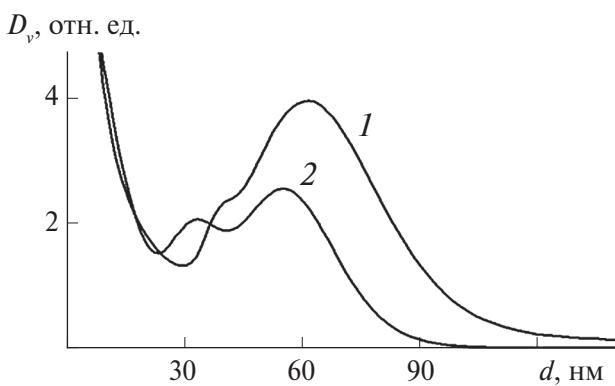


Рис. 4. Объемное распределение по размерам нанообразований фторкаучуков: СКФ-26 (1), СКФ-32 (2).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Особенности изменения наноорганизации СПЛ при фазовых переходах  $\rho'_i$  определяются в основном химическим строением развязок в их макромолекулах, а не молекулярной массой.

Установлено, что прочность нанообразований размером 5 нм существенно выше, чем нанообразований размером 4 нм, и обуславливает более широкий температурный интервал высокомодульного состояния фторкаучука СКФ-32 по сравнению с СКФ-26.

Уменьшение динамической вязкости тройных СПЛ в ~6 раз, а фторкаучука СКФ-26 в ~8 раз в интервале 60–190°C наблюдается при одновременном усложнении их наноорганизации, увеличении степени упорядочения наноорганизации и свободного объема в неупорядоченной части.

Установлено, что вращательная подвижность радикала ТЕМПО определяется не столько средними межмолекулярными расстояниями в неупорядоченной части СПЛ, сколько локальной гибкостью проходных цепей.

Авторы выражают благодарность С.Г. Карповой за помощь при получении ЭПР-спектров фторсополимеров.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аржаков М.С. Релаксационные явления в полимерах. Montreal: Accent Graphics Communication, 2018. 136 с.
2. Марк Дж., Эрман Б., Эйринг Ф. Каучук и резина. Наука и технология. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 768 с.
3. Башоров М.Т., Козлов Г.В., Микитаев А.К. Наноструктуры и свойства аморфных стеклообразных полимеров. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. 269 с.
4. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Структурная самоорганизация аморфных полимеров. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. 232 с.
5. Kozlov G.V., Zaikov G.E. Structure of the Polymer Amorphous State. Leiden: Brill Academic Publishers, 2004. 465 р.
6. Полимерные нанокомпозиты / Ред. Ю-Винг Май, Жон-Жен Ю. М.: Техносфера, 2011. 687 с.
7. Гамицкий Ю.А. // Каучук и резина. 2017. Т. 76. С. 308.
8. Dupres S., Long D.R., Albony P.A. // Macromolecules. 2009. V. 42. P. 2634.
9. Кузьмичева Г.М. // Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10. № 2. С. 5.
10. Малкин А.Я., Семаков А.В., Куличихин В.Г. // Высокомолекулярные соединения. 2010. Т. 52. С. 1879.
11. Соколова Л.В. // Пластические массы. 2006. С. 13.
12. Соколова Л.В. // Высокомолекулярные соединения. А. 2017. Т. 59. С. 318.  
<http://doi.org/10.1107/S2308112017040113>
13. Соколова Л.В. // Высокомолекулярные соединения. В. 1994. Т. 36. № 5. С. 1737.
14. Соколова Л.В., Евреинов Ю.В. // Высокомолекулярные соединения. А. 1993. Т. 35. № 5. С. 244.
15. Нудельман З.Н. Фторкаучуки: основы, переработка, применение. М.: ООПИФРИАС, 2007. 384 с.
16. Moore A.L. Fluoroelastomers Handbook. N.Y.: William Andrew, 2006. 366 р.
17. Denis W.S., Scott T.L., Suresh S.L. Handbook of Fluoropolymer and Technology. N.Y.: Wiley, 2014. 648 р.
18. Новицкая С.П., Нудельман З.Н., Донцов А.А. Фторэластомеры. М.: Химия, 1988. 240 с.
19. Ebnesajjand S., Morgan R. // Fluoropolymer Additives. N.Y.: William Andrew, 2012. Р. 298.
20. Hilts J. // J. Anal. Appl. Pyrol. 2013. V. 6. № 2. Р. 1.
21. Уманский Я., Скаков Ю., Иванов А. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
22. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н. Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Энергоатомиздат, 1984. 228 с.
23. Manalastas-Cantos K., Konarev P.V., Hajizadeh N.R. et al. // J. Appl. Cryst. 2021. V. 54. № 2. Р. 343.  
<http://doi.org/10.1107/S1600576720013412>
24. Svergun D.I., Konarev P.V., Volkov V.V. et al. // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. № 11. Р. 1651.  
<http://doi.org/10.1063/1.481954>
25. Dennis J.E., Gay D.M., Welsh R.E. // ACM Trans. Math. Soft. 1981. V. 7. № 3. Р. 369.  
<http://doi.org/10.1145/355958.355966>
26. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986. 244 с.
27. Budil D.E., Lee S., Saxena S., Freed J.H. // J. Magn. Res. A. 1996. V. 120. Р. 155.
28. Тимофеев В.П., Мишарин А.Ю., Ткачев Я.В. // Биофизика. 2011. Т. 56. № 3. С. 420.
29. Соколова Л.В., Лосев А.В., Политова Е.Д. // Высокомолекулярные соединения. А. 2020. Т. 62. № 2. С. 98.  
<http://doi.org/10.1107/S23081120020066>
30. Ольхов Ю.А., Аллаяров С.Р., Никольский В.Г. // Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. № 3. С. 183.
31. Глесстон С., Лейблер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: ИЛ, 1948. 583 с.
32. Лебедев Я.С., Цветков Ю.Д., Воеводский В.В. // Кинетика и катализ. 1960. № 3. С. 496.
33. Соколова Л.В., Матухина Е.В., Ливанова Н.М. // Высокомолекулярные соединения. А. 2010. Т. 52. № 5. С. 787.

34. Соколова Л.В., Непомнящий А.Ф., Татаринов П.А. // Высокомолекулярные соединения. А. 2017. Т. 59. № 1. С. 27.  
<http://doi.org/10.7868/S2308112017010151>
35. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М.: Химия, 1967. 231 с.
36. Соколова Л.В., Базарова В.Е. // Бутлеровские сообщения. 2023. Т. 73. № 1. С. 62.  
<http://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/23-73-162>
37. Мухеев А.И. Автограферам “Надмолекулярная организация эластомеров и пространственно-сшитых полимеров” дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 1981.

## THE INFLUENCE OF CHEMICAL STRUCTURE SPACINGS ON THE FLUOROCOPOLYMERS NANO-ORGANIZATION

© 2024 L.V. Sokolova<sup>a,\*</sup>, D.S. Pronina, E.D. Politova<sup>b</sup>

<sup>a</sup>MIREA – Russian Technological University, 119454 Moscow, Russia

<sup>b</sup>N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia

\*e-mail: sokolova\_mchti@mail.ru

In ternary fluoropolymers Viton GFLT 600S and Viton GFLT 200S, more types of nanoformations with the size of 3–80 nm are found than in double SCF-26 and SCF-32, while their prehistory changes according to the X-ray diffraction analysis data in the region of large angles. This process is more influenced by the chemical structure of the junctions in the macromolecules than by the molecular weight. The complex and unequal character of change of dynamic viscosity of fluoropolymers with temperature increase is caused by multiple phase transitions. It is shown that fluorocarbon rubber SKF-32 does not transition to the viscous-fluid state up to ~190°C in contrast to three fluoropolymers due to intermolecular nanoformations of 5 nm in size, the strength of which is significantly higher than nanoformations of 3–4 nm in the latter. It was found that the rotational mobility of the TEMPO radical is determined not so much by the intermolecular distances in the disordered part of the copolymers as by the flexibility of the passing chains connecting the ordered formations into a single system.

*Keywords:* spacing, X-ray diffraction pattern, transition, terpolymer, copolymer