

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том I

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1959

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

С. С. Лещенко, В. Л. Карпов, В. А. Кагрин

Исследование структуры фторсодержащих полимеров — политрифторметилена, политетрафторэтилена — веществ, обладающих высокой химической и термической стойкостью, исключительными диэлектрическими свойствами и хорошими показателями механических свойств, представляет большой интерес.

Таблица 1

Состав исследованных сополимеров винилиденфторида с тетрафторэтиленом

Образцы сополимеров, №	Состав сополимера, моль, % эпеньев	
	C ₂ F ₄	C ₂ F ₂ H ₂
1	16	84
2	25	75
3	30,3	69,7
4	37,4	62,6
5	40,8	59,2
6	50	50

В литературе есть данные о строении двух этих фторполимеров [1, 2], полученные рентгеновским методом; электронографических исследований не проводилось. Работ по строению поливинилиденфторида и сополимеров винилиденфторида с тетрафторэтиленом в литературе не имеется.

В данной работе излагаются результаты электронографического исследования поливинилиденфторида, политетрафторэтилена и сополимеров тетрафторэтилена и винилиденфторида¹.

В табл. 1 приведены составы исследованных сополимеров.

Методика эксперимента

Исходные продукты дополнительно очищались переосаждением из раствора в ацетоне смесью спирта с водой (1:1), поливинилиденфторид в некоторых случаях дополнительно очищался путем применения высоковольтного электродиализа.

Тонкие пленки поливинилиденфторида и сополимеров готовились на нанесением 2—3 капель 0,2%-ного раствора в циклогексаноне на поверхность воды при комнатной температуре. После испарения растворителя пленку вылавливали на специальную раздвижную рамку, высушивали и растягивали. При исследовании нерастянутых пленок последние вылавливались с поверхности воды прямо на диафрагму — объектоноситель электронографа.

Съемка электронограмм производилась на электронографе ЭМ-4 конструкции Багдыкъяна и Зандина [3] с рабочим напряжение м 40 кв и расстоянием от объекта до фотопластинки 350 м.м.

Образцы политетрафторэтилена для электронографических исследований приготовлялись нанесением капли тонкой спиртоводной суспензии на коллоксилиновую подложку. Пленку политетрафторэтилена для получения растянутых образцов приготовляли прессованием. Несколько капель разбавленной суспензии наносили на алюминиевую фольгу, высушивали и затем прессовали между фольгой в пресс-форме при 350°. Фольгу рас-

¹ Выражаем благодарность А. Р. Гантмахер, представившей в наше распоряжение образцы поливинилиденфторида и сополимеров.

творяли в 40%-ном растворе NaOH, а пленку вылавливали и тщательно отмывали от щелочи. Полученная пленка имела величину порядка 1 μ . Высушенную на рамке пленку прогревали при 200—250° и вытягивали. Исследование растянутых пленок политетрафторэтилена проводили на электронографе конструкции Попова с рабочим напряжением в 400 кв и расстоянием от объекта до фотопластинки в 777 мм¹.

Межплоскостные расстояния рассчитывались по формуле $d = D\lambda / r$, где d — межплоскостное расстояние в Å; D — расстояние от объекта до фотопластинки в мм; r — расстояние от центра фотопластинки до интерференционного пятна в мм; λ — длина волны в Å.

Величина $D\lambda$ определялась по снимкам стандартных веществ KCl и NH₄Cl. Точность определения d составляла $\pm 0,5\%$. Для более точного определения d капля 0,1%-ного раствора KCl наносилась непосредственно на пленку исследуемого полимера. Точность измерения d в этом случае была $\pm 0,2\%$. Оценка интенсивностей на электронограммах производилась визуально по пятибалльной шкале.

Поливинилиденфторид

Нерастянутые пленки. Электронограммы нерастянутых пленок этого полимера содержат до 15 резких колец, равномерно зачерненных по окружности (рис. 1, a). Все кольца индицируются по квадратичной форме для моноклинной решетки с периодами $a = 5,02 \text{ \AA}$, $b = 25,4 \text{ \AA}$, $c = 4,62 \text{ \AA}$ и моноклинным углом $\beta = 107^\circ$.

Кроме того, на электронограммах всегда присутствуют три диффузных кольца со следующими характеристиками (табл. 2).

Таблица 2

Относительная интенсивность d диффузных колец на электронограммах от нерастянутых пленок¹

Образец, №	d (Å)	Интенсивность
Поливинилиденфторида		
1	5,3	Слабая
2	2,2	Средняя
3	4,2	Очень слабая
Сополимеров винилиденфторида с тетрафторэтиленом		
1	5,2	Средняя
2	2,2	То же
3	1,2	Очень слабая

¹ Величина d в табл. 2 представляет собой условно выраженную в Å величину угла при вершине конуса диффузно рассеянных пленкой волн. Она была рассчитана по формуле $d = D\lambda/r$.

При повороте пленки вокруг оси, лежащей в её плоскости, кольца с индексами $h0l$ переходят в дуги, максимальная интенсивность которых лежит на прямой, параллельной оси вращения. При повороте на 45° угловой размер этих дуг составляет $\sim 90^\circ$.

В направлении, перпендикулярном оси поворота, при этом появляются размытые дужки с $d = 3,20$ (080), 2,78 (090). По-видимому, кристаллы поливинилиденфторида расположены осью b перпендикулярно плоскости пленки.

¹ Пользуемся случаем еще раз поблагодарить Н. М. Попова за предоставление прибора и помочь в получении электронограмм.

Растянутые пленки. Как и у других кристаллических полимеров, растяжение поливинилиденфторида под нагрузкой происходит с образованием «шейки» резкого уменьшения поперечного сечения образца в каком-либо одном или нескольких местах. С момента образования шейки образец удлиняется при постоянном растягивающем усилии до тех пор, пока в нее не перейдет весь материал. Для электронографического исследования всегда выбиралось место наибольшего утоньшения пленки, если еще не вся она перешла в шейку. Поливинилиденфторид растягивается в обычных условиях на 100—150%. Электронограммы от растянутых на 100% пленок представляют собой картину, характерную для поликристалла с одноосной текстурой (рис. 1,б). Ось текстуры параллельна направлению растяжения. Все рефлексы расположены на слоевых линиях и имеют форму пятен, вытянутых по дуге в пределах 20—30°. Резкость рефлексов меньше, чем резкость колец на электронограммах от нерастянутых пленок. Электронограммы, полученные от пленок, прогретых до и после растяжения при 150°, имеют рефлексы с меньшей радиальной шириной, но вытянутые по дуге в 50—60°. На электронограммах присутствуют три диффузных кольца, совпадающие по своим интенсивностям с приведенными в табл. 2. Поворот растянутой пленки вокруг оси, параллельной направлению растяжения, не меняет дифракционной картины.

Рефлексы электронограмм от растянутых пленок индицируются по ячейке, установленной для кристаллов в нерастянутых пленках. На некоторых электронограммах от растянутых пленок поливинилиденфторида кольца с индексами (100), (001), (200) и (400) остаются нетекстурированными; на других снимках кольца (001), (200), (400) дают уменьшение интенсивности вдоль направления растяжения. По-видимому, подобное изменение интенсивности происходит и на кольце (100), но оно маскируется большой общей интенсивностью и мало заметно из-за малого радиуса этого кольца.

Ряд рефлексов на электронограммах растянутых пленок поливинилиденфторида представляет совокупность интенсивного пятна и резкой серповидной дуги, в виде «усов» выступающей за края пятна, причем величины межплоскостных расстояний у пятна и дуги совпадают.

На снимках от прогретых пленок наиболее часто воспроизводится картина со следующими угловыми размерами дуг: (101), (201) — 90—100°; (300), (102) — 180°; (010), (020) — 120°; (210) — 60°.

У остальных рефлексов дуг незаметно. На электронограммах от пленок, не прогретых после растяжения, «усы» наблюдаются реже, и их угловой размер не превышает 40°. На рис. 2, а дается схематическое изображение угловых размеров и расположение дуг и пятен, наблюдающихся на электронограммах растянутого поливинилиденфторида.

На многих электронограммах «прогретых» пленок кольца с $d = 3,20$ (080), 2,30 (011), 1,31 (0—19—0) текстурированы в направлении растяжения. Иногда на таких снимках появляется кольцо с $d = 2,78$ (090), текстурированное также в направлении оси растяжения.

Политетрафторэтилен

Неориентированные образцы. Электронограмма политетрафторэтилена содержит до 9 колец, равномерно зачерненных по окружности. Все кольца индицируются по квадратичной форме для псевдогексанольной ячейки с периодами $a = b = 5,61 \text{ \AA}$; $\gamma = 120^\circ$; $c = 16,65 \text{ \AA}$. На электронограммах присутствуют два слабых диффузных кольца с $d = 2,3$ и $d = 1,2$. Съемка под углом не меняет дифракционной картины.

Растянутые пленки. Электронограммы от растянутой пленки политетрафторэтилена представляют собой картину, характерную для поликристалла с одноосной текстурой (рис. 1,в). Все рефлексы индицируются по той же ячейке, что и для неориентированных образцов. Электронограммы

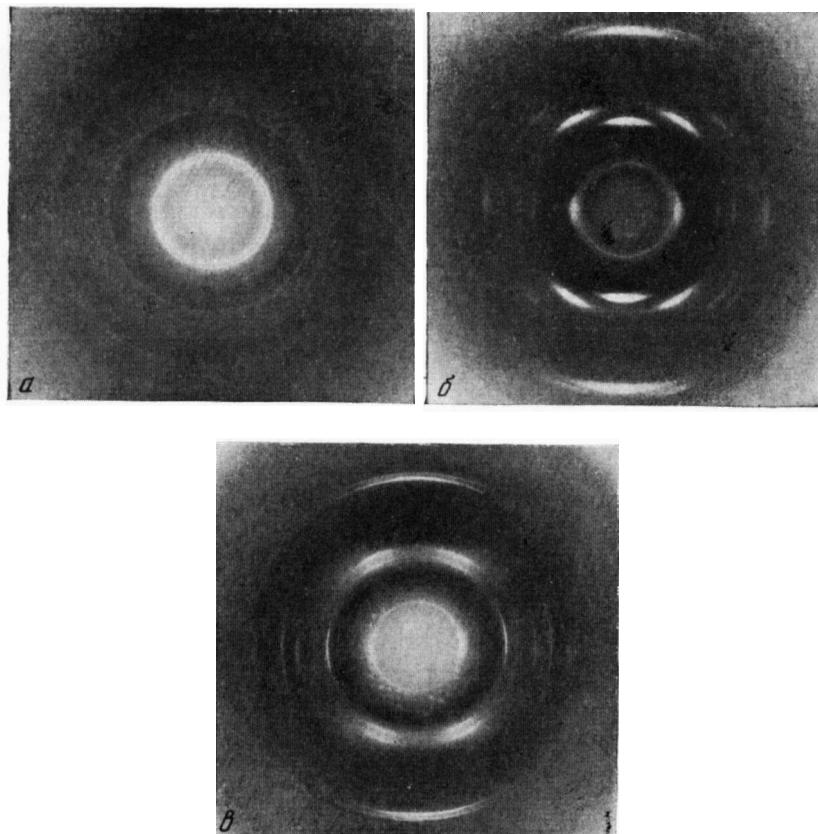


Рис. 1. Электронограммы поливинилиденфторида и политетрафторэтилена
а — неориентированный и б — ориентированный поливинилиденфторид; в — ориентированый политетрафторэтилен

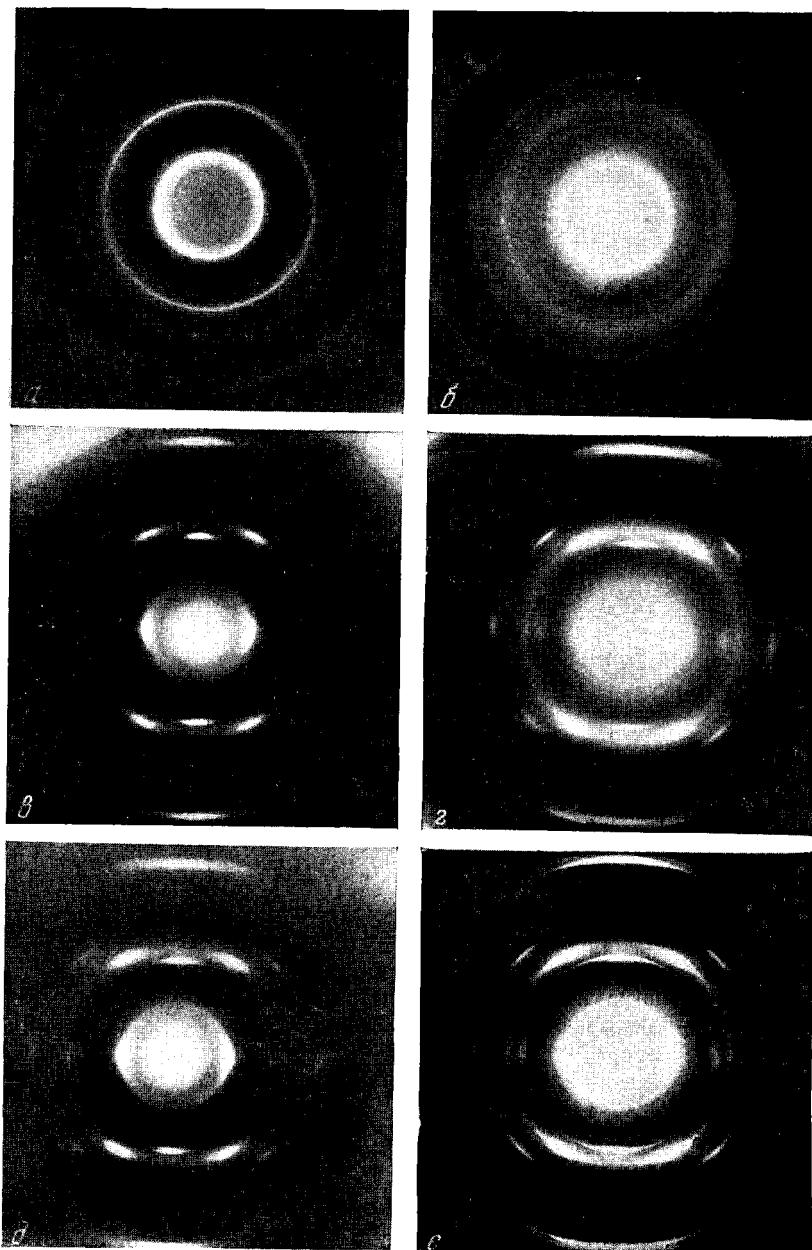


Рис. 4. Электронограммы сополимеров винилиденфторида
с тетрафторэтиленом

α — неориентированный образец № 1; β — то же, № 5; γ — ориентированный
№ 1; δ — № 2; θ — № 3; ε — № 5

от пленки, вытянутой на 30—50%, содержат по экватору очень тонкие дуги с угловым размером 30°. Рефлекс (100) представляет собой совокупность пятна и тонкой серповидной дуги с угловым размером до 180°. Межплоскостные расстояния, соответствующие этим пятну и дуге, а так-

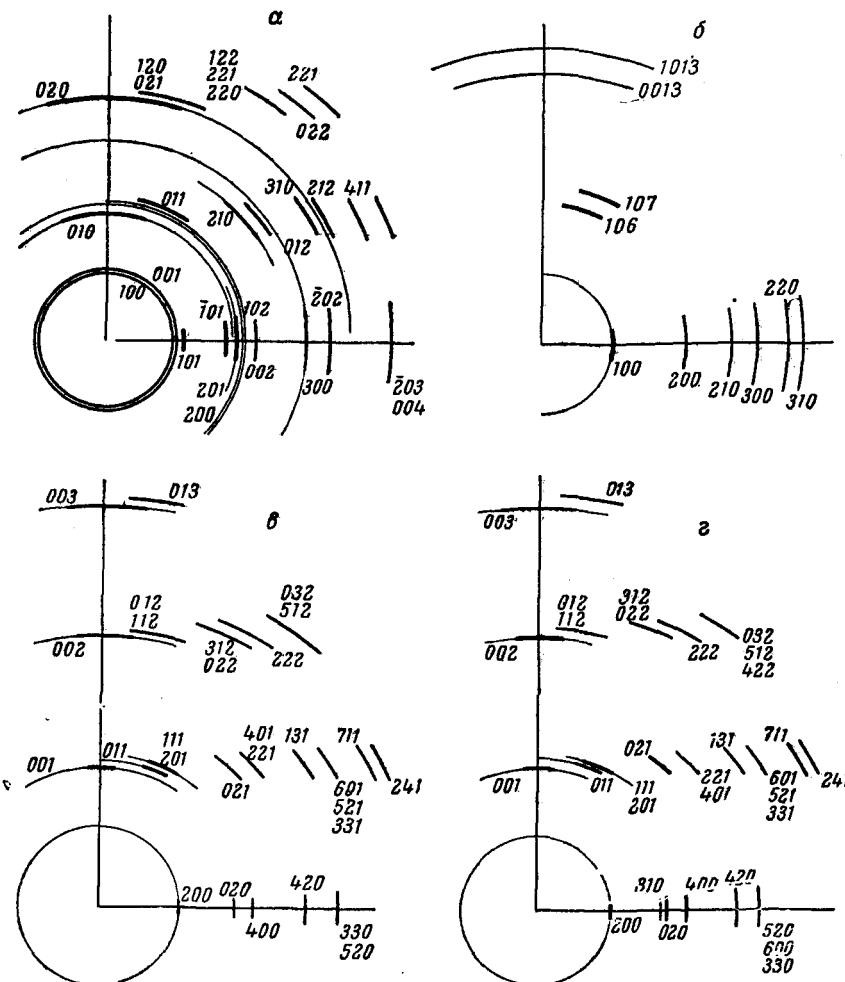


Рис. 2. Схематическое изображение рефлексов на электронограммах от ориентированных образцов
а — поливиниденфторида; б — политетрафторэтилена; в — сополимера № 1; г — сополимера № 5

же кольцу (100) на снимке от неориентированного образца, равны между собой. На рис. 2, б дано изображение рефлексов на электронограмме от растянутой пленки политетрафторэтилена. Съемка под углом не меняет дифракционной картины.

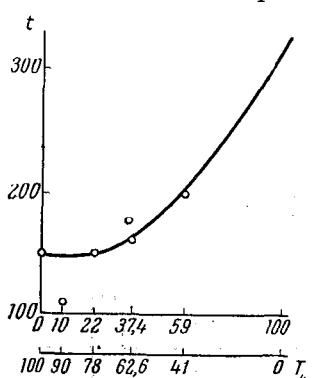
Сополимеры винилиденфторида с тетрафторэтиленом

Сополимеры винилиденфторида с тетрафторэтиленом по своим физико-химическим свойствам отличаются от исходных чистых полимеров. Они более жестки, растворяются в большем числе растворителей.

Зависимость температуры плавления сополимеров от их состава описывается по кривой с минимумом для состава с небольшим содержанием звеньев тетрафторэтилена¹ (рис. 3).

¹ Температуры плавления определялись методом термомеханических кривых Щедриной.

Очень интересен вопрос о том, как изменяется способность полимерной цепи к кристаллизации при введении в нее путем сополимеризации звеньев другого мономера, как влияет природа второго мономера и его количественное содержание в цепи на кристаллизуемость сополимера.



Из литературы известно [4, 5], что сополимеры винилиденхлорида с виниловыми соединениями при содержании последних до 30% имеют кристаллическое строение. Введение в цепь больших количеств звеньев второго мономера приводит к образованию сополимеров, имеющих аморфное строение.

Рис. 3. Кривая изменения температуры плавления сополимеров винилиденфторида с тетрафторэтиленом в зависимости от содержания звеньев тетрафторэтилена

Банн и Прайзер [6] исследовали строение сополимеров этилена и винилового спирта и нашли, что эти сополимеры имеют кристаллическое строение, отличающееся от строения полиэтилена и поливинилового спирта.

С этой точки зрения казалось очень интересным исследовать строение сополимеров фторсодержащих мономеров — одних из наиболее простых линейных полимеров.

Нерастянутые пленки. Электронограммы нерастянутых пленок содержат до 10 колец, равномерно зачерненных по окружности. Все исследуемые сополимеры с содержанием звеньев тетрафторэтилена от 16 до 50% дают практически одинаковые электронограммы, отличающиеся от электронограмм поливинилиденфторида и политетрафторэтилена. Все кольца индицируются по квадратичной форме для ромбической системы. Для образцов, имеющих различное соотношение звеньев, получены следующие значения размеров элементарной ячейки:

№ об-разца	a (Å)	b (Å)	c (Å)
1	9,06	5,16	2,53
2	9,20	5,16	2,53
3	9,22	5,18	2,53
5	9,22	5,18	2,53

На всех электронограммах присутствуют три диффузных кольца (табл. 2).

Дифракционные картины для сополимеров с разным соотношением звеньев практически совпадают между собой. Электронограммы образцов, содержащие звенья тетрафторэтилена в количестве больше, чем 25%, имеют четкие тонкие линии. Электронограммы образца № 1 (16% звеньев тетрафторэтилена) содержат ряд довольно широких линий, которые разрешаются только на электронограммах от растянутых пленок (рис. 4, а). Интенсивность диффузного кольца с $d = 5,20$ падает по мере увеличения содержания тетрафторэтилена, на электронограммах образца № 5 (40% звеньев C_2F_4) она почти незаметна (рис. 4, б).

При повороте пленки любого сополимера на угол больше, чем 15° , у колец (200), (310), (400) наблюдается незначительное уменьшение интенсивности в направлении, перпендикулярном оси поворота.

При угле поворота пленки в 45° эти кольца сильно ослаблены. Незначительное усиление интенсивности в этом направлении наблюдается на

кольцах (001), (111), (021), (002). Таким образом, часть кристаллов сополимеров показывает преимущественную ориентацию, при которой оси *a* и *c* располагаются вблизи плоскости пленки.

Растянутые пленки. Электронограммы от растянутых на 400—500% пленок сополимеров винилиденфторида с тетрафторэтиленом представляют собой картину, характерную для поликристалла с одноосной текстурой. Ось текстуры параллельна направлению растяжения. На рис. 4, *b*, *e*, *d*, *e* даны электронограммы от растянутых образцов № 1, 2, 4 и 5. На рис. 2, *e*, *g* дано схематическое изображение расположения рефлексов и интенсивности на электронограммах от образцов растянутых пленок № 1 и 5 (соответственно).

Все рефлексы расположены на слоевых линиях и имеют форму пятен, вытянутых по дуге в пределах 10—15°. Резкость рефлексов меньше, чем резкость колец на электронограммах от нерастянутых пленок. Рефлексы электронограммы от растянутых пленок индицируются по квадратичной форме ромбической ячейки с периодами

№ образца	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)
1	9,08	5,16	2,54
2	9,24	5,16	2,54
3	9,28	5,18	2,54
5	9,24	5,18	2,54

Периоды решеток вычислялись по снимкам, полученным от пленок с нанесенным на них KCl. Ошибка не превышала $\pm 0,2\%$. Разброс величины *d* на разных снимках не превышал $\pm 0,3\%$.

На всех электронограммах присутствуют три диффузных кольца (табл. 2). Ряд рефлексов на электронограммах растянутых пленок сополимеров, как и в случае поливинилиденфторида, представляют собой совокупность интенсивного пятна и серповидной дуги —«усов». Радиальная ширина дуги всегда меньше ширины пятна. Рефлексы (001) и (002) на некоторых снимках имеют угловую ширину в 180°, так что смыкаются с дугами от симметричных рефлексов.

Строение образца № 6 (50% звеньев тетрафторэтилена). Сополимер этого состава не растворим ни в одном растворителе. Данные о его строении были получены по рентгенограммам от прессованных пленок. Съемка производилась на рентгеновском аппарате УРС-70 в камере с плоской кассетой. Применялась трубка с K_{α} -излучением Cu.

Рентгенограммы содержат меньшее число колец по сравнению с электронограммами растворимых сополимеров этого ряда, но по общему виду колец, их интенсивности и соответствующим им межплоскостным расстояниям (точность измерения 1%) видно, что этот сополимер имеет кристаллическое строение, совпадающее со строением других изученных сополимеров этого ряда.

Обсуждение результатов

Особенностью фторполимеров является спиральное расположение звеньев. Такое строение наблюдается как у политрифторметилена [2], политетрафторэтилена, так и у поливинилиденфторида.

У политетрафторэтилена период вдоль цепи равен 16,65 Å (по рентгеновским данным Банна [1] — 16,8 Å). Вдоль оси повторяется участок из 13 атомов углерода (6,5 плоских зигзагообразных участков цепи; одному зигзагу соответствует величина 2,56 Å, по Банну 2,60 Å). Для плоского зигзага, наблюдавшегося у полиэтилена, Банном и др. принята величина 2,539 Å. Увеличение этого размера в случае политетрафторэтилена Банн

объясняет отталкивательным взаимодействием атомов фтора, что приводит к изменению валентного угла между C — C-связями. Наши результаты также подтверждают наличие этого эффекта; хотя абсолютное значение этого субпериода меньше, разница с полиэтиленом составляет 0,02 Å, т. е. ~0,8% от измеряемой величины (при точности 0,3%). Поливинилиденфторид имеет период вдоль цепи 25,4 Å, что соответствует участку из 20 атомов С. Присутствие на оси текстуры рефлексов (0—10—0 и 0—20—0) с $d = 2,54$ и 1,27 (соответственно) указывает на правильность построения спирали, т. е. на то, что группы CF₂ и CH₂ в проекции на плоскость *ac* ячейки расположены на равном расстоянии друг от друга. В отличие от политетрафторэтилена в поливинилиденфториде не наблюдается увеличения угла между C—C-связями, так как, очевидно, вследствие чередования атомов фтора и водорода при соседних атомах углерода напряжений в цепи не возникает. Через ячейку проходит одна цепочка. Рентгеновская плотность, вычисленная по формуле

$$\rho = \frac{Mn \cdot 1,66}{v} = 1,89,$$

где ρ — рентгеновская плотность; M — молекулярный вес звена; n — число звеньев, входящее в элементарную ячейку; v — объем элементарной ячейки, совпадает с плотностью, найденной экспериментально при помоши пикнометра ($1,9 \pm 0,02$ г/см³).

Сополимеры винилиденфторида с тетрафторэтиленом с содержанием звеньев последнего от 16 до 50% имеют одинаковое строение, отличающееся как от строения поливинилиденфторида, так и от политетрафторэтилена (табл. 3).

Таблица 3

Характеристика элементарных ячеек исследованных в данной работе фторполимеров

Вещество	Элементарная ячейка	Периоды элементарной ячейки			β	γ
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
Поливинилиденфторид	Моноклинная	5,02	25,4	4,62	107°	—
Политетрафторэтилен	Гексагональная	5,61	5,61	16,65		120°
Сополимеры 16% звеньев тетрафторэтилена (№ 1)	Ромбическая	9,08	5,16	2,54	90°	—
25% звеньев тетрафторэтилена (№ 2)	То же	9,24	5,16	2,54	90°	—
30,3% звеньев тетрафторэтилена (№ 3)	» »	9,28	5,18	2,54	90°	—
40% звеньев тетрафторэтилена (№ 5)	» »	9,24	5,18	2,54	90°	—

Все сополимеры кристаллизуются в ромбической ячейке, принадлежащей к пространственной группе $P_{21}P_{21}P$ с двумя взаимно перпендикулярными винтовыми осями второго порядка, параллельными ребрами *a* и *b*. (На электронограммах отсутствуют рефлексы *h*00 0*k*0 с нечетными *h* и *k*.) Через элементарную ячейку проходят две цепочки. Таким образом, при переходе от чистого поливинилиденфторида к сополимерам удваивается базисная плоскость элементарной ячейки, меняется угол от 107 к 90°; период идентичности вдоль цепи у сополимеров в отличие от поливинилиденфторида, политетрафторэтилена соответствует одному зигзагу.

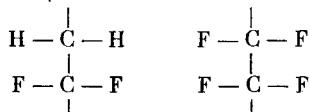
Цепь сополимера содержит как звенья винилиденфторида, так и тетрафторэтилена, их чередование может быть различным в зависимости от их соотношений и условий полимеризации. Например, для сополимера

с 50% винилиденфторида, вероятно, будет следующее строение:



Однако для других соотношений могут осуществляться менее регулярные чередования. Возможность образования кристаллов с такими нерегулярными цепями объясняется, по-видимому, сравнительно небольшим различием ковалентных радиусов водорода ($R_H = 1,1 \text{ \AA}$) и фтора ($R_F = 1,35 \text{ \AA}$).

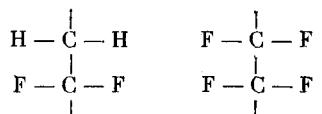
Можно представить себе, что элементарную ячейку кристалла образует комплекс, построенный из следующих групп, принадлежащих двум соседним цепям:



Это предположение согласуется с приведенными выше данными о размерах элементарной ячейки сополимера, отличием ее от элементарных ячеек поливинилиденфторида и политетрафторэтилена, независимостью дифракционной картины для сополимеров от относительного содержания в них звеньев тетрафторэтилена.

Если обозначить звенья винилиденфторида в цепи через А, звенья тетрафторэтилена — через В, то порядок чередования звеньев для четырех рядов расположенных цепей сополимера с разным соотношением звеньев А и В можно представить следующей схемой.

По-видимому, комплексы АВ, т. е.



образуют кристаллические области, в то время как отрезки цепей поливинилиденфторида располагаются между ними беспорядочно.

С увеличением содержания звеньев тетрафторэтилена вероятность образования таких групп растет, растет количество кристаллической фазы, кристаллы становятся более крупными; содержание аморфной фазы падает. Действительно, электронограммы образца № 1 (16% звеньев тетрафторэтилена) содержат довольно широкие, не разрешающиеся на снимках от растянутых образцов кольца. На снимках заметно диффузное кольцо $d = 5,20$. Электронограммы образцов № 2 (25%) и особенно № 3 и 5 (30 и 40% звеньев тетрафторэтилена) содержат четкие, хорошо разрешающиеся линии. Диффузное кольцо с $d = 5,20$ у образцов № 3 и 5 становится практически незаметным.

Особенностью электронограммы всех исследуемых полимеров является присутствие диффузных колец, свидетельствующих о наличии аморфной фазы.

Большая радиальная ширина рефлексов на электронограммах от растянутых пленок у исследуемых в данной работе полимеров и сополимеров говорит о том, что ориентированные кристаллы, по-видимому, обладают либо меньшими размерами, либо менее совершенной структурой. Выдергивание растянутой пленки поливинилиденфторида вблизи температуры плавления приводит к образованию более совершенных кристаллов, чем и объясняется меньшая радиальная ширина рефлексов на электронограммах от таких пленок. Особенностью электронограмм от растянутых пле-

Состав сополимера с молярным отношением звеньев $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2 : \text{C}_2\text{F}_4$

№ 1 5 : 1	№ 2 3 : 1	№ 5 2 : 1	№ 6 1 : 1
AAAA	AAAA	AABA	ABAB
AAAА	AAAB	AABA	BABA
AABA	ABAА	BAAB	ABAB
AAAB	BABA	AABA	BABA
ABAA	AAAА	AABA	ABAB
BAAA	AAAB	BAAB	AABA

нок у поливинилиденфторида и сополимеров является наложение двух картин пятна и «усов». Подобное же явление наблюдалось в работе [6] на электронограммах растянутых пленок полиэтилена. Это явление было объяснено существованием в растянутых пленках двух групп кристаллов, различных по характеру ориентации, переход между которыми совершается скачком. С таким представлением согласуется и наблюдаемое в сополимерах винилиденфторида с тетрафторэтиленом, как и у полиэтилена, изменение периода решетки при деформации. Растянутые пленки содержат переплавившиеся кристаллы, возникшие в одноосном силовом поле. Такое поле отсутствовало в недеформированных пленках. Различие условий кристаллизации приводит к тому, что кристаллы в растянутых пленках имеют решетку, несколько отличающуюся от решетки кристаллов в нерастянутых пленках.

Выводы

1. Впервые исследовано строение поливинилиденфторида. Найдено, что поливинилиденфторид является кристаллическим полимером, имеющим моноклинную элементарную ячейку с периодами $a = 5,02 \text{ \AA}$, $b = 25,4 \text{ \AA}$, $c = 4,62 \text{ \AA}$, $\beta = 107^\circ$.

2. Для политетрафторэтилена подтверждено известное из рентгеновских данных кристаллическое строение. Период с ячейки по электронографическим данным немного отличается от предложенного на основании рентгеновских данных и отличается от периода вдоль цепи, установленного для нормальных углеводородов.

3. Молекулы поливинилиденфторида и политетрафторэтилена имеют форму пространственной спирали с правильным зигзагообразным расположением звеньев.

4. Исследовано строение сополимеров винилиденфторида с тетрафторэтиленом. Найдено, что эти вещества являются кристаллическими полимерами с ромбической элементарной ячейкой, строение которых остается постоянным в достаточно широком интервале изменения соотношений мономерных звеньев и отличаются от строения кристаллов поливинилденфторида и политетрафторэтилена.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
20 VII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. C. W. Bunn, E. H. Howells, Nature, 174, 549, 1954.
2. S. H. Kaufman, J. Amer. Chem. Soc., 75, 1477, 1953.
3. Г. О. Бакдыкъянц, Заводск. лаборатория, 16, 1445, 1950.
4. R. S. Reinhardt, Ind. Eng. Chem., 35, 423, 1943.
5. В. А. Каргин, Г. С. Маркова, Ж. физ. химии, 27, 1235, 1953.
6. C. W. Bunn, Preiser Nature, 159, 161, 1947.
7. Е. Е. Рылов, В. Л. Карпов, В. А. Каргин, Ж. физ. химии, 27, 572, 1953.

ELECTRONOGRAPHIC INVESTIGATION OF FLUORINATED POLYMERS

S. S. Leschenko, Y. L. Karpov, V. A. Kargin

Summary

In the paper the results are presented of structural studies of polytetrafluoroethylene, polyvinylidenefluoride and vinylidene fluoride — tetrafluoroethylene copolymers by the electronographic method. Polyvinylidenefluoride and polytetrafluoroethylene have been shown to be crystalline polymers, the molecules of which possess a three-dimensional spiral, the units being located in a regular zig-zag fashion. Vinylidene fluoride and tetrafluoroethylene copolymers are crystalline polymers with a rhombic elementary cell, their structure remaining constant over a rather broad range of change in monomer unit ratios. It differs from the structure of crystalline polyvinylidenefluoride and polytetrafluoroethylene.