

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том III

№ 7

1961

ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ
ПОЛИТРИФТОРХЛОРЕТИЛЕНА

В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Ли Ли-шен

В настоящем исследовании была предпринята попытка получения монокристаллов политрифторхлорэтилена кристаллизацией из разбавленного раствора. Выбранный объект представлял большой интерес в том отношении, что благодаря разнице в атомных радиусах фтора и хлора цепи его не являются, вообще говоря, регулярными. Однако хорошо известно [1], что этот полимер способен легко кристаллизоваться, и рентгенографически были определены параметры ячейки и конформация цепей политрифторхлорэтилена. Поэтому в нашей работе была исследована возможность образования высшей морфологической структуры — единичных кристаллов при кристаллизации политрифторхлорэтилена. Для этой цели были взяты растворы политрифторхлорэтилена в мезитилене с концентрацией от 0,005 до 0,02%. Растворы нагревали приблизительно до 150—180° и затем медленно охлаждали в течение 2—3 недель [2]. Полученную суспензию единичных кристаллов исследовали в электронном микроскопе типа GEM-5Y.

На рис. 1, а приведены электронно-микроскопические фотографии кристаллов политрифторхлорэтилена, полученных при нагревании растворов в мезитилене приблизительно до 160°. На снимке видно, что такие кристаллы представляют собой круглые пластины, наложенные друг на друга. Электронограмма, полученная с таких образований, представлена на рис. 2, а. Следует отметить, что электронограмму трудно получить ввиду того, что кристаллы политрифторхлорэтилена быстро аморфизуются под электронным пучком. Как видно из электронограммы, пластинчатые структуры представляют собой агрегаты единичных кристаллов. Однако форма таких кристаллов очень любопытна — это скорее сферолитные образования со сферической симметрией. Можно предположить, что такие агрегаты пластинчатых структур являются ядрами сферолитов, как это было обнаружено в случае, например, полиэтилена [3, 4].

На рис. 1, б, в и г представлены фотографии кристаллов политрифторхлорэтилена, полученных из растворов, нагретых до 180°. Кристаллы, полученные при таких условиях, обладают пластинчатым строением с хорошо выраженной прямоугольной формой. Одновременно на этих же снимках можно наблюдать и существование кристаллических образований круглой формы. Эти образования аналогичны, по-видимому, рассмотренным на рис. 1, а. Таким образом, можно одновременно наблюдать два морфологических типа кристаллов политрифторхлорэтилена. На рис. 2, б представлена электронограмма * кристаллов политрифторхлорэтилена, показанных на рис. 1, б, в и г. К сожалению, не удается получить микродифракционной картины с отдельного кристалла прямоугольной формы ввиду того, что размер таких кристаллов невелик (2μ) и по всему полю одновременно присутствуют оба типа кристаллов. Однако следует отметить, что кристаллы прямоугольной формы более устойчивы к действию электронного пучка. Как видно из полученных электронограмм, пластинчатые образования представляют собой единичные кристаллы. Особен-

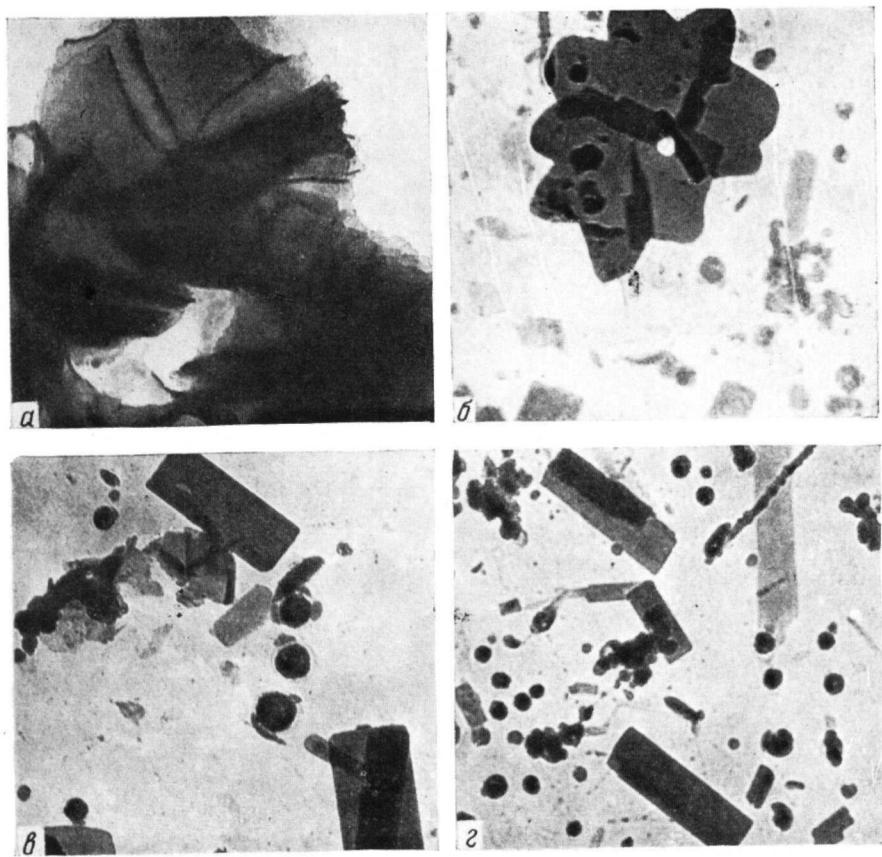


Рис. 1. Микрофотографии кристаллов полиглифторхлорэтилена: *а* — полученных при нагревании раствора до 160° ($30\,000\times$); *б*, *в*, *г* — полученных из растворов, нагретых до 180° ($40\,000\times$)

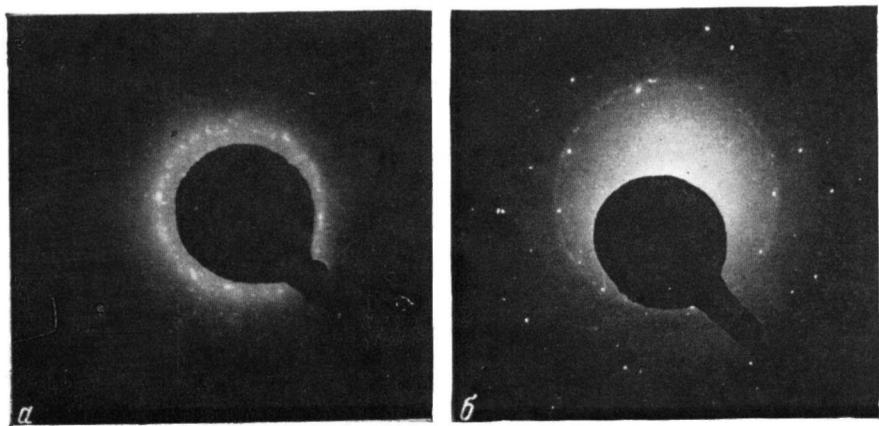


Рис. 2. Электронограмма кристаллов: *а* — показанных на рис. 1, *а*; *б* — показанных на рис. 1, *б*

ностью полученных кристаллов политетрафторхлорэтилена является их форма. Действительно, среди всех известных до сих пор единичных полимерных кристаллов хорошо выраженная прямоугольная форма присуща наряду с кристаллами поли-4-метилпентена-1 [5] кристаллам политетрафторхлорэтилена.

Таким образом, при кристаллизации политетрафторхлорэтилена из разбавленных растворов удалось получить единичные кристаллы, существующие в двух различных морфологических формах. Одна из этих форм, представляющая собой пластинчатые агрегаты круглой формы, является, очевидно, зародышевым ядром сферолитных структур. Другая форма, характеризующаяся хорошо выраженным прямоугольным ограничением и пластинчатым строением, представляет собой типичные монокристаллы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
2 XII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. H. S. Kaufman, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1477, 1953.
2. B. A. Kargin, N. F. Bakeev, Li Li-shen, T. S. Ochapovskaya,
Высокомолек. соед., **2**, 1280, 1960.
3. W. D. Niemisch, J. Polymer Sci., **40**, 263, 1959.
4. D. C. Bassett, A. Keller, J. Polymer Sci., **41**, 565, 1959.
5. F. C. Frank, A. Keller, A. O' Connor, Phil. Mag., **4**, 200, 1959.

INVESTIGATION OF POLYTRIFLUOROCHLOROETHYLENE MONOCRYSTALS

V. A. Kargin, N. F. Bakeev, Li Li-shen

Summary

Single crystals of polytrifluorochloroethylene were obtained in two different morphological forms on crystallization from dilute solutions in mesitylene. One of the forms is lamellar aggregates of circular shape. The other, characterized by well defined rectangular boundaries and lamellar structure is typical monocrystals.