

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том V

СОЕДИНЕНИЯ

1963

№ 7

678.743

ЭЛЕКТРОНГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

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

Способность регулярных полимерных цепей, состоящих из звеньев одного типа, к кристаллизации может быть изменена путем введения в нее при сополимеризации звеньев другого типа. Вопрос о том, как влияет природа второго мономера, его количественное содержание и распределение в цепи на кристаллизуемость сополимера, представляет существенный интерес.

Из литературы известно [1, 2], 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.

Исследование [3] строения сополимеров этилена и винилового спирта показало, что эти сополимеры имеют кристаллическую структуру, отличающуюся как от строения полиэтилена, так и от структуры поливинилового спирта. Отличие строения сополимеров от строения исходных полимеров наблюдалось и у сополимеров винилиденфторида с тетрафторэтеном [4].

С этой точки зрения казалось интересным исследовать строение сополимеров винилиденфторида с гексафторпропиленом и винилиденфторида с трифторметилом, обладающих при некоторых соотношениях звеньев разной природы каучукоподобными свойствами [5, 6].

Методика эксперимента

Все исходные продукты очищали промывкой в этиловом спирте с последующим высушиванием в вакууме. Пленки из образцов №№ 1—3 и 8—11 (см. табл. 1) готовили нанесением 2—3 капель раствора в циклогексаноне на поверхность воды при комнатной температуре. Пленки образца № 4 готовили из смеси ацетона с циклогексаноном (1 : 4), пленки образцов № 5 и 6 готовили из смеси ацетона с циклогексаноном (2 : 1) непосредственно перед съемкой, так как при выдерживании в течение 30 мин. они расстекливались.

Образец № 7, как и чистый политрифторметилен, растворяется только в мезитилене при температуре выше 150°, поэтому пленки из него готовили на поверхности глицерина, нагревшего до 150—160°. После испарения растворителя пленку вылавливали на специальную раздвижную рамку, высушивали и растягивали. При исследовании нерастворимых пленок последние вылавливали с поверхности воды (или глицерина) прямо на диафрагму — объективноноситель электронографа.

Съемку электронограмм производили на электронографе конструкции Багдыкьянца с рабочим напряжением 40 кв и расстоянием от объекта до фотопластинки 350 мм [7].

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

Сополимеры винилиденфторида с гексафторпропиленом. Образец № 1.
Нерастянутые пленки. Электронограмма от нерастворимой

пленки образца № 1 содержит 15 резких колец, равномерно зачерненных по окружности. Как и у поливинилиденфторида, все кольца образца № 1 индицируются по квадратичной форме для моноклинной решетки с периодами $a = 5,02 \text{ \AA}$, $b = 25,4 \text{ \AA}$, $c = 4,62 \text{ \AA}$, $\beta = 107^\circ$. Как видно из табл. 2, по расположению и соотношению интенсивностей они не отличаются от колец на электронограммах нерастянутых пленок поливинилиденфторида. На электронограммах присутствуют 3 диффузных кольца с условными межплоскостными расстояниями $d = 5,4$, $2,2$ и $1,2$.

Таблица 1

Состав исследуемых сополимеров

| № образцов | Состав сополимера винилиденфторида, мол.% звеньев | | № образцов | с трифторметиленом | | |
|---------------|---|-------------------------------|---------------|--|----------------------------------|--|
| | с гексафторметиленом | | | с трифторметиленом | | |
| | C ₂ F ₂ H ₂ | C ₃ F ₆ | | C ₂ F ₂ H ₂ | C ₂ F ₂ Cl | |
| 1 | 93 | 7 | 7 | 16,6 | 83,4 | |
| 2 | 89,5 | 10,5 | 8 | 25 | 75 | |
| 3 | 88 | 12 | 9 | 43,3 | 66,7 | |
| 4 | 85 | 15 | 10 | 50 | 50 | |
| 5 | 80,7 | 19,3 | 11 | 66,7 | 33,3 | |
| 6 | 65 | 35 | | | | |

чаются от колец на электронограммах нерастянутых пленок поливинилиденфторида. На электронограммах присутствуют 3 диффузных кольца с условными межплоскостными расстояниями $d = 5,4$, $2,2$ и $1,2$.

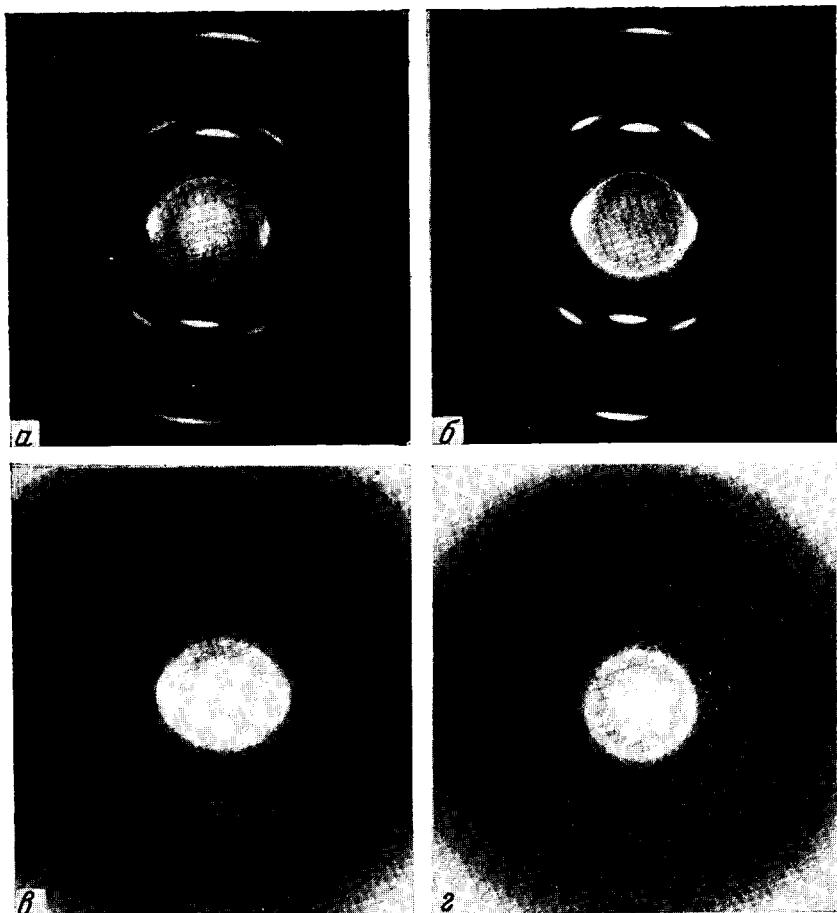
Таблица 2

Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности рефлексов на электронограммах поливинилиденфторида и сополимеров винилиденфторида с гексафторметиленом
(Неориентированные образцы)

| Поливинилиденфторид | | | Сополимер № 1 | | Сополимер № 2 | | Сополимер № 3 | |
|----------------------|--------------------|--------|----------------------|--------------------|----------------------|--------------------|----------------------|--------------------|
| d (\AA) | интенсив- ность | hkl | d (\AA) | интенсив- ность | d (\AA) | интенсив- ность | d (\AA) | интенсив- ность |
| 4,79 | о. с. | 100 | 4,80 | о. с. | 4,5 | о. с. | 4,5 | о. с. |
| 4,42 | с. | 001 | 4,42 | о. с. | 2,54 | сл. | 2,54 | сл. |
| 2,68 | сл. | 101 | 2,69 | сл. | 1,65 | сл. | 1,65 | сл. |
| 2,47 | ср. | 201 | 2,47 | ср. | — | — | — | — |
| 2,40 | сл. | 200 | 2,40 | сл. | — | — | — | — |
| 2,29 | о. сл. | 102 | — | — | — | — | — | — |
| 2,21 | о. сл. | 0.10.1 | 2,20 | о. сл. | — | — | — | — |
| | | 002 | — | — | — | — | — | — |
| 1,77 | сл. | 2.10.1 | 1,78 | сл. | — | — | — | — |
| 1,64 | ср. | 0.10.2 | — | — | — | — | — | — |
| 1,60 | сл. | 300 | 1,60 | сл. | — | — | — | — |
| 1,32 | о. сл. | 3.10.2 | 1,32 | о. сл. | — | — | — | — |
| 1,27 | о. сл. | 401 | 1,27 | о. сл. | — | — | — | — |
| | | 2.10.3 | — | — | — | — | — | — |
| 1,20 | сл. | 402 | 1,20 | сл. | — | — | — | — |
| 1,08 | о. о. сл. | 410 | 1,10 | о. о. сл. | — | — | — | — |
| 1,04 | о. о. сл. | 3.10.2 | 1,06 | о. о. сл. | — | — | — | — |
| | | 2.20.1 | — | — | — | — | — | — |

Пояснение сокращений: с. — сильная; о. с. — очень сильная; сл. — слабая; о.сл. — очень слабая; ср. — средняя; о.о.сл. — очень очень слабая.

Как и на электронограммах чистого поливинилиденфторида, на электронограммах, полученных от пленки образца № 1, расположенной под углом к пучку, кольца заменяются дугами с максимальной интенсивностью в направлении оси поворота.



Электронограммы поливинилиденфторида и сополимеров винилиденфторида
с гексафторпропиленом:

a — ориентированный поливинилиденфторид; *b* — ориентированный образец
№ 1; *c* — то же образец № 3; *d* — то же образец № 5

Растянутые пленки. В отличие от пленки чистого поливинилиденфторида, которую можно вытянуть не больше чем на 150%, пленки образца № 1 вытягиваются до 500%. Электронограмма от такой вытянутой на 500% пленки представляет собой картину, характерную для поликристалла с одноосной текстурой. Ось текстуры параллельна направлению растяжения.

Все рефлексы расположены на слоевых линиях. По расположению и интенсивности они полностью совпадают с соответствующими рефлексами электронограммы от растянутой пленки поливинилиденфторида (рис. а, б), но ориентация более совершенна, так как пленка больше вытянута. Угловой размер рефлексов не больше 15–20°. Радиальная ширина больше, чем для колец на электронограмме от нерастянутой пленки.

Так же как и в чистом поливинилиденфториде [4], первое, шестое и четырнадцатое кольца не текстурируются. Второе кольцо разделяется на два: одно имеет очень резкий сильный рефлекс на нулевой слоевой линии, интенсивность другого постепенно убывает по мере удаления от экватора. Рефлексы с индексами [201], [300], [010], [020], [210] имеют «усы», угловой размер которых меньше, чем у соответствующих рефлексов на электронограммах поливинилиденфторида.

Кольцо с $d = 3,2$ на некоторых снимках от растянутых пленок дает текстуру по направлению растяжения.

Образцы № 2 и 3. Нерастянутые пленки. Электронограммы от нерастянутых пленок этих сополимеров состоят из трех диффузных колец, которые совпадают по своему расположению с диффузными кольцами электронограмм поливинилиденфторида, но значительно пре-восходят их по интенсивности. Кроме того, сохраняется ряд слегка размытых колец, характеризующих упорядоченную структуру (см. табл. 2).

Растянутые пленки. При малых растяжениях пленки (до 100–200%) характер дифракционной картины не меняется. При растяжении в 3 раза интенсивность второго кольца с $d = 4,5$ увеличивается в направлении, перпендикулярном направлению растяжения. Кольцо с $d = 2,54$ дает увеличение интенсивности в направлении оси растяжения.

Электронограммы от пленок (рис. в), растянутых на 700%, представляют собой наложение диффузных колец на систему колец, характерных для поликристалла с одноосной текстурой, причем дифракционная картина значительно беднее дифракционной картины поливинилиденфторида. На нулевой слоевой линии сохраняются очень сильный рефлекс с $d = 4,5$ и слабые рефлексы с $d = 2,50$ и $d = 1,65$. На первой слоевой линии остается рефлекс с $d = 2,20$, значительно более размытый по сравнению с аналогичным рефлексом на электронограммах поливинилиденфторида. Рефлексы с $d = 2,54$ и с $d = 1,27$ имеют большую радиальную ширину по направлению растяжения. Диффузные кольца признаков текстурирования не обнаруживают. Съемка пленки под углом не меняет дифракционной картины.

Образцы № 4, 5 и 6. Электронограммы от нерастянутых пленок этих сополимеров состоят из трех диффузных колец с $d = 5,4; 2,3$ и $1,2$ (рис. г). У третьего кольца заметен только внутренний край; наружный край сливаются с общим фоном, обусловленным некогерентным рассеянием.

Сополимеры винилиденфторида с трифторметиленом. Электронограмма образца № 7 содержит до 10 резких колец, по интенсивности и расположению совпадающих с кольцами на электронограммах политрифторметилена (табл. 3). Так же как и на электронограммах политрифторметилена, на электронограммах образца № 7 имеется три диффузных кольца с $d = 5,4; 2,3$ и $1,2$.

Хороших электронограмм от растянутых пленок получить не удалось. Растянутые на 100% пленки показывают такую же картину, как и растянутые пленки политрифторметилена.

Образцы 7, 9, 10, 11 совершенно не растворяются в мезитилене. Электронограммы от пленок образцов № 8—11 содержат только три диффузных кольца с $d = 5,4; 2,3$ и $1,2$. Съемка под углом и растяжение в 3 раза не меняют интенсивность и расположение диффузных колец.

Таблица 3

Относительные интенсивности и d рефлексов на электронограммах полигексафторхлорэтилена и сополимера № 7

| № | Полигексафторхлорэтилен | | Сополимер № 7 | | № | Полигексафторхлорэтилен | | Сополимер № 7 | |
|----|-------------------------|---------|---------------|-------|---------|-------------------------|--------|---------------|---------------|
| | п.п. | d (Å) | интенсивность | п.п. | d (Å) | интенсивность | п.п. | d (Å) | интенсивность |
| 1 | 5,48 | о. с. | 5,49 | о. с. | 11 | 2,75 | ср. | 2,75 | ср. |
| 2 | 5,32 | о. с. | 5,32 | о. с. | 12 | 2,70 | ср. | — | — |
| 3 | 5,14 | с. | 5,14 | с. | 13 | 2,68 | ср. | — | — |
| 4 | 4,89 | сл. | 4,89 | сл. | 14 | 2,58 | о. сл. | — | — |
| 5 | 3,18 | ср. | — | — | 15 | 2,09 | сл. | 2,08 | сл. |
| 6 | 3,17 | ср. | 3,16 | ср. | 16 | 2,02 | о. сл. | — | — |
| 7 | 3,12 | сл. | — | — | 17 | 1,84 | о. сл. | 1,84 | о. сл. |
| 8 | 3,10 | о. сл. | — | — | 18 | 1,76 | о. сл. | — | — |
| 9 | 3,06 | о. сл. | — | — | 19 | 1,59 | о. сл. | 1,58 | о. сл. |
| 10 | 3,04 | о. сл. | — | — | 20 | 1,53 | о. сл. | 1,52 | о. сл. |

Обсуждение результатов

Электронографическое исследование структуры сополимеров винилиденфторида с гексафторпропиленом и винилиденфторида с трифторхлорэтиленом показало, что в зависимости от количественного содержания звеньев второго типа представители этих двух типов сополимеров могут иметь как кристаллическое, так и аморфное строение, причем последнему соответствует комплекс физико-механических свойств, характерных для эластомеров.

Было найдено, что образец № 1 сополимера гексафторпропилен с винилиденфторидом, содержащий 7% звеньев гексафторпропилен, является кристаллическим полимером, причем строение его совпадает со строением поливинилиденфторида. Для сополимеров трифторхлорэтилена с винилиденфторидом кристаллическим является образец № 7, содержащий 16% звеньев винилиденфторида. Этот сополимер, как и чистый полигексафторхлорэтилен, растворим только в мезитилене, нагретом до 150°. Дифракционная картина на его электронограмме полностью совпадает с дифракционной картиной от полигексафторхлорэтилена.

Таким образом, переход от кристаллической структуры, характерной для поливинилиденфторида, к аморфной структуре в сополимерах может трактоваться как постепенная расстройка решетки при введении звеньев второго типа, содержащих боковую группу. Неизменяемость дифракционной картины при введении некоторого количества звеньев другого типа независимо от порядка в цепи и ее параметров наблюдалась и в других случаях, например, у сополимеров винилхлорида с винилиденхлоридом [2], что объясняется, по-видимому, большой дефектностью полимерных кристаллов. Как и у других кристаллических полимеров, в кристаллических сополимерах, изученных в данной работе, присутствует аморфная фаза.

Можно предпринять некоторую попытку рассмотреть характер вероятного распределения звеньев в полимере, задавшись их распределением в цепочках. Если обозначить звенья винилиденфторида через А, гексафторпропилен через С, трифторхлорэтилен через В, то схематически це-

почки сополимера винилиденфторида с гексафторпропиленом и винилиденфторида с трифтормхлорэтиленом будут иметь следующий вид:

АААСАААС..., ... ВВАВВВВАВ..., и т. д.

Из кинетических данных известно, что в тех условиях, в которых получают сополимеры гексафторпропилена с винилиденфторидом, гексафторпропилен не гомополимеризуется. По-видимому, растущая полимерная цепь, оканчивающаяся радикалом, возникающим из гексафторпропилена, будет предпочтительно присоединять молекулу винилиденфторида. Поэтому в цепочке этого ряда сополимеров за звеном гексафторпропилена с большой вероятностью должно следовать звено винилиденфторида. Обратное не обязательно. В результате звенья гексафторпропилена будут «расселены» в цепочке. В зависимости от количественного соотношения звеньев можно представить различные структуры цепочек, которые могут образоваться при сополимеризации

САААСААА..., САААСАААА..., САСАСАСА...,

смесь САСАСА... и ААА....

Электронографическое исследование показало отсутствие наложения 2 картин (для ААА и САСАСА). По-видимому, эти крайние структуры в данном случае не образуются, так как дифракционная картина кристаллических сополимеров исследуемых рядов не отличается от дифракционной картины соответствующих гомополимеров. Образование структур типа САСАСА, наблюдаемое у сополимеров винилиденфторида с тетрафторэтиленом [4], не имеет места. В сополимерах исследуемых типов, по-видимому, существует в некотором интервале набор

...САААСАААСААА..., СААААААСААААААА.

Можно рассматривать эти структуры как различные участки одной CF_3

бесконечной цепочки, а каждую точку С (звено — $\text{CF} - \text{CF}_2 -$) как нарушение линейной симметрии и точку разупорядочения полимерного кристалла. Введение в цепь групп гексафторпропилена — $\text{CF} - \text{CF}_2 -$ с боль-

шой боковой группой $-\text{CF}_3$ безусловно резко изменяет симметрию цепи.

У сополимеров трифтормхлорэтилена с винилиденфторидом при атомах углерода находятся заместители, сильно различающиеся размерами своих ковалентных радиусов $R_{\text{H}} = 1,1 \text{ \AA}$; $R_{\text{F}} = 1,328 \text{ \AA}$; $R_{\text{Cl}} = 1,75 \text{ \AA}$ [8].

Нарушение регулярного строения цепей макромолекулы при сополимеризации уменьшает возможность получения плотной упаковки, свойственной чистым полимерам. Это приводит к изменению их свойств — понижается температура плавления, удельный вес и эластичность. Многие сегменты цепей, сохраняя регулярную последовательность главного компонента, упаковываются вместе, дают кристаллы, не отличающиеся от кристаллов, образуемых чистым полимером. Чем больше отличается объем сомономера, тем меньшее его количество нужно для нарушения решетки. Для образца № 1 достаточно 1 звена гексафторпропилена на 13 звеньев винилиденфторида, для образца № 7 — 1 звена винилиденфторида на 5 звеньев трифтормхлорэтилена.

Введение 10,5% звеньев гексафторпропилена в цепь поливинилиденфторида приводит к заметному нарушению кристаллической структуры. У образцов № 2 и 3 интенсивность аморфных колец возрастает, а интенсивность кристаллических падает. Остающиеся кристаллические кольца имеют большую радиальную ширину, чем соответствующие кольца на электронограммах поливинилиденфторида, что свидетельствует о сильном уменьшении величины кристаллов. Образцы № 2 и 3 ориентируются при растяжении, но дают дифракционную картину, более бедную реф-

лексами по сравнению с дифракционной картиной, наблюдавшейся на электронограммах от растянутых пленок поливинилиденфторида и образца сополимера № 1.

Уже 15% содержания звеньев гексафторпропилена в цепи поливинилиденфторида приводит к полному разупорядочению кристаллов. Образцы № 4, 5 и 6 являются типичными аморфными полимерами, обладающими каучукоподобными свойствами и не кристаллизующимися при растяжении (вытяжка до 700%). Повышение эластических свойств в ряду сополимеров гексафторпропилена с винилиденфторидом происходит с одновременным падением прочности (пленки от образцов № 4—6 разрушались через 20—30 мин. после приготовления).

Образцы № 8—11 сополимеров трифторметилена с винилиденфторидом, содержащие в цепи выше 25% звеньев винилиденфторида, являются аморфными при комнатной температуре полимерами. Это каучуки, при растяжении они не кристаллизуются и не ориентируются. Все аморфные сополимеры этого ряда нерастворимы в мезитилене. Как и другие фторполимеры, они растворимы в кетонах.

Известно, что полимеры, у которых атом углерода имеет два одинаковых заместителя, кристаллизуются. Таковы поливинилиденхлорид, поливинилиденфторид, полизобутилен и др. Кристаллизация возможна и в том случае, когда 2 заместителя около одного и того же атома углерода мало отличаются по размерам и форме. Таким кристаллизующимся полимером является политрифторметилен, сополимеры винилиденфторида с тетрафторметиленом и др. По-видимому, большое различие в размерах заместителя, а также нерегулярное расположение атомов Cl и группы —CF₃ в цепи и является одной из причин аморфности сополимеров исследуемых в данной работе рядов фторполимеров.

Таким образом, нарушая регулярность цепи введением объемистых и нерегулярно расположенных в цепи атомов или групп, можно перейти от пластика к полимеру, обладающему каучукоподобными свойствами.

Выводы

1. Электронографическим методом исследовано строение сополимеров винилиденфторида с гексафторпропиленом и трифторметилена с винилиденфторидом.

2. Найдено, что сополимеры, содержащие до 7% звеньев гексафторпропилена в цепи винилиденфторида и до 16% звеньев винилиденфторида в цепи трифторметилена, имеют кристаллическое строение, не отличающееся от строения соответствующих гомополимеров.

3. Введение больше 15% звеньев гексафторпропилена в цепь винилиденфторида и выше 25% звеньев винилиденфторида в цепь трифторметилена приводит к полной расстройке решетки и образованию аморфных полимеров, обладающих каучукоподобными свойствами. Причиной аморфности данных сополимеров, по-видимому, является большое различие в размерах заместителя (атомы Cl и группы —CF₃) и нерегулярное расположение заместителей по цепи.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
30 X 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. R. S. Reinhardt, Industr. and Engng. Chem., 35, 423, 1943.
2. B. A. Каргин, Г. С. Маркова, Ж. физ. химии, 27, 1235, 1953.
3. C. W. Wilson, C. Preiser, Nature, 159, 161, 1947.
4. С. С. Лещенко, В. Л. Карпов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 1, 1938, 1959.

5. S. Dikson, R. Reksford, D. Radde, Industr. and Engng. Chem., **49**, 1687, 1957.
6. M. E. Convoy, F. Y. Horn, L. E. Robb, D. R. Wolf, Rubber Age, **76**, 543, 1955.
7. Г. О. Багдыхьянц, Заводск. лабор., **16**, 1445, 1950.
8. L. S. Bartell, L. O. Bockway, J. Chem. Phys., **23**, 1860, 1955.

ELECTRON DIFFRACTION STUDY OF FLUORINE-CONTAINING POLYMERS

S. S. Leshchenko, V. L. Karpov, V. A. Kargin

Summary

The structures of vinylidene fluoride-hexafluorinepropylene and trifluorochloroethylene-vinylidene fluoride copolymers have been investigated by electron diffraction technique. It has been found that copolymers containing up to 7% of hexafluoropropylene units in the vinylidene fluoride chain and up to 16% vinylidene fluoride units in the trifluorochloroethylene chain possess crystalline structures that do not differ from the corresponding homopolymers. The incorporation of over 15% of hexafluoropropylene units in the vinylidene fluoride chain and of over 25% vinylidene fluoride units in the trifluoroethylene chain leads to complete disordering of the lattice and to the formation of amorphous polymers with rubberlike properties. The cause for the amorphous nature of these copolymers is apparently the large difference in size of the substituents (chlorine atoms in the CF_3 group) and their irregular distribution along the chain.