

УДК 678.01:53+678.743

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

Е. Д. Гальперин, Ю. В. Строгалин, М. П. Мленик

Кристаллическая структура поливинилиденфторида (ПВДФ) была исследована электронографически в работах [1, 2]. В этих работах пленки, пригодные для электронографического исследования, готовили испарением нескольких капель раствора ПВДФ в циклогексаноне на поверхности воды. Электронограммы нерастянутых пленок содержали до 15 колец, которые, по данным авторов, соответствовали моноклинной ячейке с параметрами: $a = 5,02 \text{ \AA}$, $b = 25,4 \text{ \AA}$ (ось цепи), $c = 4,62 \text{ \AA}$ и $\beta = 107^\circ$. Кроме того, на электронограммах присутствовали три размытых кольца ($d = 5,3; 2,2$ и $1,2 \text{ \AA}$), которые были отнесены к аморфной фазе. В работе указывается, что при растяжении пленок ПВДФ форма и размеры элементарной ячейки не изменяются. Отмечено, что большое значение периода b вдоль оси текстуры свидетельствуют о спиральном строении цепей ПВДФ.

Кондрашов [3] получил рентгенограмму образца ПВДФ, растянутого при 160° , и обнаружил наличие двух периодов идентичности ($4,66$ и $2,55 \text{ \AA}$) вдоль оси текстуры, не кратных друг другу. Автор предположил, что в ПВДФ имеются цепи двух типов, однако причина образования цепей двойного рода не ясна.

Таким образом, судя по этим работам, между электронографическими и рентгеновскими данными о кристаллической структуре ПВДФ имеются существенные расхождения, и представляло интерес подробнее исследовать этот полимер при помощи обоих методов. В настоящем сообщении приведены результаты такого исследования.

Методика исследования

Пленки для электронографических исследований готовили нанесением нескольких капель доведенного до кипения 0,2—0,5%-ного раствора ПВДФ в циклогексаноне на поверхность глицерина, нагретого до $120\text{--}130^\circ$. После испарения растворителя пленку вылавливали, отмывали дистиллированной водой от глицерина и сушили либо на сеточке, которую использовали для изучения неориентированных образцов, либо на рамочке для растяжения пленок.

При $70\text{--}80^\circ$ пленки ПВДФ удавалось растянуть на 200—300%. Съемку электронограмм производили на горизонтальном электронографе ЭГ при ускоряющем напряжении 60 кВ. В качестве эталона использовали хлористый аммоний, нанесенный на коллодиевую подложку.

Съемку рентгенограмм порошка и неориентированных образцов ПВДФ, полученных горячим прессованием при $260 \pm 5^\circ$ и затем закаленных при -30° , производили в камере ВРС (диаметр $143,3 \text{ мм}$). Растяжение закаленных образцов осуществляли при комнатной температуре, съемку текстур-рентгенограмм — в камере РКВ-86А. Использовали медное фильтрованное излучение.

Результаты эксперимента

Электронограмма нерастянутой пленки ПВДФ содержит 17 равномерно зачерненных по окружности колец. При повороте пленки вокруг горизонтальной оси, перпендикулярной падающему электронному пучку, кольца

Результаты расчета электронограмм α -формы ПВДФ

hkl	$d_{\text{выч}}, \text{Å}$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$I_{\text{эксп}}$
202	4,98	4,98	сл. *
202	4,77	4,78	с.
400	4,428	4,42	оч. с.
501, 402	3,444; 3,448	3,44	сл.
303	3,18	3,17	сл. *
{ 602, 503	{ 2,685	{ 2,69	{ сл.
{ 304	{ 2,683	{ 2,48	{ ср.
{ 404, 701	{ 2,491; 2,497	{ 2,41	{ ср.
{ 603, 404	{ 2,407; 2,384	{ 2,21	{ сл.
{ 800, 305, 504	{ 2,213; 2,207; 2,201	{ 1,79	{ сл.
{ 903, 605	{ 1,79; 1,789	{ 1,63	{ сл.
{ 10.0.3, 805	{ 1,641; 1,645	{ 1,60	{ сл.
{ 11.0.1, 904	{ 1,605; 1,596	{ 1,51	{ ср.
{ 706, 11.0.3	{ 1,508; 1,513	{ 1,31	{ сл.
{ 13.0.2, 13.0.3, 508	{ 1,313; 1,305; 1,327	{ 1,20	{ сл.
{ 509, 908,	{ 1,199	{ 1,08	{ сл.
{ 13.0.5, 12.0.6	{ 1,201; 1,203	{ 1,04	{ сл.
{ 7.0.10 13.0.7,	{ 1,079; 1,082;	{ 1,03	{ оч. сл.
{ 16.0.3, 15.0.4	{ 1,078; 1,077	{ 1,03	{ сл.
{ 17.0.0, 14.0.6, 17.0.1	{ 1,041; 1,038; 1,042	{ 1,03	{ оч. сл.
{ 5.0.11, 13.0.7,	{ 1,030; 1,031;	{ 3,33	{ сл.
{ 15.0.6, 10.0.7	{ 1,0315	{ 2,76	{ с.
212, 212	3,36; 3,30	2,31	сл.
412, 511	2,752; 2,750	1,95	ср. с.
513, 612	2,315	1,66	оч. сл.
811, 713	1,95; 1,959	1,615	сл.
615, 913	1,666	1,51	оч. сл.
10.1.2	1,607	1,45	оч. сл.
914	1,507	1,315	оч. сл.
11.1.2	1,453	1,27	оч. сл.
518, 418	1,314; 1,309	1,12	оч. сл.
518, 13.1.2	1,274; 1,262	2,29	оч. с.
3.1.10, 10.1.8	1,120; 1,118	2,04	с.
020	2,285	1,91	оч. сл.
420	2,03	1,745	сл.
422, 521	1,905; 1,904	1,405	сл.
622, 523	1,74	1,065	сл.
625, 923	1,409	1,98	оч. сл.
{ 13.2.5, 529	{ 1,065; 1,062	{ 1,375	{ сл.
{ 928, 12.2.6	{ 1,063	{ 1,11	{ оч. сл.
{ 14.2.6, 13.2.7	{ 0,9796; 0,9777	{ 1,11	{ оч. сл.
333	1,374	1,00	оч. сл.
10.3.3	1,115		
538, 13.3.2	1,001; 0,9945		

* По данным рентгенограммы ориентированной α -формы ПВДФ, полученной в результате отжига образца в растянутом состоянии.
 Принятые сокращения: оч. с. — очень сильная, с. — сильная, ср. с. — средне сильная, ср. — средняя, сл. — слабая, оч. сл. — очень слабая.

переходят в дуги, азимутальная протяженность которых уменьшается с увеличением угла поворота пленки ϕ . Электронограмма «косой текстуры» (рис. 1, а), полученная при $\phi \approx 65^\circ$, содержит четко выраженные слоевые линии, что свидетельствует о высокой степени ориентации макромолекул в нерастянутой пленке ПВДФ. Рассчитанный по слоевым линиям электронограммы (рис. 1, а) и уточненный затем по рентгенограммам и электронограммам ориентированных образцов ПВДФ период идентичности вдоль оси текстуры равен $4,57 \pm 0,02 \text{ Å}$.

На нулевой слоевой линии электронограммы косой текстуры можно различить до 16 резких рефлексов. Некоторые из этих ($h0l$) рефлексов на

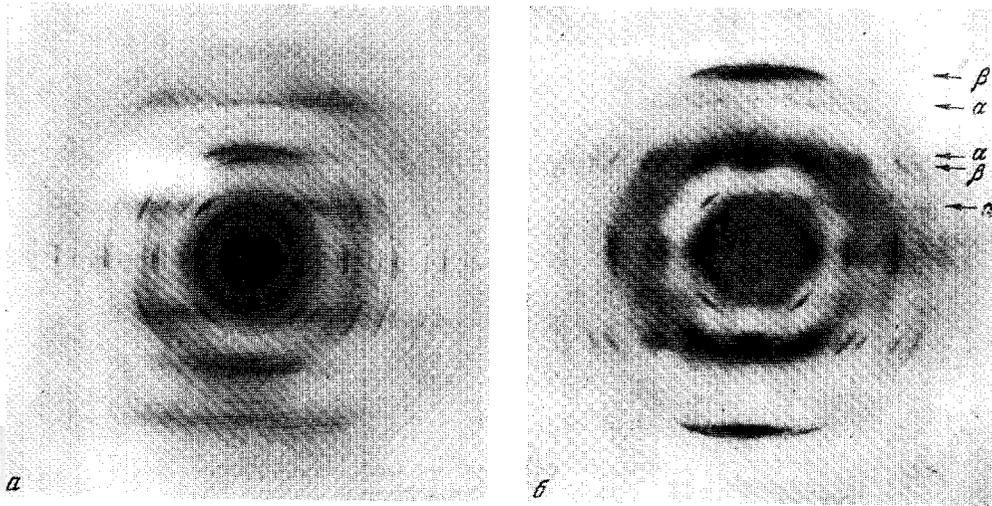


Рис. 1, *a* — Электронограмма «косой текстуры» неориентированной пленки ПВДФ,
б — электронограмма растянутой пленки ПВДФ

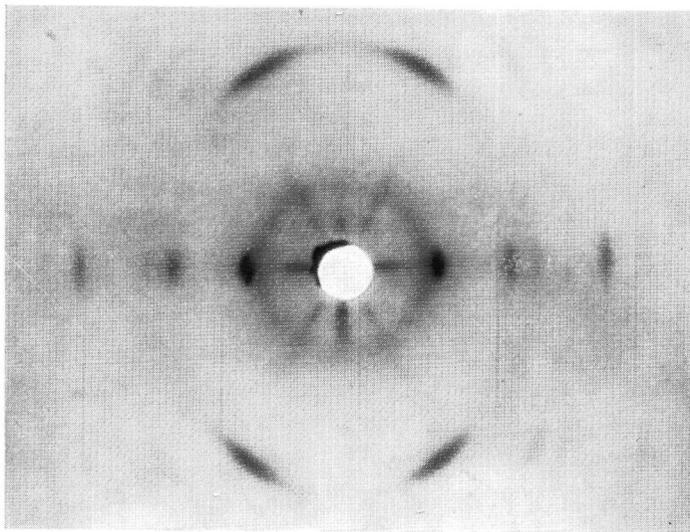


Рис. 2. Рентгенограмма β -формы ПВДФ

укладываются в Моноклинную ячейку с параметрами $a = 5,02 \text{ \AA}$, $c = 4,62 \text{ \AA}$ и $\beta = 107^\circ$ [1]. Расчет экваториальных рефлексов привел к ромбической ячейке с периодами $a = 17,68 \text{ \AA}$ и $b = 11,43 \text{ \AA}$. Однако если учесть еще два рефлекса ($d = 4,98$ и $3,17 \text{ \AA}$), которые хорошо заметны лишь на рентгенограммах*, то следует принять моноклинную ячейку с параметрами $a = 17,72 \pm 0,07 \text{ \AA}$, $c = 11,68 \pm 0,05 \text{ \AA}$ и $\beta = 87^\circ 17' \pm 10'$. При $b = 4,57 \text{ \AA}$ рефлекс на ненулевых слоевых линиях также индицируются в данной ячейке. Индицирование рефлексов электронограммы (рис. 1, а) проведено графически при помощи обратной решетки.

В таблице приведены экспериментальные и вычисленные значения межплоскостных расстояний и индексы соответствующих отражающих плоскостей. Если принять, что на длине периода идентичности b укладываются две мономерные единицы, то при указанных выше параметрах в элементарной ячейке ПВДФ (α -форма) содержится 16 мономерных единиц и $\rho_{\text{выч}} = 1,80 \text{ г/см}^3$. Измеренная (пикнометрически, в спирте) плотность порошка равна $1,76\text{--}1,79 \text{ г/см}^3$; плотность полученных горячим пресованием и затем закаленных образцов ПВДФ практически не отличается от плотности порошка.

На электронограммах и рентгенограммах неориентированных образцов ПВДФ не было обнаружено отчетливых размытых колец, которые можно было бы отнести к неупорядоченным (аморфным) областям. При растяжении пленки ПВДФ происходит поворот макромолекул в направлении действия приложенной силы. Одновременно с изменением дифракционной картины α -формы на электронограмме появляются рефлексы новой фазы (β), также ориентированной в направлении растяжения, интенсивность которых возрастает с увеличением степени растяжения пленки. На рис. 1, б приведена электронограмма растянутой пленки ПВДФ, на которой обозначены слоевые линии, принадлежащие α - и β -формам. Всего на самой электронограмме можно различить четыре слоевые линии α -формы и столько же β -формы. Видно, что кристаллы обеих модификаций ПВДФ в пленке хорошо ориентированы.

В отличие от тонких пленок, полученных из раствора, при растяжении массивных образцов ПВДФ кристаллы α -формы остаются слабо ориентированными даже при больших степенях деформации. В то же время уже при небольших деформациях в месте образования шейки появляются хорошо ориентированные мелкодисперсные кристаллы β -формы. Следует отметить, что даже при максимальных деформациях, наряду с β -формой всегда имеется еще некоторое количество кристаллов α -формы, хорошо ориентированных в тонких пленках и слабо — в массивных образцах.

На электронограммах и рентгенограммах растянутых образцов ПВДФ перед первым рефлексом имеется диффузное кольцо, соответствующее $d = 4,7\text{--}5,0 \text{ \AA}$, несколько усиленное в направлении экватора. По-видимому, оно связано с наличием в растянутом полимере неупорядоченных областей, в которых цепи слегка ориентированы в направлении растяжения.

Нагрев при 150° приводит к уменьшению содержания α -формы в растянутых образцах. После 7—10-часового отжига при указанной температуре удалось получить ориентированные образцы, состоящие практически только из β -формы. Рентгенограмма такого образца показана на рис. 2. Все рефлексы β -формы индицируются в гексагональной сингонии с периодами $a = b = 4,88 \text{ \AA}$ и $c = 2,55 \text{ \AA}$ (ось цепи). Учитывая, однако, симметрию самих макромолекул (см. ниже), β -форме ПВДФ, по аналогии с поливинилфторидом [4], следует приписать базоцентрированную ромбическую ячейку с периодами: $a = \sqrt{3}b = 8,45 \pm 0,03 \text{ \AA}$; $b = 4,88 \pm 0,02 \text{ \AA}$ и $c = 2,55 \pm 0,01 \text{ \AA}$. В элементарной ячейке содержится две мономерные единицы; $\rho_{\text{выч}} = 2,01 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{эксп}}$ в среднем составляет $1,88 \text{ г/см}^3$.

* Из рентгенограмм образцов ПВДФ, отожженных в растянутом состоянии при 190° в течение 20—30 мин., следует, что эти рефлексы находятся на экваторе.

Отжиг при температуре выше 160° приводит к появлению в образце кристаллов α -формы. Чем выше температура, тем меньше времени требуется для того, чтобы на рентгенограммах и электронограммах ПВДФ появились заметные рефлексы α -формы. При 180° , например, для этого необходимо 30 мин., а при 190° достаточно уже 10 мин.

Выше было отмечено, что даже при максимальной деформации образца ПВДФ степень ориентации кристаллов исходной α -формы невысока. В противоположность этому, кристаллы α -формы, возникающие при отжиге из хорошо ориентированных кристаллов β -формы, сохраняют высокую степень ориентации. С увеличением времени выдержки при данной температуре (или с повышением температуры) содержание β -кристаллов уменьшается, и при 190° достаточно уже 30 мин., чтобы на рентгенограмме исчезли рефлексы β -формы. Следует отметить, что до тех пор, пока

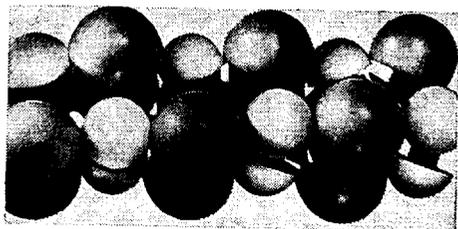


Рис. 3. Модель α -конфигурации молекулы ПВДФ

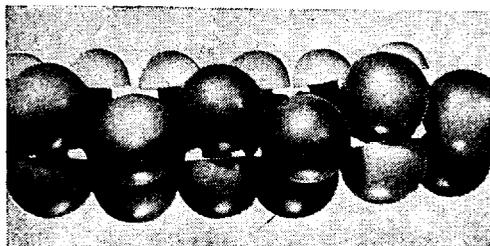


Рис. 4. Модель β -конфигурации молекулы ПВДФ

Величина периода идентичности вдоль цепи ($4,57 \text{ \AA}$) значительно меньше двух мономерных в плоской *транс*-цепи ($\sim 5,1 \text{ \AA}$), что указывает на спиральное строение цепей α -формы ПВДФ. Симметрия самих молекул, согласующаяся с указанными выше пространственными группами, S_2 [5]. Это соответствует схеме плоской *цис*-цепи, предложенной ранее для поливинилиденхлорида Рейнхардтом [6] и затем подтвержденной Де Сантисом и др. [7].

На рис. 3 показана модель молекулы α -формы ПВДФ. Период идентичности, измеренный по модели, при длинах связи $l_{C-C} = 1,54 \text{ \AA}$, $l_{C-F} = 1,35 \text{ \AA}$, и $l_{C-H} = 1,0 \text{ \AA}$ и валентном угле $C-C-C$, равном 118° , с точностью до 2–3% совпал с указанной выше величиной периода, определенной дифракционными методами. Плоскость углеродной цепи в такой молекуле является плоскостью симметрии; перпендикулярно винтовой оси 2_1 плоскость симметрии отсутствует. Следовательно, истинная симметрия цепных молекул α -формы ПВДФ — S_2m , а отсутствие плоскости симметрии, перпендикулярной цепи, указывает на то, что кристаллам α -формы следует приписать пространственную группу $P2_1$.

Так как период идентичности β -формы ПВДФ ($2,55 \text{ \AA}$) отличается от периода идентичности α -формы, ясно, что $\alpha \rightarrow \beta$ -переход связан с измене-

в образце еще присутствует β -форма, α -кристаллы остаются высокоориентированными. И лишь после того, как $\beta \rightarrow \alpha$ -переход завершен, начинается заметная дезориентация кристаллов α -формы. Исчезновение рефлексов β -формы на рентгенограмме отожженного ориентированного полимера сопровождается исчезновением диффузного гало, на место которого возникают два рефлекса α -формы с индексами (202) и $(\bar{2}02)$.

Обсуждение результатов

Из таблицы видно, что для α -формы единственным условием погасания является $(0k0 \neq 2n)$. В моноклинной сингонии этому условию соответствуют пространственные группы $P2_1/m$ и $P2_1$. В первом случае структура характеризуется наличием плоскости симметрии, перпендикулярной винтовой оси 2_1 , во втором эта плоскость отсутствует.

нием конфигурации самих молекул. Значение периода 2,55 Å хорошо согласуется с плоской *транс*-конфигурацией углеродного скелета и при последовательности «голова к хвосту» * атомы фтора располагаются по одну сторону углеродного зигзага. Сумма ван-дер-ваальсовых радиусов соседних атомов фтора (~2,70 Å) значительно превышает длину периода идентичности и поэтому трудно предположить для β -формы строгую *транс*-конфигурацию. В то же время на рентгенограммах и электронограммах ориентированного ПВДФ не было обнаружено никаких дополнительных слоев линий, которые указывали бы на спиральное строение цепей β -формы. Можно предположить, что группы CF_2 несколько смещены вправо и влево от строгого *транс*-положения, как это показано на рис. 4. Величина проекции мономерного звена на ось цепи здесь хорошо совпадает с приведенным выше значением $c = 2,55 \text{ \AA}$, однако в случае периодического смещения CF_2 -групп в противоположные стороны период идентичности должен был бы быть удвоен. Поскольку этого нет, остается предположить, что смещение групп CF_2 вправо и влево от строгого *транс*-положения происходит статистически. Кроме того, возможно имеют место небольшие повороты вокруг одинарных С—С-связей, которые приводят к переходу из правого положения в левое и обратно. В соответствии с такой моделью атомы различных сортов в β -цепи ПВДФ в среднем по времени могут занимать симметричные положения относительно строгого *транс*-положения. В этом случае, как и у поливинилфторида [4], проявится плоскость симметрии, совпадающая с плоскостью углеродного зигзага, и плоскость симметрии, перпендикулярная направлению цепи и проходящая через один из двух углеродных атомов мономерной единицы (симметрия t/m).

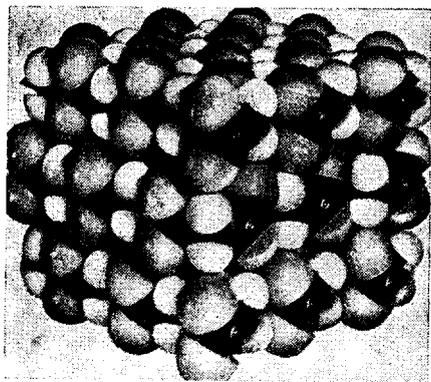


Рис. 6. Модель плотной упаковки цепей α -формы

Условие погасания рефлексов β -формы ПВДФ ($h + k = 2n$) обусловлено центровкой элементарной ячейки и приводит к пространственным группам Smm , $C222$, $Smm2$ или $Cm2m$. Наиболее удовлетворительное совпадение элементов симметрии самой макромолекулы с кристаллографическими элементами симметрии наблюдается для последней пространственной группы, которая допускает также плотную упаковку макромолекул. Следовательно, кристаллы β -формы ПВДФ изоморфны кристаллам поливинилфторида [4] и имеют аналогичное расположение цепей в элементарной ячейке. Удовлетворительное совпадение измеренных интенсивностей рефлексов β -формы (см. рис. 1, б и 2) с вычисленными интенсивностями рефлексов поливинилфторида [4] позволяет считать,

что в данной форме ПВДФ координаты атомов существенно не отличаются от координат атомов поливинилфторида. По сравнению с поливинилфторидом плотность укладки цепей в β -форме ПВДФ несколько выше

* При помощи ЯМР было установлено, что приблизительно 95% всех связей имеют такую последовательность [8].

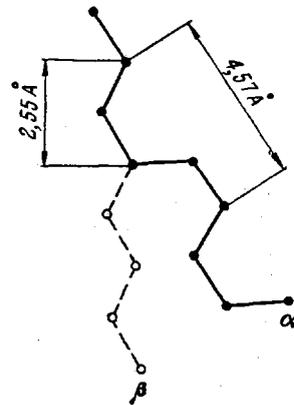


Рис. 5. Схематическое изображение углеродного скелета α - и β -цепей

(4,88 Å вместо 4,95 Å) и соответственно на 0,04—0,07 Å короче межцепные расстояния между несвязанными атомами. Сжатие кристаллической решетки при замене в мономерном звене одного атома водорода большим атомом фтора, по-видимому, обусловлено усилением притяжения между разноименными атомами, вследствие увеличения пар H — F, а также, возможно, меньшей дефектностью кристаллов ПВДФ.

Рассмотрим теперь кратко, каким образом происходит $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -переход и что представляют собой обе конфигурации ПВДФ. На рис. 5 схематически показаны углеродные скелеты α - и β -цепи и видно, что переход из одной формы в другую осуществляется поворотом на угол, близкий к 180° , вокруг одинарных C—C-связей. Таким образом, обе конфигурации представляют собой, по-видимому, поворотные изомеры, из которых *транс*-изомер (β), по нашим данным, реализуется лишь в ориентированном состоянии. *цис*-Конфигурация ПВДФ несомненно является более устойчивой и ей должна соответствовать большая глубина минимума на кривой потенциальной энергии. Несколько странным кажется тот факт, что более стабильная α -конфигурация кристаллизуется в менее плотной упаковке ($\rho_\alpha = 1,80$, $\rho_\beta = 2,01$), тем более, что, в принципе, цепи данной формы можно плотно упаковать, как это показано на рис. 6 при помощи моделей молекул. Плотность такой упаковки составляет приблизительно $2,05 \text{ г/см}^3$.

Выводы

1. Установлены две формы кристаллов ПВДФ (α - и β -форма); $\alpha \rightarrow \beta$ -переход происходит при растяжении ПВДФ и сопровождается изменением симметрии и размеров элементарной ячейки, а также изменением конфигурации самих цепей. В β -форме кристаллы ПВДФ существуют лишь в ориентированном состоянии. Высокотемпературный отжиг ориентированных образцов приводит к $\beta \rightarrow \alpha$ -переходу.

2. Показано, что α -форма ПВДФ характеризуется моноклинной сингонией с параметрами $a = 17,78 \text{ Å}$, $b = 4,57 \text{ Å}$ (ось цепи), $c = 11,68 \text{ Å}$ и $\beta = 87^\circ 17'$; пространственная группа $P2_1$.

3. β -Форма имеет ромбическую ячейку с периодами $a = 8,45 \text{ Å}$, $b = 4,88 \text{ Å}$ и $c = 2,55 \text{ Å}$; пространственная группа $Cm2m$.

4. Показано, что α - и β -конфигурации молекул ПВДФ представляют собой поворотные *цис*- и *транс*-изомеры соответственно.

Поступила в редакцию
28 VII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Лещенко, В. Л. Карпов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **1**, 1538, 1959.
2. С. С. Лещенко, В. Л. Карпов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **5**, 953, 1963.
3. Ю. Д. Кондрашов, Тр. ГИПХ'а, 1960, вып. 46, 166.
4. G. Natta, I. W. Bassi, G. Allegra, Lincei. Rend. Sc. Fis. mat. e nat., **31**, 350, 1961.
5. Б. К. Вайнштейн, Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах, Изд. АН СССР, 1963.
6. R. G. Reinhardt, Industr. and Engng. Chem., **35**, 423, 1943.
7. P. De Cantis, E. Giglio, A. M. Liquori, A. Ripamonti, J. Polymer. Sci., **1A**, 1383, 1963.
8. Chas. W. Wilson, J. Polymer. Sci., **1A**, 1305, 1963.

THE CRYSTALLINE STRUCTURE OF POLYVINYLIDENEFLUORIDE

E. L. Galperin, Yu. V. Strogalin, M. P. Mlenik

Summary

The existence of a phase transition in polyvinylidene fluoride on stretching has been established by electron diffraction and X-ray methods. The parameters of both modifications (α and β) have been determined and the conditions for the transition of one modification into the other have been elucidated. The α and β configurations have been shown to be *cis* and *trans* rotation isomers.