

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XI

1969

№ 7

УДК 678.01:53:678.743

О КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

Е. Л. Гальперин, Б. П. Космынин

При рентгенографическом и электронографическом исследовании поливинилиденфторида (PVF_2), полученного радиационной полимеризацией винилиденфторида в газовой фазе, были обнаружены две формы кристаллитов (α и β), которым соответствуют цепи с *цис-транс* и *транс-транс*-конформацией углеродного скелета [1]. Кристаллиты β -формы в таком полимере существуют лишь в ориентированном состоянии. В неориентированном состоянии они содержатся в PVF_2 , полученном полимеризацией винилиденфторида при химическом инициировании [2]. Кристаллиты α -формы могут быть как низко-, так и высокоупорядоченными. Первые образуются в процессе радиационной полимеризации винилиденфторида и переходят в высокоупорядоченное состояние при кристаллизации из расплава полимера.

Изменение кристаллической структуры и конформации макромолекул PVF_2 при кристаллизации из расплава (соответствующие по нашим данным $\beta - \alpha$ -переходу) было обнаружено в [3, 4]. В [5] имеется указание на то, что цепи PVF_2 могут кристаллизоваться не в двух, а в трех формах, причем вторая и третья формы существуют в образцах, полученных при охлаждении расплава полимера. В этой же работе подтвержден установленный нами ранее факт изоморфизма кристаллитов β -формы PVF_2 и поливинилфторида [1, 6]. Исследование кристаллической структуры β и α -форм PVF_2 на образцах, полученных путем растяжения при различных температурах, посвящена работа [7]. Полученное авторами значение периода идентичности вдоль цепи в кристаллитах β -формы (2,56 Å) хорошо совпадает с предыдущими результатами [1, 5], тогда как расстояние между осями цепей (4,90 Å) на 0,14 Å ниже, чем по данным [5]. Однако наибольшие расхождения в литературе имеются относительно размеров и формы элементарной ячейки α -формы PVF_2 . Так, по данным [8], полученным на монокристаллах, эта форма характеризуется моноклинной ячейкой с периодами: $a = 9,67$, $b = 4,64$ (ось цепи), $c = 5,02$ Å и $\beta = 91,5^\circ$. По данным [7], α -форме соответствует орторомбическая ячейка с периодами: $a = 9,66$, $b = 4,96$ и $c = 4,64$ Å.

Учитывая противоречивость приведенных выше результатов, представляло интерес уточнить периоды кристаллических решеток обеих форм PVF_2 , а также привлечь дополнительные данные для однозначного выбора элементарной ячейки α -формы.

Уточнение периодов кристаллической решетки PVF_2 проводили на ориентированных образцах. Использовали рентгеновский дифрактометр Y-140 фирмы «Хильгер» (CuK_{α} -излучение, сцинтилляционный счетчик).

На рис. 1 приведены дифрактограммы неориентированных образцов PVF_2 , содержащих кристаллиты β и α - (низко- и высокоупорядоченной) форм. Дифракционная картина β -формы полностью совпадает с дифрак-

К статье Е. Л. Гальперина и др. к стр. 1432

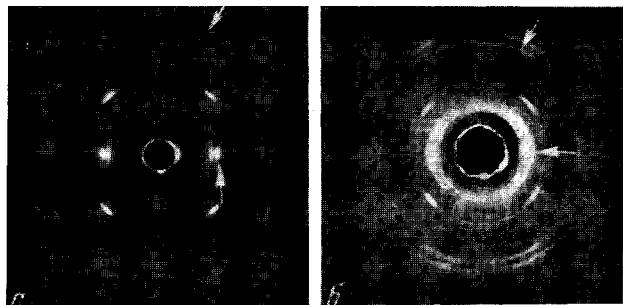


Рис. 2. Текстуррентгенограммы образцов PEPh_2 , растянутых на 400% при 130° и отожженных при 165° :
a — без усадки, *б* — с усадкой. Стрелками отмечены рефлексы β -формы

К статье Курбановой И. И. др. к стр. 1507

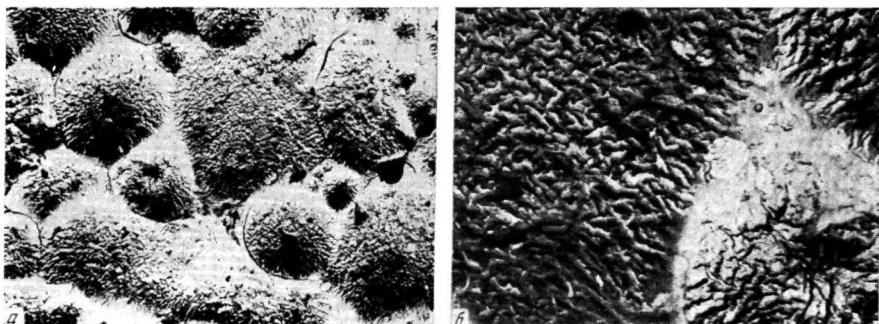


Рис. 1. Электронная микрофотография поверхности пленки из латекса на основе ППГ и ДФМДИ ($\times 4000$ (*а*); $\times 12\,000$ (*б*))

тограммами исходных образцов ПВФ₂, приведенными в [4, 5]. Следует отметить, что авторы [4] на основании изучения ИК-спектров ПВФ₂ пришли к выводу, что данной форме соответствует не *транс-транс*, а *цис-транс*-конформация цепей. Приведенная в работе дифрактограмма порошка исходного полимера, по мнению авторов, подтверждает их данные о строении этой формы ПВФ₂. Этот вывод сделан на основании произвольного выбора значения периода идентичности, так как по рентгенограммам неориентированных образцов без расчета периодов элементарной ячейки невозможно однозначно определить период идентичности вдоль цепей полимера.

Уточнение периодов элементарной ячейки β -формы проведено на ориентированных образцах, полученных путем растяжения полимера при комнатной температуре и последующего отжига в зажиме при 160°. Такие образцы дают более четкие рефлексы, чем на дифрактограмме рис. 1 (кривая 1) положение которых, однако, практически не изменяется. Следовательно, в ориентированных образцах размер элементарной ячейки β -формы сохраняется. Полученное значение периода идентичности вдоль цепи ($2,57 \pm 0,005$ Å) хорошо совпадает с данными [5, 7], тогда как наши данные о расстоянии между осями цепей ($4,97 \pm 0,015$ Å) отличаются от [5, 7]. Вычисленная плотность кристаллитов β -формы $\rho_{\text{выч}} = 1,925 \pm 0,015$ г/см³.

Различие между дифракционными кривыми 2 и 3 (рис. 1) обусловлено, на наш взгляд, лишь различием в интенсивности и ширине рефлексов; положение одних и тех же рефлексов на обеих дифрактограммах, в пределах точности эксперимента, совпадают между собой. Отсюда можно заключить, что мы имеем дело с одной и той же кристаллической формой (α), но упорядоченность кристаллитов в обоих случаях различна. Возникающие в процессе радиационной полимеризации кристаллиты α -формы (α_h) более дефектны и, по-видимому, имеют меньшие размеры, чем кристаллиты, образующиеся при кристаллизации полимера из расплава (α_v). Отметим, что дифракционная картина высокоупорядоченной формы (α_v) совпадает с дифрактограммой, приведенной в [5] для ПВФ₂, состоящего, по мнению авторов, из двух форм, с той лишь разницей, что рефлекс в области углов $2\theta = 25-28^\circ$ в действительности состоит (рис. 1, кривая 3) из трех рефлексов.

Высокоориентированные образцы α_v -формы получены нами путем растяжения полимера при 120—140° и последующего длительного отжига в зажиме при 160°. Наличие таких образцов позволило получить текстурентгенограммы (рис. 2, см. вкл. к стр. 1508) с четкими рефлексами на нулевой и первой слоевых линиях, а также уточнить на дифрактометре период идентичности кристаллитов α_v -формы вдоль цепи и значения межплоскостных расстояний d для экваториальных рефлексов. Результаты расчета значений d приведены в таблице и соответствуют предложенной в [7] ромбической ячейке с периодами: $a = 9,60 \pm 0,03$, $b = 5,00 \pm 0,015$ и $c = 4,655 \pm 0,01$ Å (ось цепи), на основании которой проведено индицирование рефлексов. Вычисленная плотность $\rho_{\text{выч}} = 1,890 \pm 0,015$ г/см³.

Из таблицы видно, что на нулевой слоевой линии отсутствует рефлекс (100), а на первой — (001) и (0k1). Определить пространственную группу по этим погасаниям не представляется возможным. Для приведенной

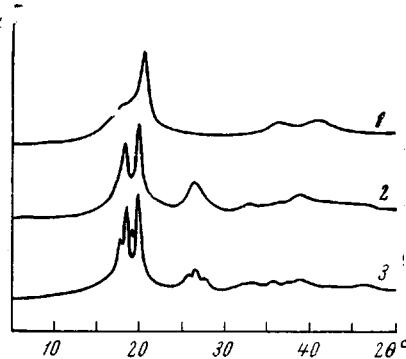


Рис. 1. Дифрактограммы неориентированных образцов ПВФ₂:
1 — β -форма, 2 — низкоупорядоченная α_v -форма, 3 — высокоупорядоченная α_v -форма

в [7] пространственной группы $Pna2_1$ рефлекс (010) должен быть равным нулю, тогда как из рис. 1 (кривая 3) видно, что он имеет заметную интенсивность. На рентгенограммах ориентированных образцов интенсивность его также заметна (см. рис. 2, б и 3). В то же время на электронограммах тонких пленок $\alpha\text{-ПВФ}_2$ этот рефлекс всегда отсутствует. Интенсивность его практически равна нулю и на рентгенограммах $\alpha\text{-формы ПВФ}_2$ (рис. 1, кривая 2). Причина такого существенного изменения интенсивности рефлекса (010) для различных образцов ПВФ_2 не ясна и вопрос о пространственной группе, на наш взгляд, остается открытым.

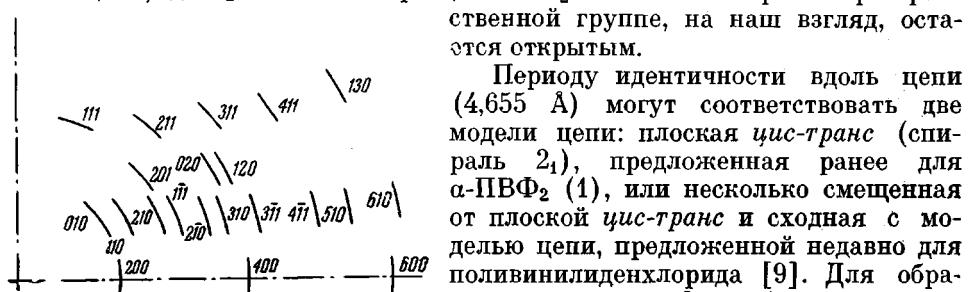


Рис. 3. Схема рентгенограммы рис. 2, б

ром случае при увеличении внутреннего угла вращения вокруг гош-связей до 70° валентные углы C—C—C уменьшаются вплоть до нормального тетраэдрического. Без детального расчета кристаллической структуры $\alpha\text{-ПВФ}_2$, по-видимому, трудно однозначно решить, какая из двух конформаций в действительности реализуется в полимере.

Учитывая противоречивость имеющихся в литературе данных о кристаллической структуре ПВФ_2 [1, 4, 5, 7, 8, 10], а также указание на то, что дифрактограмме рис. 1 (кривая 3) может соответствовать не одна (α_b), а две формы [5], была предпринята попытка привлечь дополнительные данные, подтверждающие правильность элементарной ячейки α -формы. Для этого были использованы текстуррентгенограммы образцов, растянутых при $130\text{--}140^\circ$ для получения ориентированной α -формы и затем отожженных при $160\text{--}170^\circ$ в свободном состоянии. При таком отжиге происходит усадка образца и одновременно изменяется направление кристаллографических осей относительно оси текстуры. Постепенно цепи отклоняются от оси текстуры и к ней приближается кристаллографическая ось b . Таким образом, при отжиге с усадкой происходит переход от c -текстуры к b -текстуре. Аксиальный характер текстуры при этом сохраняется.

На рис. 2, б приведена рентгенограмма образца, в котором ось текстуры кристаллитов α -формы составляет с направлением цепей угол $\sim 22^\circ$. Рефлексы на рентгенограмме в азимутальном направлении более размыты, чем на рис. 2, а, слоевые линии выражены менее четко. Тем не менее, все рефлексы на передних углах можно расположить с достаточным приближением по слоевым линиям. На рис. 3 схематически показан один квадрат рентгенограммы рис. 2, б и указаны индексы соответствующих рефлексов.

На рентгенограммах рис. 2, а и б, наряду с рефлексами α -формы, видны два наиболее интенсивных рефлекса β -формы: (110) (020) и (111) (021), отмеченные стрелками. Интересно отметить, что ориентация β -кристаллитов не меняется при отжиге с усадкой и для них всегда характерна c -текстура.

Из рассмотрения обратной решетки кристалла $\alpha\text{-ПВФ}_2$ следует, что при наклоне оси текстуры в плоскости yz в направлении оси b рефлексы $(\bar{h}00)$ остаются на экваторе, а рефлексы с индексами $(0k0)$ и $(hk0)$ должны переместиться на k -слоевую, где $k = 1, 2, 3$ и т. д. Рефлексы

с индексами $(h11)$ и $(h\bar{1}1)$ попадут на различные слоевые линии, тогда как рефлексы $(h01)$ и $(h\bar{0}1)$ не смещаются относительно друг друга. Из рис. 3 видно, что все это действительно имеет место и на экваторе остаются лишь рефлексы $(h00)$, на первой слоевой располагаются рефлексы (010) , $(h10)$ и $(h\bar{1}1)$, на второй — (020) , $(h20)$ и $(h01)$, на третьей — $(h30)$ и $(h11)$.

Следует отметить, что расположение рефлексов с индексами $(hk0)$ и $(hk1)$ на одних и тех же слоевых линиях не является обязательным и

Результаты расчета дифрактограмм α -формы ПВФ₂

hkl	$d_{\text{выч}} \text{\AA}$	$d_{\text{эксп}} \text{\AA}$	$I_{\text{эксп}}$	hkl	$d_{\text{выч}} \text{\AA}$	$d_{\text{эксп}} \text{\AA}$	$I_{\text{эксп}}$
010	5,00	5,00	ср	820	1,082	1,08	оч. сл
210	4,80	4,80	с	730	1,059	1,06	оч. сл
110	4,436	4,44	оч. с	540	1,0475	1,05	оч. сл
210	3,462	3,47	ср. сл	201	3,342	3,34	с
310	2,695	2,70	ср. сл	111	3,210	3,20	ср
020	2,500	2,50	ср	211	2,779	2,77	ср
120	2,419	2,42	ср. сл	311	2,332	2,32	ср. сл
400	2,400			121	2,146	2,15	сл
220	2,217	2,21	оч. сл	411	1,962	1,96	ср. сл
510	1,792	1,795	сл	511	1,675	1,68	оч. сл
130	1,642	1,64	ср. сл	421	1,623	1,62	сл
600	1,600	1,60	сл	131	1,549	1,55	оч. сл
610	1,524	1,52	оч. сл	601	1,513	1,50	оч. сл
710	1,322	1,31	оч. сл	231	1,492		
800	1,200	1,20	сл	431	1,313	1,32	оч. сл
240	1,210			711	1,272	1,27	оч. сл
				811	1,132	1,13	оч. сл
				341	1,1295		
				002	2,3275	2,328	

Условные обозначения: оч. с — очень сильная; с — сильная;ср — средняя;ср. сл — среднеслабая; сл — слабая; оч. сл — очень слабая.

характерно лишь для данного угла наклона цепей к оси текстуры. При дальнейшем увеличении угла наклона указанные выше группы рефлексов расходятся на различные слоевые линии, которые на рентгенограммах становятся менее отчетливыми, тем более, что при приближении оси b к оси текстуры размытие рефлексов в азимутальном направлении увеличивается. Положения рефлексов, рассчитанные при помощи обратной решетки для различных углов наклона цепных молекул к оси текстуры, согласуются с наблюдаемым на рентгенограммах расположением соответствующих рефлексов. Все это достаточно убедительно доказывает, что дифрактограмма рис. 1 (кривая 3) соответствует одной кристаллической структуре, и выбранная элементарная ячейка α -ПВФ₂ является правильной.

Выводы

1. Показано, что цепи ПВФ₂, независимо от исходной структуры полимера, кристаллизуются из расплава в одной кристаллической форме (α _в), характеризуемой следующими параметрами: $a = 9,60$, $b = 5,00$, $c = 4,655 \text{ \AA}$ (ось цепи), $\rho_{\text{выч}} = 1,89 \text{ g/cm}^3$.

2. Уточнены периоды элементарной ячейки β -формы ПВФ₂: $a = 8,60$, $b = 4,97$ и $c = 2,57 \text{ \AA}$ (ось цепи), $\rho_{\text{выч}} = 1,925 \text{ g/cm}^3$.

3. Показано, что при отжиге с усадкой растянутых образцов ПВФ₂ изменяется направление аксиальной текстуры кристаллитов α -формы относительно кристаллографических осей.

Поступила в редакцию
2 IV 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Л. Гальперин, Ю. В. Строгалин, М. П. Мленик, Высокомолек. соед., 7, 933, 1965.
 2. Е. Л. Гальперин, С. С. Дубов, Е. В. Волкова, М. П. Мленик, Л. А. Булыгина, Высокомолек. соед., 8, 2033, 1966.
 3. Н. И. Макаревич, Ж. прикл. спектроскопии, 2, 341, 1965.
 4. Н. И. Макаревич, В. И. Никишин, Высокомолек. соед., 7, 1673, 1965.
 5. G. Natta, G. Allegra, I. W. Bassi, D. Sianesi, G. Caporiccio, E. Togni, J. Polymer Sci., A3, 4263, 1965.
 6. G. Natta, I. W. Bassi, G. Allegra, Lincei Rend. Sc. Fis. mat e nat., 31, 350, 1961.
 7. I. B. Lando, H. G. Olf, A. Peterlin, J. Polymer Sci., 4, A-2, 941, 1966.
 8. K. Okuda, T. Yoshida, M. Sugito, M. Asahina, J. Polymer Sci., B5, 465, 1967.
 9. T. Miyazawa, A. Ideguchi, J. Polymer Sci., B3, 541, 1965.
 10. С. С. Лещенко, В. Л. Карпов, В. А. Кагрин, Высокомолек. соед., 1, 1538, 1959.
-

CRYSTALLINE STRUCTURE OF POLYVINYLDENEFLUORIDE

E. L. Gal'perin, B. P. Kosmynin

Summary

By means of X-ray diffractometry parameters of elementary cells for two crystalline forms of polyvinylidenefluoride (α and β) have been specified ($\alpha \div a = 9.60 \text{ \AA}$, $b = 5.00 \text{ \AA}$, $c = 4.655 \text{ \AA}$; β : $a = 8.60 \text{ \AA}$, $b = 4.97 \text{ \AA}$, $c = 2.57 \text{ \AA}$). Difference in diffraction patterns of unoriented samples in α -form obtained by polymerization and by crystallization from melt is due to difference in crystalline defects. Fiber patterns at annealing have been investigated.