

3. Образование структурированного полимера проходит в соответствии с закономерностями трехмерной поликонденсации.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
18 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. J. E. Brown, J. L. H. Vogt, I. A. Katchman, J. W. Eustance, K. M. Riser, K. W. Kranitz, J. Amer. Chem. Soc., 82, 6194, 1960.
2. К. А. Анидианов, Г. А. Кураков, Ф. Ф. Сушеникова, В. А. Мягков, В. А. Авилов, Высокомолек. соед., 8, 1477, 1965.
3. К. А. Анидианов, А. А. Жданов, Докл. АН СССР, 114, 1005, 1967.
4. Ф. Бильмайер, Введение в химию и технологию полимеров, Изд-во иностр. лит., 1958.

УДК 678.743:548.23

О ТРЕТЬЕЙ ФОРМЕ КРИСТАЛЛИТОВ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

Е. Л. Гальперин, Б. П. Космынин, Р. А. Бычков

Ранее [1, 2] было показано, что поливинилиденфторид (PVF_2) может существовать в двух кристаллических формах (α и β). О возможности существования третьей формы кристаллитов PVF_2 указано в [3, 4]. В [3] новая форма охарактеризована спектроскопически, в [4] — рентгенографически, и поэтому не ясно, имеем ли мы в обоих случаях дело с одной и той же конформацией и кристаллической структурой PVF_2 .

Результаты расчета дифрактограмм β - и γ -форм PVF_2

hkl	β -Форма		γ -Форма	
	d , Å	I	d , Å	I
110, 200	4,29	оч. с	4,80	сл.
001	2,58	ср. сл	4,40	оч. с
020, 310	2,47	ср. сл	4,28	с
111, 201	2,21	ср. с	3,90	оч. сл
021, 311	1,77	сл	3,34	ср. сл
401, 221	1,645	оч. сл	2,48	ср
510, 420, 130	1,62	ср. сл	2,28	с
511, 421, 131	1,37	оч. сл	2,13	ср. сл
002	1,285	оч. сл	1,99	оч. сл
331, 601	1,245	оч. сл.	1,76	сл
			1,62	ср. сл
			1,295	сл
			1,20	оч. сл
			1,08	оч. сл

Нами обнаружено, что при кристаллизации PVF_2 из раствора в диметилформамиде (ДМФА) или диметилсульфоксида (ДМСО) образуется новая форма кристаллитов (условное обозначение γ), если температура подложки ниже 140° — 150° (рис. 1, 2). При более высокой температуре подложки, а также при кристаллизации PVF_2 из раствора в циклогексаноне или ацетоне образуются кристаллиты высокоупорядоченной α -формы ($\alpha_{\text{в}}$) [5] (рис. 1, 3). γ -Форму (в чистом виде или в смеси с $\alpha_{\text{в}}$ -формой) в отдельных случаях удается получить при кристаллизации сравнительно низкомолекулярного полимера ($M < 100\,000$) из расплава после горячего прессования порошка PVF_2 при 170 — 185° .

Из рис. 1 видно, что рентгеновская дифракционная картина γ -формы заметно отличается от соответствующих картин β - и α -форм ПВФ₂. В то же время, ИК-спектр пленок ПВФ₂, полученных из раствора в ДМФА

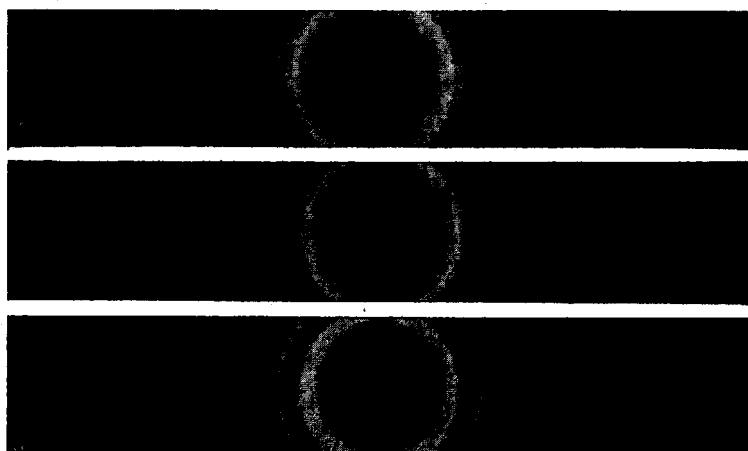


Рис. 1. Рентгенограммы различных форм ПВФ₂: 1 — β , 2 — γ , 3 — $\alpha_{\text{в}}$

или ДМСО, близок к спектру порошка, т. е. β -формы ПВФ₂ (рис. 2, а и б) и почти полностью совпадает с ИК-спектром третьей формы, приведенным в [3]. Таким образом, нет никаких сомнений в том, что ИК-спектр рис. 2, б и приведенный в [3] соответствуют одной и той же γ -форме кристаллитов ПВФ₂.

В таблице приведены межплоскостные расстояния d и интенсивности соответствующих рефлексов I β - и γ -форм ПВФ₂, рассчитанные из дифрактометрических измерений, позволивших разделить рефлексы 4,40 и 4,28 Å. Эти данные не дают возможности однозначно установить соответствует ли γ -форма третьей форме кристаллитов ПВФ₂ в [4], так как в данной работе не приведены значения d , а указано лишь, что на рентгенограмме третьей формы отсутствует рефлекс с $d = 3,34$ Å, имеющийся на рентгенограмме γ -формы. Кроме того, на приведенной в [4] рентгенограмме отсутствует рефлекс с $d = 3,90$ Å. Все это дает основание полагать, что при кристаллизации ПВФ₂ из расплава под большим давлением образуется модификация, отличная от γ .

Из рис. 2, а и б видно, что различие в ИК-спектрах β - и γ -форм ПВФ₂ наблюдается лишь в области 400—500 cm^{-1} , и в меньшей степени — в области 1100—1300 cm^{-1} . Для β -формы характерны полосы поглощения 442, 470 и 484 cm^{-1} [6], γ — 430 и 481 cm^{-1} . ИК-спектры блочных образцов ПВФ₂, полученных горячим прессованием порошка и имеющих γ -структуру, а также пленок, закристаллизованных из раствора ДМФА или

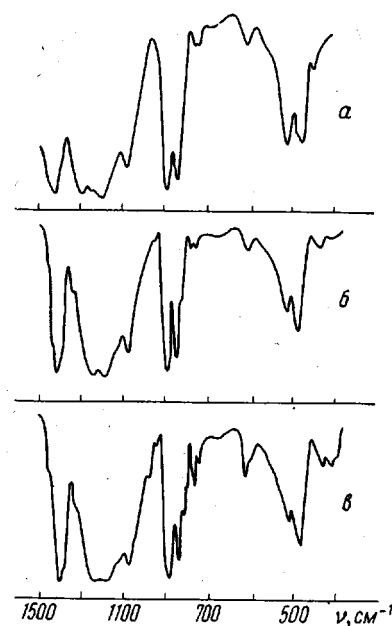


Рис. 2. ИК-спектры различных образцов ПВФ₂: а — порошок (β -форма), б — пленка из раствора в ДМФА (γ -форма), в — то же после прогрева при 186° в течение 0,5 часа (γ -форма)

470 и 484 cm^{-1} [6], γ — 430 и 481 cm^{-1} . ИК-спектры блочных образцов ПВФ₂, полученных горячим прессованием порошка и имеющих γ -структуру, а также пленок, закристаллизованных из раствора ДМФА или

ДМСО и затем отожженных при температуре 185°, одинаковы и соответствуют спектру, приведенному на рис. 2, в, который заметно отличается от спектра рис. 2, б, хотя рентгенограммы этих образцов полностью совпадают с рентгенограммой γ -формы ПВФ₂ (рис. 1, 2). Наблюдаемые в ИК-спектре рис. 2, в дополнительные полосы поглощения (408, 532, 614, 765, 795 и 977 см^{-1}) свидетельствуют о появлении в цепях ПВФ₂ участков со второй конформацией [6, 7], являющейся наиболее стабильной конформацией ПВФ₂. γ -Форма кристаллитов ПВФ₂ является метастабильной и при термообработке отдельным участкам цепей удается принять свою стабильную вторую конформацию, которая является как бы дефектом в γ -структуре. При накоплении значительного количества таких «дефектов» происходит резкий переход (рис. 1, 3), по-видимому, за счет кооперативного перехода всех цепей во вторую конформацию.

Полученные экспериментальные данные не позволяют пока сделать определенного заключения о конформации цепей в γ -кристаллах. Однако, несмотря на сходство ИК-спектров рис. 2, а и б, нет оснований утверждать, как это сделано в [3], что в γ -форме цепи в основном имеют плоскую первую конформацию со значительным количеством локальных дефектов, которым соответствует какая-то другая конформация. Если бы это было так, то в ИК-спектре рис. 2, б, наряду с полосами, соответствующими первой конформации, присутствовали бы полосы другой конформации, как это имеет место, например, на рис. 2, в, или в образцах ПВФ₂, полученных в различных условиях полимеризации [7]. Скорее всего, ИК-спектр рис. 2, б соответствует несколько искаженной плоской первой конформации, показанной на моделях в [1]. Такая конформация меньше напряжена, чем плоская и при регулярном отклонении соседних атомов от плоского зигзага должна давать приблизительно удвоенный период идентичности в направлении цепи. Проверить это, однако, не представлялось возможным, так как пока не удалось получить γ -форму в ориентированном состоянии (при растяжении происходит $\gamma - \beta$ -переход).

Выводы

При кристаллизации поливинилиденфторида из раствора в диметилформамиде или диметилсульфоксида, а также в некоторых случаях и при кристаллизации из расплава, образуется метастабильная форма (γ), отличная от β , конформация цепей в которой близка к конформации цепей в β -форме.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
27 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Л. Гальперин, Ю. В. Строгалин, М. П. Мленик, Высокомолек. соед., 7, 933, 1965.
2. Н. И. Макаревич, Ж. прикл. спектроскопии, 2, 344, 1965.
3. G. Cortili, G. Zerbini, Spectrochim. Acta, A23, 2216, 1967.
4. W. W. Doll, J. B. Lando, J. Macromolec. Sci., B2, 219, 1968.
5. Е. Л. Гальперин, Б. П. Космынин, Высокомолек. соед., A11, 1432, 1969.
6. G. Cortili, G. Zerbini, Spectrochim. Acta, A23, 285, 1967.
7. Е. Л. Гальперин, Б. П. Космынин, Л. А. Асланиян, М. П. Мленик, В. К. Смирнов, Высокомолек. соед., A12, 1654, 1970.