

Рассмотренная модельная система является вполне реальной для промышленного использования при невысоком содержании церезина, поскольку понижение температуры плавления полиэтилена в присутствии церезина может оказывать благоприятное влияние на процесс переработки таких систем.

Выводы

Рассмотрена модельная система, состоящая из двух молекулярно совместимых кристаллизующихся веществ: полиэтилена и церезина. Высказано предположение о характере структуры системы полиэтилен — церезин. Отмечается, что в малых количествах церезин можно использовать в качестве пластификатора при промышленной переработке полиэтилена.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
24 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
2. G. Natta, J. Polymer Sci., 51, 156, 487, 1961; G. Natta, G. Allegra, J. W. Bassi, D. Sianesi, D. Caporicio, E. Torti, J. Polymer Sci., A3, 4263, 1965; М. П. Зверев, Р. А. Бычков, А. А. Конкин, Высокомолек. соед., Б11, 438, 1969.
3. М. П. Зверев, Р. А. Бычков, Т. Ф. Костица, В. С. Клименков, Химич. волокна, 1964, № 3, 15; Р. А. Бычков, М. П. Зверев, Химич. волокна, 1966, № 2, 16; Р. А. Бычков, М. П. Зверев, Сб. Химические волокна, изд-во «Химия», 1968, стр. 288; Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, В. О. Горбачева, Ченин-хай, Высокомолек. соед., 4, 237, 1962.
4. J. H. Magill, Nature, 187, 770, 1960; J. H. Magill, Polymer, 3, 35, 1962.
5. Т. И. Волков, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель, Тезисы докл. на Межвуз. конф. по свойствам растворов, Самарканд, 1964, стр. 12; A. Plaza, R. S. Stein, J. Polymer Sci., 40, 267, 1959.
6. Т. И. Волков, Высокомолек. соед., А9, 2751, 1967.
7. Ю. С. Лазуркин, Р. Л. Фогельсон, Ж. техн. физики, 21, 267, 1951.
8. Ф. Х. Джейл, Полимерные моноокристаллы, изд-во «Химия», 1968.
9. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд-во АН СССР, 1955.
10. R. Hosemann, J. Appl. Phys., 34, 25, 1963.
11. T. Kawai, Makromolek. Chem., 84, 294, 1965.
12. M. B. Rhodes, R. S. Stein, J. Polymer Sci., 45, 521, 1960.
13. Г. Тамман, Стеклообразное состояние, ОНТИ, 1935; Augrani, J. Chem. Phys., 7, 1103, 1939; 8, 212, 1940; 9, 117, 1941.

УДК 541.64:620.183:678.743

МОРФОЛОГИЯ СТРУКТУРНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ПОЛИМЕРА

Е. Л. Гальперин, Б. П. Космынин, В. Ф. Миндрул,
В. К. Смирнов

В [1] было показано, что в зависимости от полярности среды, в которой осуществляется процесс полимеризации винилиденфторида (VF_2), образующийся полимер может иметь различную кристаллическую структуру (α_n или β), не зависящую от молекулярного веса полимера и обусловленную различным содержанием плоских (I) и свернутых (II) конформеров в цепях поливинилиденфторида (PVF_2). В то же время, большой период растянутых в идентичных условиях образцов PVF_2 по данным расщепления рентгеновых лучей под малыми углами зависит от молекулярного

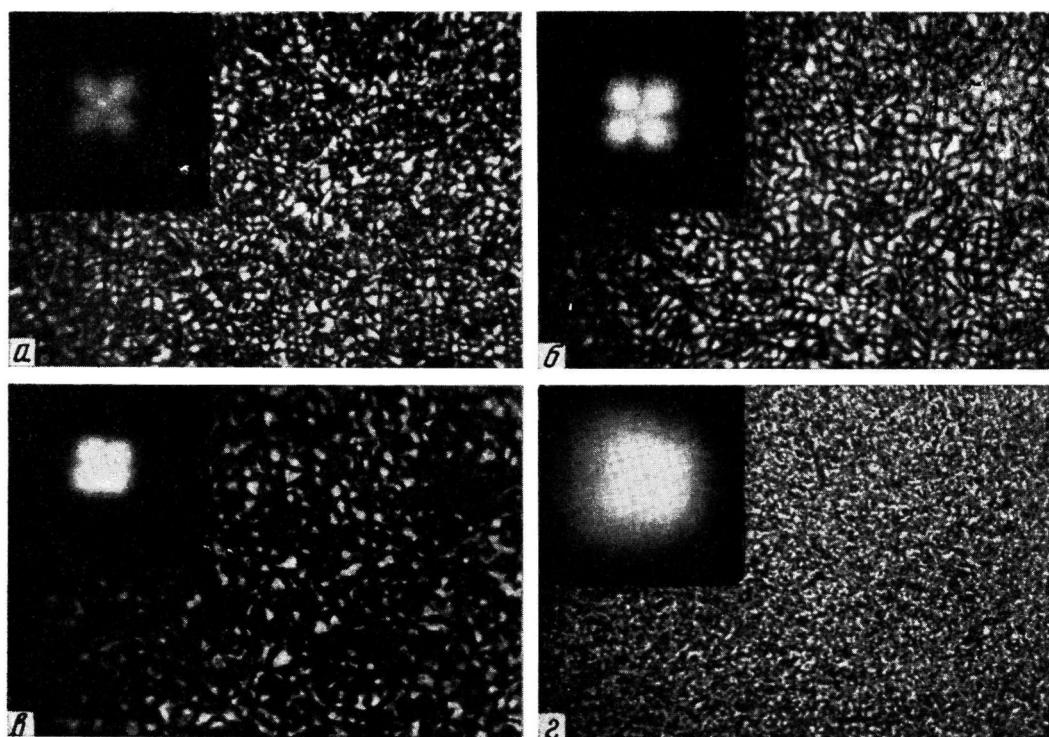


Рис. 2. Дифрактограммы и микроскопические изображения в поляризованном свете пленок полиэтилена (а); смеси 92% полиэтилена и 8% церезина (б); смеси 75% полиэтилена и 25% церезина (в) и церезина (г)

К статье Е. Л. Гальперина и др., к стр. 594

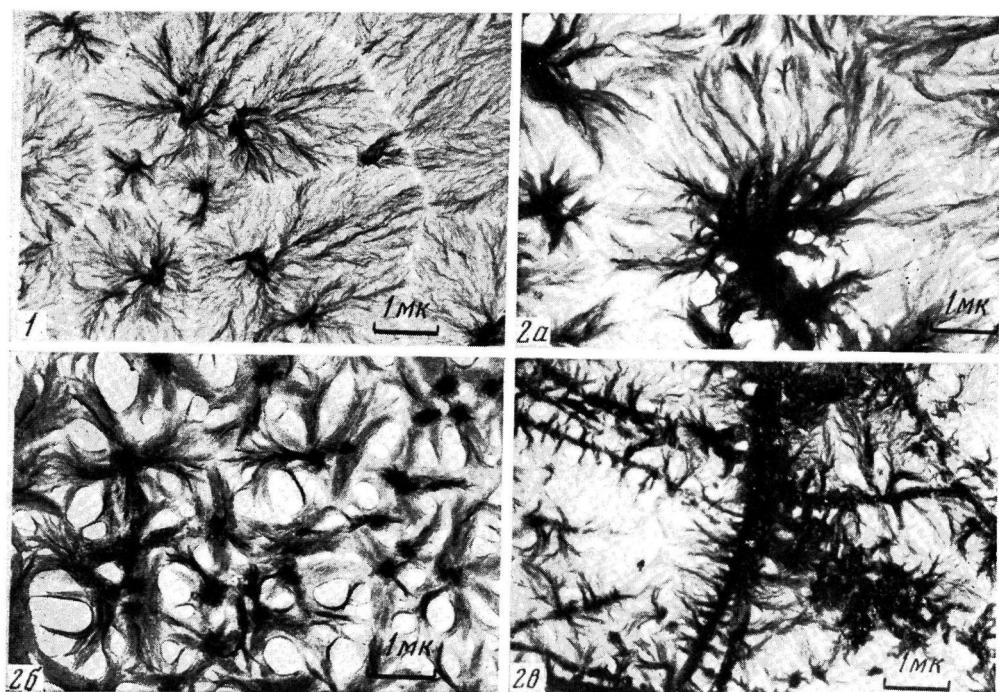


Рис. 1. Электронная микрофотография пленки ПВФ₂(Х)

Рис. 2. Электронные микрофотографии пленок ПВФ₂ (γ) различного молекулярного веса: а — $3\text{--}5 \cdot 10^5$, б — $6\text{--}9 \cdot 10^5$, в — $>10^6$

веса полимера и не зависит от условий полимеризации BФ_2 [1]. При кристаллизации ПВФ_2 из раствора конформация макромолекул и кристаллическая структура его определяются лишь полярностью растворителя [2]. В случае слабо- или неполярных растворителей (циклогексанон, ацетон) цепи ПВФ_2 принимают менее полярную конформацию Π , которой соответствует наиболее стабильная α_s -форма кристаллитов [1, 2].

В данной работе мы попытались выяснить, зависит ли морфология структурных образований ПВФ_2 при его кристаллизации из раствора от молекулярного веса полимера и условий его полимеризации.

Исследовали порошки ПВФ_2 различного молекулярного веса, полученные радиационной полимеризацией BФ_2 в газовой фазе мономера ($\text{ПВФ}_2(\gamma)_g$) и в водной среде ($\text{ПВФ}_2(\gamma)_w$), а также путем химической полимеризации в водной среде ($\text{ПВФ}_2(X)_w$). Характеристики исследованных образцов приведены в [1]. Из 0,2%-ного раствора полимера в циклогексаноне готовили тонкие пленки для исследования в электронном микроскопе.

На рис. 1 приведена электронная микрофотография пленки, имеющей сферолитную структуру. Такие пленки получаются из $\text{ПВФ}_2(X)$ независимо от веса молекулярного веса (в интервале M_w 40 000—500 000), а также из низкомолекулярного $\text{ПВФ}_2(\gamma)$ ($M_w < 200 000$). Размеры сферолитов от микрона до 10—12 μm . Вследствие малой толщины пленок ($< 1000 \text{ \AA}$) образуются только сферолиты радиального типа.

С целью выяснения ориентации кристаллитов в сферолитах ПВФ_2 проведено микродифракционное исследование наиболее крупных сферолитов. Благодаря сравнительно медленной аморфизации тонких пленок ПВФ_2 под электронным пучком [3] с одного сферолита удавалось получить до 4—5 электронограмм с различных участков, диаметром $\sim 1 \mu\text{m}$, расположенных вдоль выбранного радиуса сферолита от центра к периферии. По данным микродифракции цепи в основном направлены нормально к плоскости пленки или под близкими к нормали углами (см. рис. 1 и 2 в [3]). Направлению радиусов сферолитов не соответствует определенная кристаллографическая ось. При следовании вдоль радиуса сферолита отсутствует какая-либо закономерность в изменении ориентации кристаллографических осей кристаллитов, как это наблюдали, например, в кольцевых сферолитах толстых пленок полиэтилена [4] полиэтиленоксида [5]. (рис. 1 и 2 см. вкл. к стр. 592).

На рис. 2 приведены электронно-микроскопические картины, типичные для пленок $\text{ПВФ}_2(\gamma)$ молекулярного веса выше 200 000. Морфология образований на рис. 2, а все еще сохраняет сферолитный тип, однако они уже заметно отличаются от сферолитов на рис. 1 (больше развита и утолщена центральная часть сферолита, а периферические — в основном состоят из ламелей, расположенных в плоскости пленки). Еще больше отличается от сферолитов морфология структурных образований, изображенных на рис. 2, б. Из центра (как правило, выпуклой формы и имеющего внутреннюю структуру, различаемую даже без контрастирования пленки) отходят в виде радиусов сравнительно крупные плоские или несколько свернутые ламелли. В целом структурные образования на рис. 2, б по сложности занимают промежуточное положение между единичными кристаллами и сферолитами. По классификации Джейла [6] их следует отнести к дендритным кристаллам. В отличие от пленок, имеющих хорошо развитую сферолитную структуру (рис. 1), такие пленки всегда имеют разрывы между отдельными ламеллями, в которых видны иногда фибрillы, соединяющие соседние ламелли.

В пленках $\text{ПВФ}_2(\gamma)$, имеющего молекулярный вес 1 000 000 и более (рис. 2, в), наряду с дендритными кристаллами присутствуют новые образования, вытянутые в одном направлении и близкие к структурам типа «шиш-кебаб» [7], наблюдавшимся в различных полимерах при направленной кристаллизации их из расплава [8, 9] или из раствора [10] при интенсивном перемешивании его. Недавно образования такого типа были обна-

руженены в найлоне 4, закристаллизованном из раствора в обычных условиях (без перемешивания) при определенном составе растворителя [11]. Следует отметить, что многие технологические процессы приводят к структурам рассматриваемого типа и поэтому выяснение их природы представляет не только научный интерес, но имеет и практическое значение.

Из рис. 2, в видно, что основой вытянутых структур является линия, от которой отходят примерно такие же радиусы, как из центра сферолита (рис. 1), состоящие из плоских и свернутых ламелей. Таким образом, в отличие от сферолитов, зародышем кристаллизации здесь является не точка, а линия. Возникновение таких структур в высокомолекулярном ПВФ₂ (γ), так же как и в найлоне 4 [11], не связано с какой-либо определенной направленностью процесса кристаллизации. Из рис. 2, в видно, что ориентация таких структур в пленке может быть различной и, следовательно, если и имеется направленность, то она локализована на небольшом участке.

Предварительные микродифракционные исследования структурных образований, наблюдавшихся на рис. 2, показали, что так же, как и в сферолитах, цепи в них направлены преимущественно по нормали к плоскости пленки. Однако если в дендритных кристаллах не удалось пока выявить какой-либо определенной связи радиусов с кристаллографическими осями, то в вытянутых образованиях в направлении радиусов, как правило, преимущественно ориентируется кристаллографическая ось *a*.

Таким образом, из приведенных выше экспериментальных данных следует, что морфология структурных образований пленок ПВФ₂ существенным образом зависит от того, каким методом полимеризации был получен исходный полимер и не зависит от среды, в которой проводили процесс полимеризации ВФ₂. Влияние молекулярного веса на морфологию структурных образований отчетливо сказывается лишь для ПВФ₂ (γ) и, по-видимому, как-то связано с дозой облучения в процессе радиационной полимеризации ВФ₂.

Выводы

Морфология структурных образований поливинилиденфторида (ПВФ₂), закристаллизованного из раствора, зависит от того, каким методом полимеризации (радиационным или химическим) был получен полимер. С увеличением молекулярного веса радиационного ПВФ₂ происходит переход от сферолитной структуры к структуре типа «шиш-кебаб».

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию
27 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Л. Гальперин, Б. П. Космынин, Л. А. Асланян, М. П. Мленик, В. К. Смирнов, Высокомолек. соед., А12, 1654, 1970.
2. Е. Л. Гальперин, Б. П. Космынин, Р. А. Бычков, Высокомолек. соед., Б12, 555, 1970.
3. Е. Л. Гальперин, В. Ф. Миндрул, В. К. Смирнов, Высокомолек. соед., А12, № 9, 1970.
4. J. Fajiwara, J. Appl. Polymer Sci., 4, 10, 1960.
5. F. J. Balta-Calleja, J. L. Hay, A. Keller, Kolloid-Z., 209, 128, 1966.
6. Ф. Джейл, Полимерные монокристаллы, изд-во «Химия», 1968, стр. 184.
7. A. Keller, M. J. Machin, J. Macromolec. Sci., B1, 41, 1967.
8. J. A. Rusnock, D. Hansen, J. Polymer Sci., A3, 647, 1965.
9. R. B. Williamson, W. F. Busse, J. Appl. Phys., 38, 4187, 1967.
10. A. J. Pennings, A. M. Kiel, Kolloid-Z., 205, 160, 1965.
11. K. Sakaoku, H. G. Clark, A. Peterlin, J. Polymer Sci., A2, 1035, 1968.