

МОНОКРИСТАЛЛЫ γ -ФОРМЫ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

*Е. Л. Гальперин, В. Ф. Миндрул, Н. И. Никонорова,
С. Н. Титенская*

Поливинилиденфторид (PVF_2) может кристаллизоваться, по крайней мере, в трех формах: α , β и γ [1—3]. Для первых двух форм по рентгенограммам ориентированных образцов определены размеры элементарных ячеек [4, 5]. В [6, 7] были получены монокристаллы α -формы из различных растворов, однако кристаллическая структура монокристаллов, выращенных из раствора PVF_2 в смеси, состоящей из 90% монохлорбензола (МХБ) и 10% диметилформамида (ДМФА) [7], оказалась отличной от структуры α -формы, установленной в [4—6]. Данные о кристаллической структуре γ -кри сталлов PVF_2 отсутствуют, а поскольку получить ориентированные γ -кри сталлы, по-видимому, не представляется возможным [3], единственный путь надежного определения их структуры состоит в исследовании монокристаллов.

Цель настоящей работы — получение и исследование монокристаллов γ -формы PVF_2 .

В качестве основного растворителя использовали ДМФА, так как пленки, полученные из раствора PVF_2 в нем, имеют γ -структуру [3]. Для уменьшения растворимости PVF_2 ДМФА смешивали в различных пропорциях с МХБ. Пленки PVF_2 , полученные из 0,1 вес. % растворов таких смесей, контролировали методами рентгенографии и ИК-спектроскопии. Оказалось, что при увеличении содержания в растворе МХБ вплоть до 90% в пленках сохраняется структура γ -формы. В то же время, как уже отмечалось выше, по данным [7], монокристаллы PVF_2 , полученные из раствора смеси МХБ—ДМФА (9 : 1), кристаллизуются в α -форме.

Выращенные нами из раствора указанной смеси по методике [7] кристаллы PVF_2 не имели четкой огранки (рисунок, *a*, см. вкл. к стр. 4). Электронограммы таких кристаллов характеризуются гексагональной сеткой рефлексов (рисунок, *b*). На электронограммах присутствуют рефлексы высших порядков (вплоть до восьмого), что свидетельствует о мозаичном строении кристаллов [8]. При тщательных измерениях электронограмм оказалось, что гексагональная сетка искажена, и все рефлексы хорошо укладываются в моноклинную ячейку с периодами: $a = 8,75 \text{ \AA}$, $c = 4,88 \text{ \AA}$ и $\beta = 91^\circ$. ИК-спектр пакетов монокристаллов, полученных из того же раствора, совпал со спектром γ -формы PVF_2 [2, 3]. Основные рефлексы на рентгенограмме γ -формы PVF_2 [3] также укладываются в приведенную выше двумерную решетку. Исключение составляют рефлексы, соответствующие межплоскостным расстояниям 3,34 и 2,28 \AA . Если принять, как это предполагалось в [3], что конформация цепей в γ -форме образована за счет регулярного смещения соседних атомов углерода от плоского зигзага, то период идентичности b вдоль цепи должен быть равен приблизительно удвоенному периоду идентичности PVF_2 в β -форме [5], т. е. $\sim 5,14 \text{ \AA}$. В этом случае указанные выше рефлексы укладываются в элементарную ячейку и соответствуют отражениям от плоскостей (210), (111) и (311). Таким образом, приведенная на рисунке электронограмма соответствует γ -форме PVF_2 . Вычисленная плотность кристаллов $\sim 1,92 \text{ g/cm}^3$.

При увеличении концентрации полимера в указанной выше смеси растворителей до 0,5% из раствора уже выпадают в основном кристаллы α -формы PVF_2 , форма, размеры и электронограммы которых почти полностью совпадают с данными [6]. ИК-спектр таких кристаллов также соответствует α -форме. Отсюда можно понять, почему в [7] ИК-спектр моно-

криSTALLа ПВФ₂ отвечал α -форме, тогда как приведенная электронограмма отличалась от электронограммы кристалла α -формы [6].

При нагреве γ -кристаллов до 190°, т. е. выше температуры плавления γ -формы ПВФ₂ [3, 9], они разрушаются и при охлаждении из расплава формируются надмолекулярные структуры сферолитного типа, содержащие кристаллиты α -формы.

Интересно отметить, что γ -кристаллы ПВФ₂ исключительно устойчивы под электронным пучком и в этом отношении значительно превосходят кристаллы полиэтилена. Последние аморфизуются при облучении в электронном микроскопе в течение 60—90 сек. [10], тогда как дифракционная картина γ -кристаллов ПВФ₂ сохраняется даже после облучения их в течение 10 мин. и более. Для сравнения укажем, что α -кристаллы ПВФ₂ разрушаются под электронным пучком уже в течение 20—30 сек.

Выводы

1. Кристаллическая структура монокристаллов поливинилиденфторида (ПВФ₂), выращенных из раствора полимера в смеси МХБ — ДМФА (9 : 1), зависит от концентрации раствора. При концентрации до 0,3% формируются кристаллы γ -формы, 0,5% и выше — α -формы.

2. γ -Форма ПВФ₂ имеет моноклинную элементарную ячейку с параметрами: $a = 8,75$, $b = 5,14 \text{ \AA}$ (ось цепи), $c = 4,88 \text{ \AA}$ и $\beta = 91^\circ$. $\rho_{\text{кр}} = 1,92 \text{ g/cm}^3$.

3. Кристаллы γ -формы ПВФ₂ исключительно устойчивы под электронным пучком и, по крайней мере, на порядок превосходят в этом отношении кристаллы полиэтилена.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
2 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Л. Гальперин, Ю. В. Строгалин, М. П. Мленик, Высокомолек. соед., 7, 933, 1965.
2. G. Cottilli, G. Zerbini, Spectrochim. acta, A23, 2216, 1967.
3. Е. Л. Гальперин, Б. П. Космынин, Р. А. Бычков, Высокомолек. соед., Б12, 555, 1970.
4. J. B. Lando, H. G. Offi, A. Peterlin, J. Polymer Sci., 4, A-2, 941, 1966.
5. Е. Л. Гальперин, Б. П. Космынин, Высокомолек. соед., А11, 1432, 1969.
6. K. Sakaoku, A. Peterlin, J. Macromolec. Sci., B1, 401, 1967.
7. K. Okuda, T. Yoshida, M. Sugita, M. Asahina, J. Polymer Sci., B5, 465, 1967.
8. D. U. Reneker, P. U. Geil, J. Appl. Phys., 31, 1916, 1960.
9. W. W. Doll, J. B. Lando, J. Macromolec. Sci., B2, 219, 1968.
10. V. F. Holland, P. H. Lindenmeyer, J. Appl. Phys., 36, 3049, 1966.

УДК 541.64 : 535.37

ВЫНУЖДЕННОЕ РАССЕЯНИЕ МАНДЕЛЬШТАМА — БРИЛЛЮЭНА В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ

B. M. Асланян, A. K. Даиджанян

Как известно, весьма ценную информацию о природе взаимодействий полимер — растворитель можно получить из исследования релаксационных свойств растворов полимеров. Стандартные оптические методы исследования релаксационных свойств жидкостей и растворов, основанные на изучении крыла рассеяния Релея, спектров комбинационного рассеяния и рассеяния Мандельштама — Бриллюэна, не могут быть использованы для изучения растворов полимеров из-за значительного фона релеевского