

УДК 541.64:537.531:539

ВЛИЯНИЕ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ
И ТЕМПЕРАТУРУ ПЛАВЛЕНИЯ КРИСТАЛЛИТОВ
ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

Гальперин Е. Л., Космынин Б. П.

Методом рентгенодифрактометрии, в том числе и высокотемпературной, изучены условия образования кристаллитов α - и β -форм и температура плавления их в образцах поливинилиденфторида (ПВФ_2) с различной исходной структурой, подвергнутых воздействию γ -излучения. Показано, что в образцах с α -структурой при дозах облучения $\sim 500 \text{ Mrad}$ начинается α - β -переход. Установлено, что $T_{\text{пл}}$ β -кристаллитов в облученном ПВФ_2 выше, чем α -кристаллитов, и зависит от исходной конформации макромолекул. Найдено, что в зависимости от исходной структуры образцы ПВФ_2 , облученные дозами $500-1000 \text{ Mrad}$ и более, при последующей кристаллизации из расплава или раствора в циклогексаноне принимают не α , а β -форму. Дано объяснение поведению при облучении образцов ПВФ_2 с различной исходной структурой.

В [1] было показано, что облучение на воздухе блочных образцов поливинилиденфторида (ПВФ_2) дозами более 100 Mrad приводит к постепенному разрушению их кристаллической и надмолекулярной структур. В то же время облучение порошков ПВФ_2 , имеющих различную кристаллическую структуру (α , или β), вплоть до дозы 1000 Mrad не разрушает их кристаллическую структуру и вызывает радиационный отжиг. В работе показано также, что β -форма ПВФ_2 более устойчива к разрушению под действием γ -излучения, чем α -форма.

Цель работы — изучение влияния γ -излучения на фазовые переходы и температуру плавления кристаллитов α - и β -форм ПВФ_2 .

Поскольку поведение блочных образцов ПВФ_2 , приготовленных горячим прессованием порошков, и самих порошков при облучении существенно отличается между собой, представляло интерес выяснить, какова в данном случае роль прессования. Для этого из порошков с α - и β -структурой (таблица, образцы 1 и 2) прессованием на холода под давлением 100 кГ/см^2 были приготовлены таблетки (образцы 4 и 5), которые облучали на воздухе совместно с образцами 1—3 γ — Co^{60} .

Как видно из рис. 1, *a*, образцы 2 и 5 с β -структурой дают близкие дифракционные картины, почти не отличающиеся от дифрактограммы необлученного порошка (рис. 1, *b* в работе [1]). Положения рефлекса (110) (200) _{β} , облученного указанной выше дозой, и исходных образцов в пределах $\pm 3'$ (в 2θ) совпадают, полуширины рефлекса в пределах $\pm 5\%$ также одинаковы. В то же время дифрактограммы образцов с α -структурой (образцы 1, 3 и 4), облученных дозой 1500 Mrad , значительно отличаются между собой (рис. 1, *b*). Порошок по-прежнему дает резкие рефлексы α -формы, но на рефлекс (110) накладывается еще один рефлекс с максимумом при угле $2\theta \approx 20,5^\circ$. Отметим, что этот рефлекс, но более слабый, наблюдается и на дифрактограмме порошка, облученного дозой 1000 Mrad (рис. 1, *a* в работе [1]). Естественно предположить, что этот рефлекс относится к β -форме ПВФ_2 . Дифрактограмма образца 4 характеризуется уже

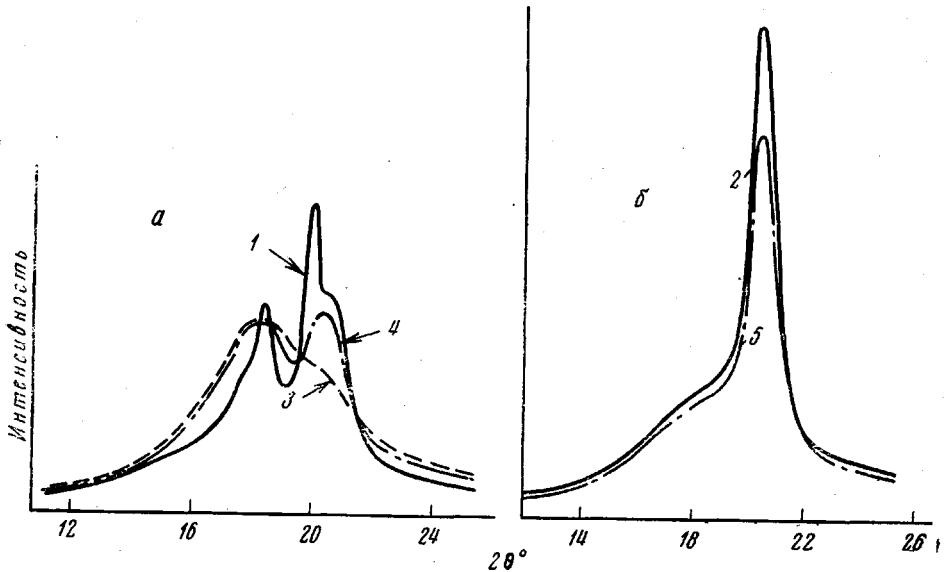


Рис. 1. Дифрактограммы α - (а) и β -форм (б) образцов ПВФ₂, облученных дозой 1500 Мрад. Цифры у кривых — номера образцов

заметным аморфным гало с максимумом $\sim 18^{\circ}20'$ и слабым, размытым рефлексом при угле $20^{\circ}20'$, представляющим собой наложение двух рефлексов: (110)_{(200) $_{\beta}$} и (110) $_{\alpha}$. Блочный образец 3 дает практически аморфную картину с небольшим выступом на месте указанных выше кристаллических рефлексов. Таким образом, в отличие от порошков ПВФ₂ с β -структурой прессование на холода порошков с α -структурой уже заметно изменяет их поведение при облучении.

Общим для всех образцов α -ПВФ₂ является наличие в них после облучения сравнительно большими дозами β -кристаллитов. Тщательный анализ дифрактограмм показал, что присутствие β -кристаллитов часто становится

Характеристика образцов ПВФ₂, подвергнутых γ -облучению Co^{60}

Образец, №	Вид образца	Условия обработки	Форма кристаллитов
1	Порошок	—	α_{n}
2	»	—	β
3	Таблетка	Прессование под давлением 100 кГ/см ² , 200°	α_{v}
4	»	Прессование образца 1 под давлением 100 кГ/см ²	α_{n}
5	»	То же образца 2	β

заметным уже после облучения образцов дозами 500–600 Мрад. Следовательно, при облучении α -ПВФ₂ происходит частично α – β -переход. Появление β -кристаллитов, имеющих гексагональную упаковку цепей ($a/b = \sqrt{3}$ [2]), обусловлено, скорее всего, образованием при облучении дефектов цепи, которые понижают потенциальный барьер вращения из конформации $TGTG'(II)$ в конформацию плоского зигзага (I) [3] и уменьшают напряжения цепей в конформации I, вызванные отталкиванием соседних вдоль цепи атомов фтора. Это приводит к стабилизации β -кристаллитов, в кото-

рых однако, судя по рентгеновским данным, азимутальный порядок укладки цепей ниже, чем в необлученном β -ПВФ₂. Аналогичный эффект наблюдается, например, при введении в цепи ПВФ₂ путем сополимеризации некоторого количества мономерных звеньев другого сорта [4, 5], являющихся по существу дефектами кристаллической решетки ПВФ₂.

Рассмотрим теперь структурные изменения в облученных образцах 3–5 при нагревании. Из рис. 2 видно, что с увеличением температуры образца кристаллический рефлекс сужается, но положение максимума его вплоть до $T_{\text{пп}}$ изменяется очень слабо (менее 5' в 20). Аналогичная картина наблюдается и при нагревании необлученного β -ПВФ₂, а также образцов, об-

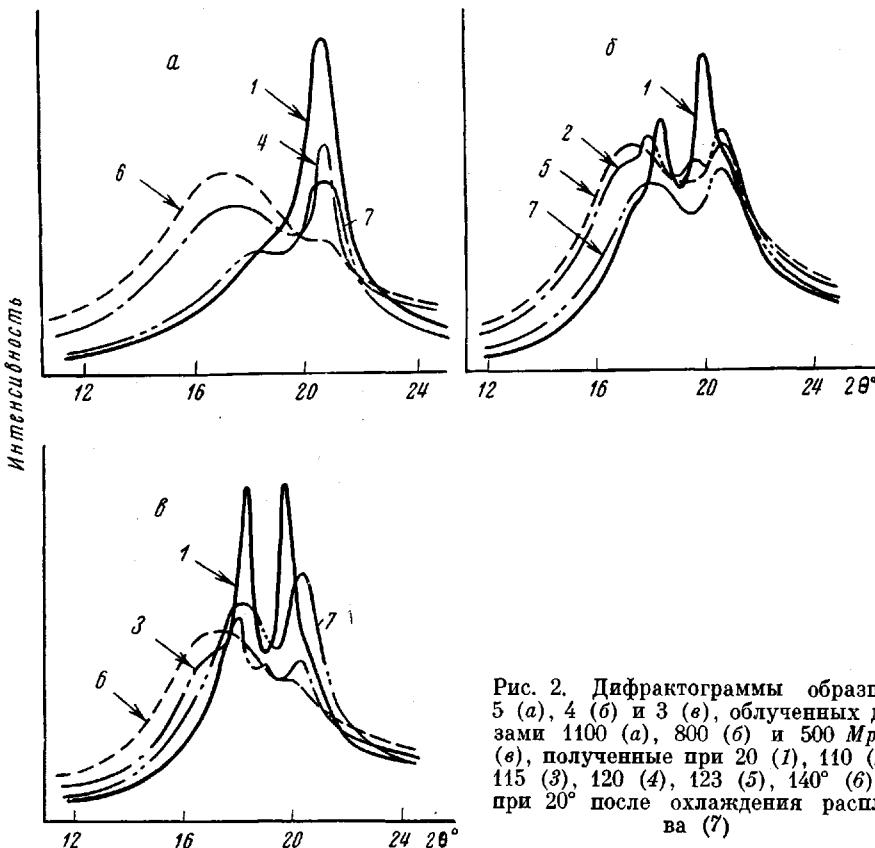


Рис. 2. Дифрактограммы образцов 5 (a), 4 (б) и 3 (в), облученных дозами 1100 (a), 800 (б) и 500 Мрад (в), полученные при 20 (1), 110 (2), 115 (3), 120 (4), 123 (5), 140° (6) и при 20° после охлаждения расплава (7)

лученных меньшими дозами. Следовательно, температурный коэффициент расширения кристаллической решетки β -формы в направлении, перпендикулярном оси макромолекул, намного меньше, чем α -формы. Значительное (почти в два раза) сужение рефлексов (110) и (200) при нагреве трудно объяснить только увеличением размеров кристаллитов или улучшением в них порядка при отжиге, так как при охлаждении образца исходная полупризна рефлекса полностью восстанавливается. Возможно, в порошке β -ПВФ₂ проекции осей макромолекул в кристаллитах не образуют строго гексагональную сетку, в результате чего максимумы рефлексов (110) и (200) несколько смешены друг относительно друга. При нагреве же ромбическое искажение снимается, что приводит к совпадению максимумов (110) и (200) и, следовательно, к сужению рефлекса. Из рис. 2, a видно, что при кристаллизации облученного образца 5 из расплава не происходит обычный β – α -переход [6], и степень кристалличности образца после плавления значительно снижается. Присутствие β -кристаллитов при кристаллизации из расплава наблюдается уже в образцах, облученных дозой более 100 Мрад,

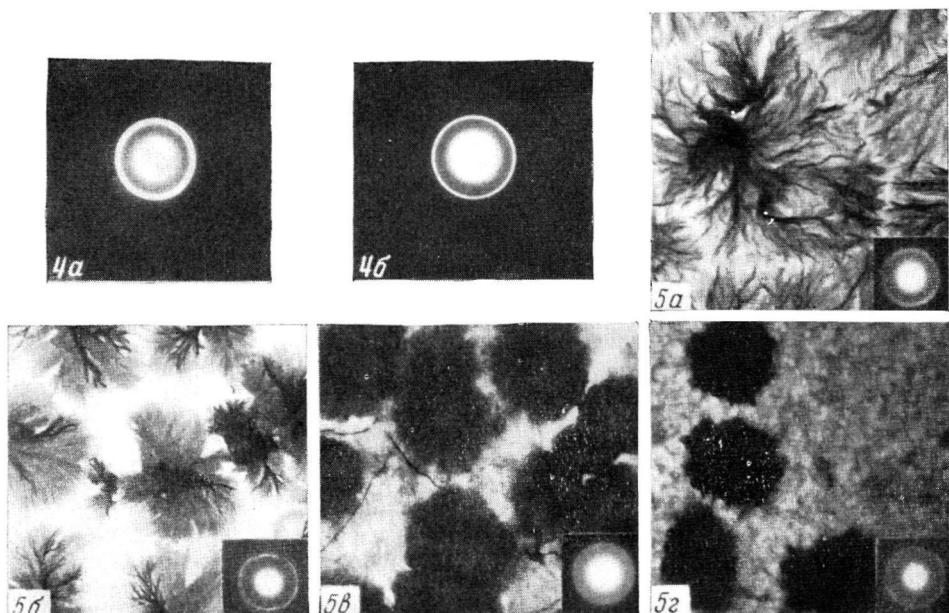


Рис. 4. Электронограммы с тонких пленок образца 2, полученных из раствора в циклогексаноне и облученных дозой 200 (а) и 600 Mrad (б)

Рис. 5. Электронные микрофотографии и микродифракции с пленок образца 2, полученных из раствора в циклогексаноне и облученных дозой 0 (а), 200 (б), 600 (в) и 1500 Mrad (г)

и содержание их увеличивается с поглощенной дозой. При дозе более 1000 Мрад образец 5 после плавления кристаллизуется только в β -форме. Эти данные также свидетельствуют о том, что дефекты, возникающие при облучении ПВФ₂, стабилизируют β -форму. Различие в стабильности α - и β -форм хорошо выявляется при нагревании образцов 3 и 4, облученных дозами, достаточными для того, чтобы произошел частично α — β -переход (≥ 500 Мрад).

Из рис. 2, б видно, что при 110° интенсивность рефлекса β -формы уже выше, чем рефлексов α -формы, а при 120° последние вообще исчезают. Следовательно, α -кристаллиты плавятся при температуре менее 120°, тогда как $T_{\text{пл}}$ β -кристаллитов, возникших в результате облучения образца, $\sim 140^\circ$ *. После плавления такой образец содержит только кристаллиты β -формы. Аналогичным образом ведут себя кристаллиты обеих форм при нагревании облученного образца 3 (рис. 2, в).

Как видно из рис. 3, закономерное понижение $T_{\text{пл}}$ с дозой облучения наблюдается для обеих форм кристаллитов, однако $T_{\text{пл}}$ кристаллитов данной формы неодинакова для различных образцов, облученных одной и той же дозой. При наиболее высокой температуре плавятся облученные образцы, содержащие в исходном состоянии β -кристаллиты (образец 5); при наиболее низкой — блочные образцы с исходной α_a -структурой (образец 3). В образцах 3 и 4 $T_{\text{пл}}$ исходных α -кристаллитов всегда ниже, чем возникших в процессе облучения β -кристаллитов. Странным кажется тот факт, что $T_{\text{пл}}$ высокоупорядоченных α_a -кристаллитов в образце 3 ниже, чем низкоупорядоченных α_a — в образце 4, облученном одинаковой дозой.

По данным ИК-спектроскопии образование связей С=О при облучении блочных образцов ПВФ₂ происходит лишь в поверхностном слое толщиной 0,1—0,15 мм. В таблетках, спрессованных на холоду, значительное количество кислорода обнаруживается и внутри образцов. Последнее должно способствовать окислительной деструкции этих образцов [7], тогда как поведение блочных образцов при облучении на воздухе не должно существенно отличаться от их поведения при облучении в вакууме, когда преобладает процесс сшивки [8]. Естественно ожидать, что деструкция должна приводить к более заметному понижению $T_{\text{пл}}$, чем сшивка. Действительно, для всех других исследованных нами облученных фторполимеров и полиэтилена $T_{\text{пл}}$ спрессованных на холоду таблеток ниже, чем блочных образцов. Для ПВФ₂ наблюдается обратное явление и причину его, по-видимому, следует искать в значительно более высокой радиационной стойкости макромолекул, находящихся в конформации плоского зигзага, по сравнению с конформацией $TGTG'$. Возможно, что при этом неодинаков и сам характер протекающих радиационно-химических процессов. Исходя из указанного выше, более высокую $T_{\text{пл}}$ α_a -кристаллитов по сравнению с α_a -облученными образцами ПВФ₂, можно объяснить наличием в первых участков цепей, имеющих конформацию I [9]. Неодинаковая термостабильность β -кристаллитов, в которых цепи находятся в конформации I, в облученных образцах 3, 4 и 5, скорее всего, связана с различной дефектностью цепей в этих образцах, подвергнутых одинаковому облучению.

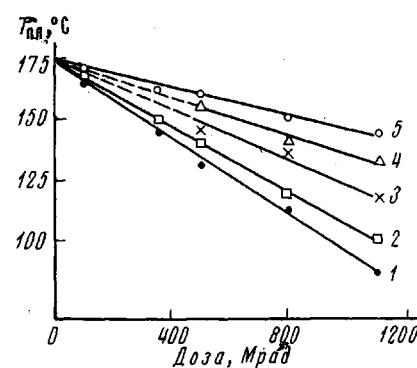


Рис. 3. Зависимость температуры плавления кристаллитов различных форм ПВФ₂ от дозы облучения: 1 — α_a , образец 3; 2 — α_a , образец 4; 3 — β , образец 3; 4 — β , образец 4; 5 — β , образец 5

* В качестве $T_{\text{пл}}$ -образцов принимали температуру, при которой на дифрактограмме исчезали рефлексы соответствующей кристаллической формы ПВФ₂. Точность определения $T_{\text{пл}}$ $\pm 3^\circ$.

В образце 5, в котором цепи в исходном состоянии находятся в конформации I, при облучении образуется меньше дефектов, и поэтому β -кристаллиты в нем оказываются менее дефектными, чем в образце 4, в котором лишь отдельные участки цепей имели эту конформацию. В образце 3 цепи находятся только в конформации II, и поэтому переход в конформацию I (соответственно α — β -переход) при облучении может произойти лишь в наиболее дефектных α -кристаллатах. Образующиеся при этом β -кристаллиты оказываются наиболее дефектными, и поэтому $T_{\text{пл}}$ их минимальна. В пользу меньшей дефектности β -кристаллитов в образце 5 свидетельствует тот факт, что после облучения его дозой 800 $Mrad$ при последующей кристаллизации из расплава частично еще образуются α -кристаллиты, тогда как образец 4, облученный этой же дозой, из расплава кристаллизуется только в β -форме. В образце 3 аналогичный результат наблюдается уже после облучения его дозой 500 $Mrad$ (рис. 2, б). Таким образом, в зависимости от исходной структуры ПВФ₂ после облучения дозой 500—1000 $Mrad$ из расплава в обычных условиях кристаллизуется не в α -, а в β -форме.

Существенные изменения наблюдаются также в морфологии и кристаллической структуре тонких сферолитных пленок, полученных из облученного ПВФ₂. Известно [2], что из раствора в циклогексаноне ПВФ₂ кристаллизуется в α -форме (рис. 4, а). При облучении же образца 2 дозой 600 $Mrad$ и более приготовленные из него пленки содержат кристаллиты β -формы (рис. 4, б). Отметим, что обычно ПВФ₂ из растворов кристаллизуется только в α - или γ -форме [10, 11]. До определенной концентрации дефектов, образующихся за счет облучения при растворении в таком слабо полярном растворителе, как циклогексанон, цепи по-прежнему принимают наиболее стабильную конформацию $TGTG'$. Однако при большей концентрации дефектов в растворе уже реализуется конформация плоского зигзага, поскольку за счет дефектов она становится менее напряженной и наиболее стабильной. Судя по приведенным выше данным можно полагать, что при кристаллизации из раствора для стабилизации β -кристаллитов требуется меньшая степень дефектности цепей ПВФ₂, чем при кристаллизации из расплава. Из рис. 5 видно, что наиболее резкое изменение морфологии происходит в том же интервале доз (200—600 $Mrad$), в котором происходит переход от α - к β -форме. По данным микродифракции (рис. 5) характер ориентации цепей в тонких пленках не зависит от дозы облучения и кристаллической структуры пленки — цепи всегда располагаются в основном нормально к поверхности пленки.

Поступила в редакцию
20 III 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Космынин, Е. Л. Гальперин, Высокомолек. соед., А14, 1603, 1972.
2. Е. Л. Гальперин, Ю. В. Строгалин, М. П. Мленик, Высокомолек. соед., 7, 933, 1965.
3. Е. Л. Гальперин, Б. П. Космынин, Высокомолек. соед., А11; 1432, 1969.
4. J. B. Doll, W. W. Lando, J. Macromolec. Sci., B2, 205, 1968.
5. J. B. Lando, W. W. Doll, J. Macromolec. Sci., B4, 897, 1970.
6. Е. Л. Гальперин, С. С. Дубов, Е. В. Волкова, Л. А. Булыгина, М. П. Мленик, Высокомолек. соед., 8, 2033, 1966.
7. A. Charsby, Atomics, 5, 12, 1954.
8. R. E. Florin, L. A. Wall, J. Res. Natl. Bur. Standards, A65, 375, 1961.
9. Е. Л. Гальперин, Б. П. Космынин, Л. А. Асланиян, М. П. Мленик, В. К. Смирнов, Высокомолек. соед., А12, 1654, 1970.
10. Е. Л. Гальперин, Б. П. Космынин, Р. А. Бычков, Высокомолек. соед., Б12, 555, 1970.
11. Н. И. Макаревич, Н. И. Сушко, Ж. прикл. спектрометрии, 11, 917, 1969.