

УДК 541.64:539.2

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ ТЕКСТУРЫ ПОЛИВИНИЛИДЕНХЛОРИДА

Лебедев В. Н., Шлыкова М. Н.

В тонких пленках поливинилиденхлорида, теломеров и сополимеров винилиденхлорида (ВДХ) с винилхлоридом (87 : 13) получены три типа высокосовершенных текстур. Электронографическое изучение этих текстур обнаружило различие в кристаллических решетках низко- и высокомолекулярных продуктов полимеризации ВДХ. При одинаковых двух параметрах моноклинной элементарной ячейки ($a=4,68 \text{ \AA}$ (ось цепи) и $c=12,53 \text{ \AA}$) третий параметр a в случае высокомолекулярных образцов в четыре раза больше, чем для решетки теломера.

Структура поливинилиденхлорида (ПВДХ), несмотря на неоднократные попытки, до сих пор не установлена. Из ряда предложенных моноклинных элементарных ячеек [1–4] наиболее вероятной признается «большая» ячейка с параметрами [2, 3, 5] $a=22,5$; $b=4,68$ (ось цепи) и $c=12,53 \text{ \AA}$; $\beta=84^\circ 10'$.

Однако, если пренебречь одним-двумя слабыми рефлексами, то считается возможным наличие «малой» ячейки с параметрами [2, 4] $a=6,73$; $b=4,68$ и $c=12,54 \text{ \AA}$; $\beta=56^\circ 25'$.

Наибольшие разногласия существуют в вопросе о конформации цепи, где каждый автор придерживается различной точки зрения [1, 5–8].

Одной из ряда причин указанных разногласий является трудность получения высокоориентированных образцов ПВДХ. Поэтому исследования проводили на менее кристаллических [2, 9], хотя и кристаллографически изоморфных с ПВДХ сополимерах винилиденхлорида (ВДХ) с винилхлоридом (ВХ) (75% и более ВДХ).

В данном сообщении описывается ряд высокосовершенных текстур ПВДХ, исследованных электронографическим методом.

Экспериментальная часть

В работе использовали ПВДХ, полученный свободно-радикальной полимеризацией в массе при 50° ; теломер винилиденхлорида (ТВДХ), полученный катионной полимеризацией [10] при 40° , и сополимер ВДХ с ВХ состава 87 : 13. Молекулярный вес сополимера M , найденный методом осмометрии* в растворе циклогексанона, равен 47 800. В случае ПВДХ и ТВДХ измерения M не проводили ввиду неполной растворимости полимеров в обычных растворителях при комнатной температуре. Признаком большого различия в молекулярных весах ПВДХ и ТВДХ являлось наличие в ИК-спектре ТВДХ полосы 1640 cm^{-1} , отвечающей концевой двойной связи и отсутствие ее в спектре ПВДХ [10].

Работы проводили на горизонтальном электронографе ЭГ-1 с параметром $2L\lambda = 75-105 \text{ \AA mm}$.

Пленки изучаемых веществ готовили из 0,5–1%-ных растворов в циклогексаноне на поверхности воды и в *o*-дихлорбензole на склонах кристаллов NaCl. В циклогексаноне ПВДХ и ТВДХ лишь частично растворялись при температурах вплоть до 150° , а в *o*-дихлорбензole оба продукта полностью растворялись при $130-140^\circ$. Сополимер хорошо растворялся в обоих растворителях при комнатной температуре.

* Данные по M_n сополимера любезно предоставлены В. Н. Потаповым.

Результаты и их обсуждение

Электронограммы полимера, теломера и сополимера с пленок, полученных на поверхности воды и на старых сколах кристаллов NaCl, оказались однотипными. Во всех случаях была обнаружена аксиальная текстура, ось которой располагалась перпендикулярно плоскости пленки (рис. 1, а, б). Период идентичности вдоль оси текстуры совпал по своему значению с периодом идентичности полимерной цепи ПВДХ – 4,68 Å (ось *b* кристаллов ПВДХ [1–7]), т. е. полимерные цепи располагаются в пленках перпендикулярно их поверхности. Такая текстура может быть названа аксиальной *b*-текстурой.

При формировании пленки теломера на свежем сколе монокристалла NaCl при 150–180° характер электронограмм меняется: ось *b* остается

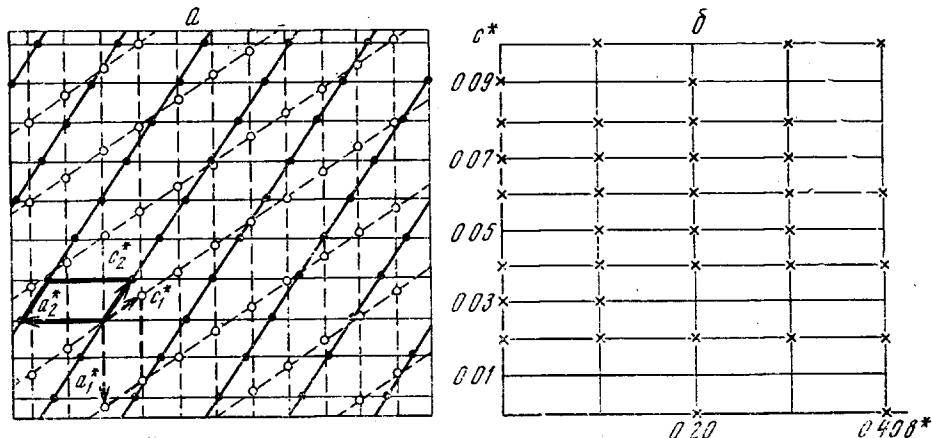


Рис. 2. Схемы наложения двух из четырех (*hol*)-проекций обратной решетки (а) и одной из двух (*okl*)-проекций обратной решетки (б), наблюдавшихся на электронограммах *b* (а) и *g* (б)

перпендикулярной поверхности пленки, а в базисной плоскости ранее колышеобразные (*hol*)-рефлексы превращаются в короткие дуги. Среди этих рефлексов четко проявляются четыре одинаковые периодичности 5,60 Å, ориентированные параллельно главным кристаллографическим направлениям NaCl, и восемь периодичностей 10,45 Å под углами 33,5 и 56,5° к ним. Такая картина может быть получена путем наложения четырех *hol*-проекций «малой» ячейки, предложенной для ПВДХ [2, 4]. Две из этих проекций изображены на рис. 2, а две другие получаются их поворотом вокруг оси *b* на 90°. Для такого типа текстур может быть предложено название мозаичная *b*-текстура.

Расчетные значения межплоскостных расстояний рефлексов (при параметрах ячейки, предложенных Нарита и Окуда [2, 4]: $a=6,73$, $b=4,68$ и $c=12,54$ Å; $\beta=56^{\circ}25'$)^{*} и измеренные их значения в мозаичной *b*-текстуре приведены в таблице, где также приведены наблюдаемые значения межплоскостных расстояний (*hol*)-рефлексов аксиальной *b*-текстуры ПВДХ (рис. 1). Сравнение данных для полимера и теломера показывает, что среди (*hol*)-рефлексов полимера обнаруживаются четыре рефлекса (правда, чрезвычайно слабой интенсивности), которые не могут быть предсказаны с помощью решетки с «малой» ячейкой. Для получения дополнительной информации были приготовлены пленки ПВДХ и сополимеры на свежих сколах кристаллов NaCl. На электронограммах таких пленок при съемке без наклона, наряду с колышеобразными рефлексами аксиальной

* Наблюдавшим значениям d_{hol} лучше отвечает ячейка с несколько меньшими значениями параметров: $a = 6,71 \pm 0,02$, $c = 12,43 \pm 0,03$ Å; $\beta = 56^{\circ}30'$; однако различия не так велики, чтобы это могло стать предметом обсуждения.

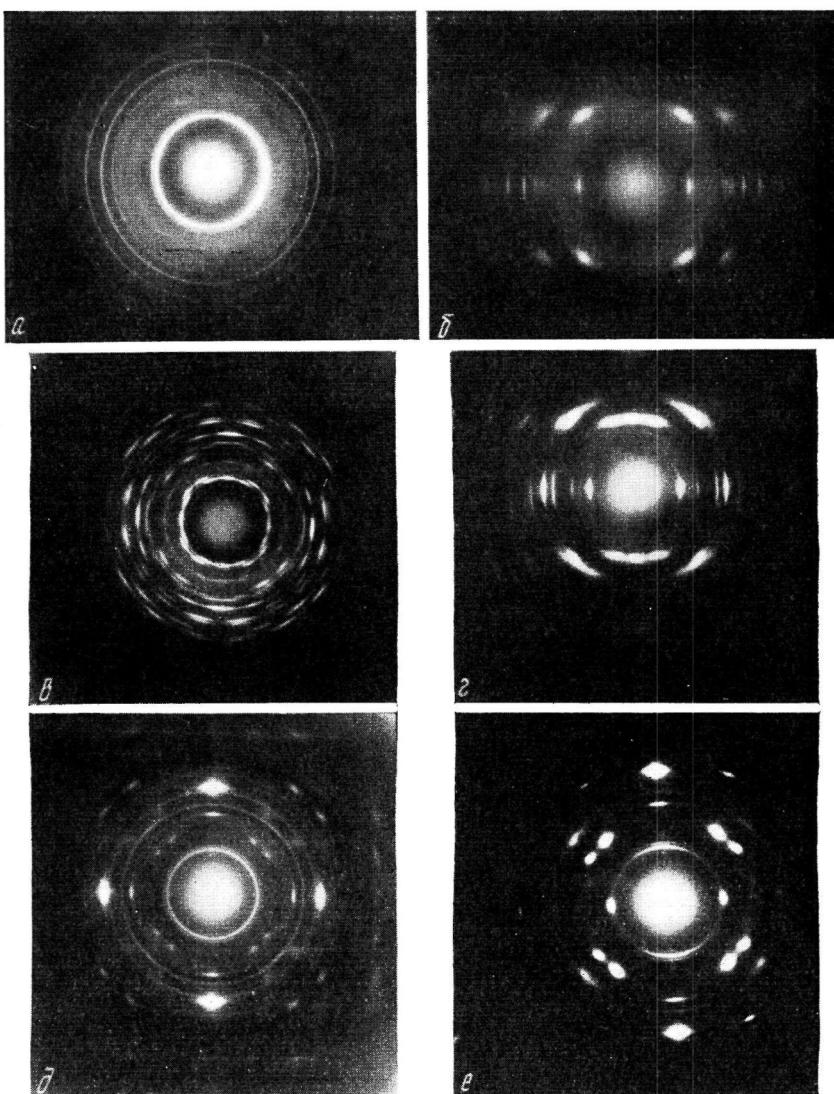


Рис. 1. Электронограммы пленок ПВДХ (а, б, д, е) и ТВДХ (в, г), полученных из растворов в циклогексаноне на поверхности воды (а, б) в о-дихлорбензоле на свежем сколе кристалла NaCl при 170° (в — е) при съемке без наклона (а, в, д), под углом 70° (б) и 50° (г) и при наклоне на 33° вокруг оси b^* (е)

Экспериментальные $d_{\text{эксп}}$ и теоретические $d_{\text{теорет}}$ значения межплоскостных расстояний ПВДХ

<i>hol</i>	$d_{\text{теорет}}, \text{\AA}$	Телюмер		Полимер				$\varphi_{\text{теорет}}$	$d_{\text{теорет}}, \text{\AA}$	<i>hol</i>
		$d_{\text{эксп}}, \text{\AA}$	<i>I</i>	$d_{\text{эксп}}, \text{\AA}$	<i>I</i>	$d_{\text{эксп}}, \text{\AA}$	<i>I</i>			
малая ячейка		мозаичная <i>b</i> -текстура		аксиальная <i>b</i> -текстура		мозаичная <i>a</i> *-текстура		большая ячейка		
001	10,45	10,3	о. о. сл	—	—	10,4	о. сл	31—35	—33,6	10,45
101	6,73	6,73	о. сл	—	—	6,75	о. сл	55—59	57,6	6,72
—	—	—	—	6,23	о. о. сл	6,23	ср. сл	0—8	—5,8	6,23
—	—	—	—	—	—	6,10	ср. сл	8—15	10,5	6,17
—	—	—	—	5,75	о. сл	5,75	с	18—22	—21,2	5,84
102	5,71	5,69	о. с	—	—	—	—	—	24,5	5,70
100	5,61	5,60	о. о. с	5,61	о. о. с	—	—	—	90,0	5,61
—	—	—	—	5,40	о. о. сл	—	—	—	64,9	5,32
002	5,22	5,18	с	5,18	ср. сл	5,22	с	31—35	—33,6	5,22
—	—	—	—	—	—	5,00	ср. сл	36—40	36,6	5,04
—	—	—	—	4,40	о. о. сл	—	—	—	45,5	4,40
103	4,46	4,05	сл	—	—	—	—	—	4,5	4,15
—	—	—	—	—	—	4,12	о. сл	0—8	—5,8	4,15
101	4,09	4,03	сл	—	—	4,04	ср. сл	67—72	—71,0	4,09
003	3,48	3,45	сл	3,44	о. о. сл	3,45	ср. сл	31—35	—38,6	3,49
202	3,37	3,37	ср. сл	3,36	о. сл	3,35	ср	55—59	57,6	3,360
203	3,22	3,22	сл	—	—	—	—	—	37,3	3,217
201	3,185	3,19	о. сл	3,20	о. сл	3,20	сл	69—73	75,3	3,182
—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,5	3,130
104	3,118	3,11	ср	3,12	ср	3,115	о. с	0—8	—5,8	3,116
—	—	—	—	3,20	—	3,08	ср	10—15	10,5	3,083
102	3,068	3,12	сл	—	—	—	—	—	—60,6	3,068
—	—	—	—	2,92	о. о. сл	2,90	ср. сл	18—22	—21,2	2,931
204	2,855	2,83	ср	—	—	—	—	—	24,2	2,850
200	2,804	2,80	о. с	2,80	о. с	—	—	—	90,0	2,803
004	2,612	2,59	ср. сл	2,59	о. сл	2,60	ср. сл	31—33	—33,6	2,613
—	—	—	—	—	—	2,53	о. сл	36—40	36,6	2,522
—	—	—	—	—	—	2,52	о. сл	0—3	0	2,506
105	2,451	2,445	с.ср	2,45	с	2,445	с	—	—12,0	2,450
205	2,445	2,44	сл	—	—	—	—	11—15	13,4	2,444
103	2,405	2,43	сл	—	—	—	—	—	—54,7	2,420
201	2,396	2,38	о. сл	2,36	о. сл	—	—	—	—79,0	2,396
303	2,243	2,20	сл	—	—	—	—	—	57,6	2,240
304	2,202	2,21	ср	2,22	о. сл	2,20	ср	44—48	45,6	2,198
—	—	—	—	—	—	2,17	ср. сл	60—70	—69,7	2,181
005	2,089	2,08	с.ср	2,09	ср. сл	2,09	с.ср	31—35	—33,6	2,090
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—5,8	2,078
206	2,084	2,06	ср. сл	—	—	—	—	—	—	—
305	2,076	2,04	о. сл	2,04	о. о. сл	—	—	—	34,4	2,072
301	2,046	2,045	ср. сл	—	—	—	—	—	80,6	2,045
										1101

b-текстуры, наблюдалось большое число почти точечных рефлексов. Измерения показали, что все эти рефлексы совпадают с узлами двух одинаковых прямоугольных сеток с периодами 4,68·12,50 Å, повернутых на 90° относительно друг друга и ориентированных параллельно направлениям [110] кристалла подложки (рис. 1). Периодичность 12,5 Å отсутствует в решетке с малой ячейкой и соответствует направлению [001] в решетке с большой ячейкой, а период 4,68 Å совпадает с периодом вдоль оси цепи (направление [010]). При наклоне пленок вокруг оси, параллельной оси *b**, на меридиане электронограмм должны располагаться (*hol*)-рефлексы. Эти данные еще раз подтверждают необходимость использования большой ячейки для описания наблюдаемых рефлексов ПВДХ. Из срав-

нения углов наблюдения рефлексов с расчётными значениями (таблица) следует, что ось c^* не лежит строго в плоскости пленки, а наклонена к ней на угол $\sim 6^\circ$.

Так, например, направление $[101]$ образует угол $27,75^\circ$ с осью c^* , а наблюдалось при $33 \pm 2^\circ$ и т. д. (таблица). Это означает, что перпендикулярно плоскости пленки направлена ось a^* обратной текстуры, отсюда такая текстура может быть названа мозаичной a^* -текстурой (рис. 3).

Наблюдение $(o0l)$ -рефлексов при съемке без наклона вызвано несовершенством текстуры, угол разориентации которой составляет $\sim 5^\circ$.

Таким образом, и малая и большая элементарные ячейки, предложенные для ПВДХ Нарита и Окуда [2–4], оказались одновременно справедливы. Первая, однако, имеет место в случае олигомеров и теломеров ВДХ, а вторая – для более высокомолекулярных продуктов – ПВДХ и сополимеров ВДХ и ВХ.

В обоих случаях не было обнаружено систематических погасаний hol -рефлексов (таблица) и (hkl) -рефлексов. Что касается третьей

Рис. 3. Схема съемки наклонных электронограмм мозаичной a^* -текстуры ПВДХ: I – электронный луч, II – плоскость пленки

группы рефлексов, необходимых для выбора пространственной группы в моноклинной сингонии – (oko) -рефлексов, дело обстоит менее определенно.

В мозаичной b -текстуре теломера (oko) -рефлексы находятся в «мертвой» зоне и не наблюдаются. При рентгеновской съемке холоднопрессованных порошков теломера, обнаруживающих слабо выраженную аксиальную b -текстуру, был обнаружен только (020) -рефлекс. Для мозаичной a^* -текстуры полимера были найдены (oko) -рефлексы с $k=2$: $(002)-2,34 \text{ \AA}$, о.о.с.; $(004)-1,172 \text{ \AA}$, ср; $(006)-0,766 \text{ \AA}$, о.о.сл.

Однако на некоторых электронограммах можно обнаружить рефлекс (010) . Его интенсивность достигает максимальной величины (равной интенсивности рефлекса (002)) при углах наклона $20-35^\circ$. Вероятно, появление этого рефлекса вызвано вторичной дифракцией [11] на очень сильных рефлексах $(\bar{1}02)$, (202) и $(\bar{1}12)$, (212) при $18-22^\circ$ и $(\bar{2}02)$, $(\bar{2}12)$ при угле $31-35^\circ$ (рис. 3).

Таким образом, возможными пространственными группами для обеих текстур будут либо $P2_1$, либо $P2_1/m$.

Поступила в редакцию
1 II 1972

ЛИТЕРАТУРА

- R. C. Reinhardt, Industr. and Engng Chem., 35, 422, 1943.
- S. Narita, Kobunshi Kagaku, 16, 737, 1959.
- S. Narita, K. Okuda, J. Polymer Sci., 38, 270, 1959.
- K. Okuda, J. Polymer Sci., A2, 1749, 1964.
- V. M. Coiro, P. De Santis, A. M. Liquori, A. Ripamonti, Ricerca scient., A33, 1043, 1963.
- C. S. Fuller, Chem. Revs, 26, 143, 1940.
- C. W. Bunn, J. Chem. Soc., 1947, 297.
- T. Miyazawa, Y. Ideguchi, J. Polymer Sci., B3, 541, 1965.
- B. П. Лебедев, Н. А. Окладнов, М. Н. Шлыкова, Высокомолек. соед., A9, 495, 1967.
- A. Е. Кулкова, Е. Н. Зильберман, Н. М. Пинчук, Н. А. Окладнов, Высокомолек. соед., A12, 298, 1970.
- Б. К. Вайнштейн, Структурная электронография, Изд-во АН СССР, 1956; Труды института кристаллографии АН СССР, вып. 12, 1956, стр. 25.