

УДК 541.64:536.652

**ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОДИФИКАЦИЙ
НА ПРОЦЕСС ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА**

***Г. М. Бартенев, А. А. Ремизова, И. В. Кулешов,
М. А. Мартынов, Т. Н. Сарминская***

Методами рентгенографии и объемной дилатометрии исследовали процесс плавления различных кристаллических модификаций поливинилиденфторида (ПВДФ). Впервые изучен процесс плавления γ -фазы низкого давления (200 ат). Измерения проводили в интервале температур 20—250°. Обнаружено, что температура плавления ПВДФ определяется по крайней мере двумя факторами: 1) кристаллической модификацией полимера, свойства которой в свою очередь определены конформацией звеньев макромолекул и сингонией элементарной ячейки; 2) размером кристаллических областей внутри одной фазы. Скачки объема при плавлении всех фаз увеличиваются при возрастании температуры плавления. Температурный интервал плавления ПВДФ зависит не только от упорядоченности системы, но также от типа конформации звеньев макромолекул и сингонии элементарной ячейки. Предложено объяснение установленных закономерностей.

Известно, что надмолекулярная структура частично кристаллического неориентированного полимера может быть охарактеризована: степенью кристалличности, содержанием различных кристаллических модификаций, размером и типом элементарной кристаллической ячейки, размером кристаллитов, типом и размером сферолитов и др. Влиянию подобных структурных факторов на физические свойства полимеров посвящено большое число работ. Однако изучению влияния кристаллических модификаций (фаз) до сих пор не удалено должного внимания, хотя явление полиморфизма обнаруживается для многих кристаллических полимеров [1].

Нами исследован кристаллический поливинилиденфторид (ПВДФ), особенностью которого является полиморфизм, связанный с различными конформациями звеньев макромолекул [2—8].

В работах, посвященных изучению явления полиморфизма, в основном устанавливается факт существования, условия получения и структура данной фазы. В некоторых работах определяется температура плавления [9—17]. Каждая кристаллическая модификация полимера должна иметь свою достаточно определенную температуру плавления, обусловленную как энергией внутrikристаллических связей, так и поверхностной энергии кристаллита. Однако различные авторы [7, 16, 17] дают различные температуры плавления для одной и той же фазы ПВДФ.

Отсюда вытекает необходимость уточнения температур плавления и выяснение причин расхождения результатов различных авторов. Так как в настоящее время слабо изучена взаимосвязь между характеристиками полиморфной фазы, ее долей по отношению к другим фазам, размером областей, составляющих кристаллическую часть, с одной стороны, и процессом плавления — с другой, то цель данной работы — установление влияния фазового состава, степени кристалличности, размера кристаллитов на процесс плавления на примере ПВДФ.

Исследования проводили методами рентгенографии и объемной дилатометрии в интервале температур 20—250°.

Объектом исследования служил кристаллический ПВДФ. Для исследования было приготовлено 6 образцов, которые отличались друг от друга кристаллической модификацией, степенью кристалличности и средним линейным размером кристаллитов. Различие модификаций состоит в конформации звеньев макромолекул и сингонии элементарной ячейки.

Образцы 1 и 2 готовили прессованием из расплава при 200° и небольшом давлении ($5 \text{ кг}/\text{см}^2$), которое обеспечивало растекание полимера по подложке. Затем охлаждали расплав до 20° . Такой режим прессования позволил получить образцы α -фазы со степенью кристалличности 45 и 51% и размером кристаллитов 135 \AA .

Образец 3 получали прессованием порошка ПВДФ при 25° и давлении 5000 ат. После снятия дифрактограммы было установлено, что образец имеет β -фазу со степенью кристалличности 22% и средним размером кристаллитов 60 \AA .

Характеристики структуры и процесса плавления ПВДФ

Образец, №	Фаза	Пространственная группа	Степень кристалличности, %	Размер кристаллитов, Å	Плотность при 25° , $\text{г}/\text{см}^3$	Плотность кристаллитов, $\text{г}/\text{см}^3$	Коэффициент плотной упаковки	$T_{\text{пл.}}$, $^\circ\text{C}$	$\Delta T_{\text{пл.}}$, $^\circ\text{C}$	$\Delta V_{\text{пл.}}$, $\text{см}^3/\text{г}$
1	α	P_1, P_{21}	45	135	1,772	1,890	0,793	174	60	0,071
2	α	P_1, P_{21}	51	135	1,784	1,890	0,793	174	59	0,074
3	β	$C_m, 2_m$	22	60	1,731	1,925	0,808	178	43	0,076
4	γ	P_2, P_{21}	27	100	1,751	1,92	0,806	179	60	0,081
5	γ	P_2, P_{21}	32	100	1,760	1,92	0,806	179	58	0,085
6	γ	P_2, P_{21}	25	170	1,743	1,92	0,806	182	61	0,083

Образцы 4–6 прессовали под давлением $200 \text{ кг}/\text{см}^2$ из расплава при 180° , что позволило получить γ -модификацию. Изменяя скорость охлаждения расплава получили образцы 4 и 5 со степенью кристалличности 27 и 32% и размером кристаллитов 100 \AA . Образец 4 подвергали отжигу в течение 12 час. при 170° . Медленным охлаждением отожженного образца 4 получали образец 6, который по виду дифрактограммы был идентифицирован как γ -фаза ПВДФ со степенью кристалличности 25% и размером кристаллитов 170 \AA . Так как точность определения степени кристалличности составляла 2 абс.%, то это позволяло сделать вывод, что образцы 4 и 6 имели примерно одинаковую степень кристалличности, тогда как размер кристаллитов отличался почти вдвое. Структурные характеристики полученных образцов приведены в таблице.

В работах [18, 19], посвященных изучению различных кристаллических модификаций ПВДФ и влиянию высокого давления на получение и свойства этих фаз, обнаружено также три модификации. Однако γ -фаза, полученная в данных работах, отлична от γ -модификации, полученной нами при низком давлении. Как следует из работы [20], на рентгенограмме ПВДФ в γ -модификации, полученной при высоком давлении отсутствуют некоторые рефлексы, которые имеются на рентгенограмме γ -фазы низкого давления.

Рентгеновские исследования проводили на установке УРС-50ИМ на медном излучении, фильтрованном никелем. Рентгеновскую степень кристалличности и размер кристаллитов определяли по методу [1]. Идентификацию фаз проводили на основании кривых, приведенных в работе [15]. На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов 1, 3 и 5 различных кристаллических модификаций ПВДФ.

Для дилатометрических исследований использовали индикаторный объемный дилатометр, описанный в работе [21]. Изменение температуры проводили скачкообразно с последующим терmostатированием в течение времени, необходимого для установления квазиравновесного состояния. Изменение температуры в области плавления производили через 1° . Колебания температуры в термоблоке составляли $0,1^\circ$; ошибка в определении объема $(1-5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$.

Для всех исследованных образцов снимали дилатометрические кривые в интервале температур $20-250^\circ$. По кривым плавления α -, β - и γ -модификаций (рис. 2) определяли температуры плавления, температурные интервалы плавления и скачки объема при плавлении. Полученные результаты приведены в таблице.

Из анализа экспериментальных данных видно, что зависимости температур плавления, интервалов плавления и скачков удельного объема при плавлении от степени кристалличности и среднего размера кристаллитов для разных фаз не представляют собой каких-либо определенных закономерностей (рис. 3). Вместе с тем такие закономерности обнаруживаются внутри одной фазы. Так, из рис. 3, а следует, что температура плавления

γ -фазы ПВДФ при одной и той же степени кристалличности зависит от среднего размера кристаллитов. Как видно из таблицы, изменение степени кристалличности как для γ -фазы, так и для α -фазы при одном и том же среднем размере кристаллитов не приводит к изменению температуры плавления.

Степень кристалличности, как следует из рис. 3, б, в, оказывает влияние на интервал плавления и скачок объема в области плавления внутри одной фазы: с увеличением степени кристалличности интервал плавления уменьшается, а скачок объема увеличивается.

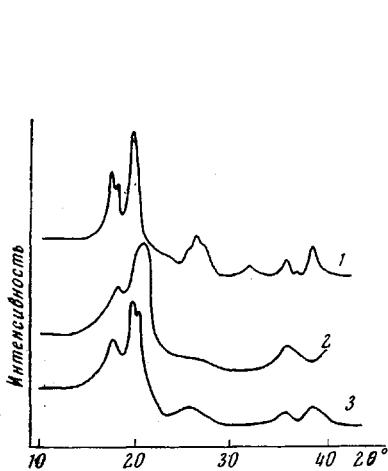


Рис. 1

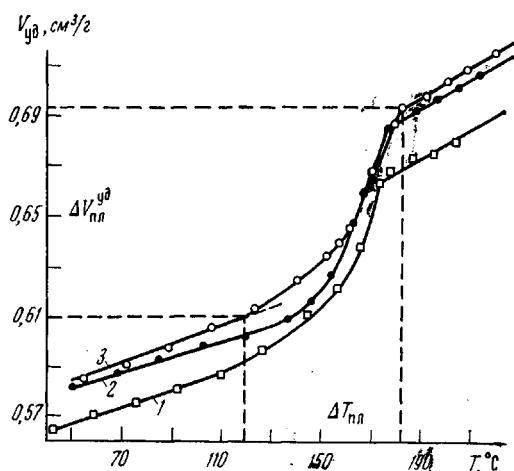


Рис. 2

Рис. 1. Дифрактограммы образцов ПВДФ различных модификаций:
1 — α -фаза, степень кристалличности 45%, размер кристаллитов 135 Å, 2 — β -фаза, 22%, 60 Å; 3 — γ -фаза, 27%, 100 Å

Рис. 2. Дилатометрические кривые образцов α - (1), β - (2) и γ -модификаций ПВДФ (3):
 $\Delta V_{\text{пл}}^{\gamma\delta}$ — скачок объема в области плавления, $T_{\text{пл}}$ — температура плавления образца,
 $\Delta T_{\text{пл}}$ — температурный интервал плавления

Отсюда можно сделать вывод о том, что, как и в случаях, установленных нами ранее [22], в пределах одной фазы температура плавления не зависит от степени кристалличности, а определяется размером кристаллитов, тогда как интервал плавления и скачок объема зависят от степени кристалличности образца. Однако установленные закономерности не имеют места при переходе от одних кристаллических модификаций к другим. Из наших данных следует, что более высокая температура плавления β -фазы по сравнению с α -фазой не может быть объяснена увеличением среднего размера кристаллитов, так как β -фаза имеет меньший размер кристаллитов, чем α -фаза.

В качестве одной из причин, объясняющих различие температур плавления фаз одинаковой степени упорядоченности (одинаковая степень кристалличности и средний линейный размер кристаллитов), можно выдвинуть энергетическую неравноценность конформаций, образующих различные фазы.

В ПВДФ может образовываться набор конформаций типа I—III (рис. 4). Расчет кристаллической структуры α -фазы ПВДФ, проведенный в работе [23], показал, что звенья макромолекулы α -фазы имеют несколько смещенную от плоскости *цис-транс*-конформацию. При этом установлено, что равновероятны как моноклинная сингония элементарной ячейки, так и триклиническая. В случае моноклинной элементарной ячейки оси соседних цепей антипараллельны и цепи смещены друг относительно друга на 0,5 C . В случае триклинической упаковки соседние цепи параллельны и смещены друг относительно друга на 0,18 C .

На рис. 4, а, б представлены конформации звеньев макромолекул и проекции элементарных ячеек α - и β -фаз ПВДФ вдоль направления цепей. Видно, что расположение и конформация макромолекул в элементарной ячейке, а также размеры ячейки существенно различаются между собой.

Различие конформаций α - и β -фаз влияет на силы внутри- и межмолекулярного взаимодействия, что сказывается на величине энергии взаимодействия данных кристаллитов и в свою очередь обуславливает температуру плавления этих фаз.

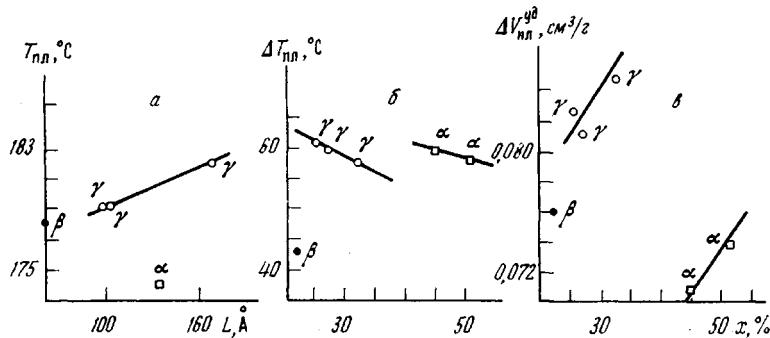


Рис. 3. Зависимость температуры плавления от размера кристаллитов (а), температурного интервала плавления (б) и скачка объема в области плавления от степени кристалличности для различных фаз ПВДФ (в)

Из уравнения Тейлора [24] следует, что самому глубокому минимуму энергии взаимодействия соответствует транс-конформация ($\phi=0$). Так как β -фаза ПВДФ состоит из молекул транс-транс-конформации типа плоский зигзаг, а α -фаза построена молекулами цис-транс-конформации ($\phi=180^\circ$), то это позволяет заключить, что минимумом энергии взаимодействия обладает β -фаза. Отсюда следует, что β -фаза является более устойчивой по сравнению с α -формой, т. е. она должна иметь более высокую температуру плавления, что и наблюдается на опыте.

Кроме указанной причины, на повышение температуры плавления β -фазы по сравнению с α -формой может влиять величина коэффициента плотной упаковки макромолекул в кристаллитах различных фаз, так как известно, что коэффициент плотной упаковки также свидетельствует о величине сил межмолекулярного взаимодействия в полимере. Пользуясь кристаллографическими значениями плотностей [25], рассчитанных по данным рентгеноструктурного анализа, исходя из объема элементарной ячейки и массы входящих в нее атомов, мы рассчитали по формуле, предложенной в работе [26], коэффициенты плотной упаковки для аморфной части поливинилиденфторида и различных кристаллических модификаций его, в предположении, что полимер имеет 100%-ную степень кристалличности (таблица). Коэффициент плотной упаковки макромолекул в аморфной части ПВДФ равен 0,703. Оказалось, что коэффициент плотной упаковки макромолекул в кристаллитах α -фазы меньше, чем β -фазы. Это означает, что в α -фазе по сравнению с β -формой более слабое межмолекулярное взаимодействие, обуславливающее более низкую температуру плавления α -фазы.

О более слабом межмолекулярном взаимодействии в кристаллитах α -формы по сравнению с β -кристаллитами также можно сделать вывод на основе рассмотрения расположения макромолекул и их количества в элементарной ячейке α - и β -форм (рис. 4, а, б).

Из вышесказанного следует, что α -форма имеет энергетически менее выгодную конформацию макромолекул и более слабое межмолекулярное

взаимодействие, что обуславливает более низкую температуру плавления α -фазы.

Как показано в работе [25], близость дифракционных картин (рис. 1), размеров и типов элементарных ячеек (рис. 4, б, в), плотностей β - и γ -фаз позволяет предположить, что переход от β -фазы к γ -модификации не вносит существенного изменения в расположение макромолекул в элементарной ячейке и их конформацию. Из рис. 4, б, в видно, что размеры элементарной ячейки β -фазы по сравнению с ячейкой γ -фазы несколько больше

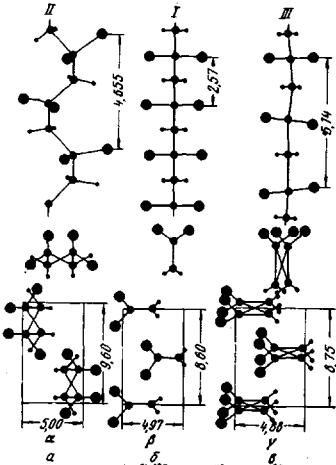


Рис. 4

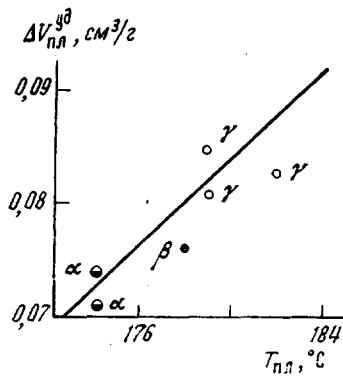


Рис. 5

Рис. 4. Конформация звеньев макромолекул и проекции элементарных ячеек α - (а), β - (б) и γ -модификаций ПВДФ (в). Расстояния, обозначенные на рисунках, соответствуют параметрам a , b , c элементарной ячейки

Рис. 5. Зависимость скачка объема в области плавления от температуры плавления для различных кристаллических модификаций ПВДФ

в направлении оси a и меньше в направлении оси b , что позволяет предположить аналогичное расположение цепей в элементарных ячейках β - и γ -фаз при сохранении плотности упаковки макромолекул. Такое увеличение поперечного размера молекул в одном направлении и уменьшение в другом приводит к отклонению *транс*-конформации γ -фазы от плоского зигзага.

Таким образом, отличие состоит лишь в том, что конформация звеньев макромолекулы β -фазы представляет собой плоский зигзаг, в то время как звенья макромолекулы γ -фазы имеют спиралевидную форму (рис. 4, б, в). Отсюда следует, что у β - и γ -форм параметры элементарной ячейки, плотности и коэффициенты плотной упаковки близки. Близость форм и размеров характеристик кристаллической части β - и γ -фаз обуславливает близость энергий внутри- и межмолекулярного взаимодействия макромолекул в кристаллите, что, в свою очередь, позволяет ожидать малого различия в температурах плавления этих фаз.

Эти рассуждения подтверждаются расчетом, проведенным в работах [5, 27]. При вычислении конформационной энергии ПВДФ было установлено, что имеются три неэквивалентных по симметрии минимума. Первый соответствует плоскому зигзагу, второй — спирали с $K=3$, третий — спирали с $K=2,15$ (K — число мономерных единиц в периоде). Минимумы, соответствующие плоскому зигзагу и спирали с 3_1 , являются наиболее глубокими и характеризуются примерно одинаковой энтропией. Минимум с $K=2,15$ уступает первым двум по величине энергии больше, чем на 0,5 ккал/моль, и значительно уступает им по значению энтропии.

Можно считать, что конформации макромолекул β - и α -фаз соответствуют минимумы энергии взаимодействия первого и второго случаев, α — третьему случаю. Близкие значения минимумов конформационной энер-

гии β - и γ -фаз и обуславливают близкие значения температур плавления. Последнее наблюдается экспериментально.

Таким образом, температура плавления ПВДФ определяется по крайней мере двумя факторами: 1) кристаллической модификацией полимера, свойства которой, в свою очередь, обусловлены конформацией звеньев макромолекул и сингонией элементарной ячейки и 2) размерами кристаллических областей внутри одной фазы.

Как видно из рис. 5, скачки объема при плавлении всех фаз увеличиваются при возрастании температуры плавления. Одной из причин увеличения скачка объема при плавлении может служить повышение температуры плавления, приводящее к увеличению равновесного объема аморфной фазы, обусловленное структурой полимера.

Как и в ранее наблюдавшихся случаях [22], сужение температурного интервала плавления с повышением степени кристалличности наблюдается внутри одной любой фазы (α -, β - или γ -) ПВДФ. Интересно отметить, что несмотря на структурную разупорядоченность β -фазы по сравнению с α -фазой, она имеет более узкий интервал плавления. Такое значение температурного интервала плавления β -формы может быть объяснено (как и зависимость температуры плавления) энергетической выгодностью транс-конформации звеньев макромолекул β -фазы. Отсюда следует, что температурный интервал плавления поливинилиденфторида зависит не только от упорядоченности системы, но также и от типа конформации звеньев макромолекул и сингонии элементарной ячейки.

Институт физической химии АН СССР
Московский государственный
педагогический институт им. В. И. Ленина
Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
8 VIII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Мартынов, К. А. Вылегжанина, Рентгенография полимеров, «Химия», 1972.
2. Е. Л. Гальперин, Ю. В. Строгалин, М. П. Мленик, Высокомолек. соед., 7, 933, 1965.
3. Н. И. Макаревич, Ж. прикл. спектроскопии, 2, 341, 1965.
4. Н. И. Макаревич, В. И. Никитин, Высокомолек. соед., 7, 1673, 1965.
5. G. Cortili, G. Zerbi, Spectrochim. acta, A23, 285, 1967.
6. S. B. Lando, H. G. Olf, A. Peterlin, J. Polymer Sci., 4, A-1, 941, 1966.
7. Е. Л. Гальперин, Б. П. Космынин, Высокомолек. соед., A11, 1432, 1969.
8. Е. Л. Гальперин, Б. П. Космынин, Л. А. Асланян, М. П. Мленик, В. К. Смирнов, Высокомолек. соед., A12, 1654, 1970.
9. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Высокомолек. соед., A11, 237, 1969.
10. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, С. С. Крафчик, В. П. Привалко, Высокомолек. соед., A15, 1297, 1973.
11. Б. Я. Тейтельбаум, Н. А. Паликов, Л. И. Маклаков, Н. П. Аношина, И. О. Муртазина, В. И. Коваленко, Высокомолек. соед., A9, 1672, 1967.
12. В. А. Кузьмина, Ю. В. Пасечник, Ю. Ю. Керча, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1971, вып. 8, стр. 108.
13. В. Е. Вишневский, М. В. Цербенко, М. Ю. Кучинка, А. В. Юдин, Сб. Гетерогенные полимерные материалы, «Наукова думка», 1973.
14. Л. И. Маклаков, В. И. Коваленко, А. Г. Синайский, Докл. АН СССР, 178, 614, 1968.
15. Е. Л. Гальперин, Б. П. Космынин, В. К. Смирнов, Высокомолек. соед., A12, 1880, 1970.
16. W. W. Doll, J. B. Lando, J. Macromolec. Sci., B4, 889, 1970.
17. C. M. Берлянт, А. А. Гавловский, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., B13, 37, 1971.
18. W. W. Doll, J. B. Lando, J. Macromolec. Sci., B2, 219, 1968.
19. Nasegawa Ryozo, Kobayashi Masamichi, Tadokoro Hiroyuki, Polymer J., 3, 591, 1972.
20. Е. Л. Гальперин, Б. П. Космынин, Р. А. Бычков, Высокомолек. соед. B12, 555, 1970.
21. Г. М. Бартенев, А. А. Ремизова, Труды первого Всесоюзного симпозиума по дилатометрии, Ленинград, 1966, стр. 129.
22. Г. М. Бартенев, А. А. Ремизова, И. В. Кулешов, М. А. Мартынов, Высокомолек. соед., A15, 2480, 1973.
23. W. W. Doll, J. B. Lando, J. Macromolec. Sci., B4, 309, 1970.
24. W. J. Taylor, J. Chem. Phys., 16, 257, 1948.
25. Б. П. Космынин, Диссертация, 1972.
26. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., A12, 494, 1970.
27. М. М. Вороновицкий, В. Г. Дащевский, И. О. Умарова, Е. Г. Шаргунов, Высокомолек. соед., A15, 753, 1973.