

ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

A. A. Ремизова, И. В. Кулешов, М. А. Мартынов

В работе исследовали α -, β -, γ -модификации поливинилиденфторида (ПВФ_2). Идентификацию фаз, определение степени кристалличности (СК) и размера кристаллитов (РК) проводили рентгеновским методом. Для изучения процесса стеклования использовали объемную дилатометрию (ДИЛ) и радиотермолюминесценцию (РТЛ). Точность измерения температуры стеклования методом объемной дилатометрии $\pm 3^\circ$, а методом РТЛ $\pm 2^\circ$. Характеристики структуры и процесса стеклования ПВФ_2 приведены ниже.

Фаза	α	α	β	γ	γ	γ
СК, %	45	51	22	25	27	32
РК, Å	135	135	60	170	100	100
$T_c^{\text{ДИЛ}}$, °C	-35	-32	-25	-41	-43	-43
$T_c^{\text{РТЛ}}$, °C	-33	-31	-25	-39	-41	-41
ρ , $\text{г}/\text{см}^3$	1,772	1,784	1,731	1,743	1,751	1,760

Обнаружено, что каждая модификация ПВФ_2 имеет свою температуру стеклования. T_c , определенные двумя методами, хорошо согласуются. В предшествующих работах обращалось внимание на то, что при переходе одной кристаллической модификации полимера к другой меняется температура плавления. Как следует из наших данных, различным модификациям кристаллического полимера свойственны и различные T_c , что свидетельствует о различной структуре аморфной части. Ранее нами [1] и другими исследователями [2] было установлено, что T_c зависит от СК и размера кристаллитов: с увеличением степени кристалличности и РК температура стеклования возрастает. Однако, как показано выше, такой зависимости для различных форм ПВФ_2 нет. Так, температура стеклования β -формы, выше, чем α -формы, тогда как СК и РК β -формы вдвое меньше по сравнению с α -модификацией. Следовательно, различие T_c разных модификаций ПВФ_2 не может быть объяснено этими факторами. Известно, [3], что звенья макромолекул в различных модификациях ПВФ_2 обладают различной конформацией; α -модификация имеет конформацию *цис*-спиралли, β -модификация — *транс*-типа плоский зигзаг, γ -модификация — *транс*-спиралли. Отличие T_c можно объяснить различной конформацией звеньев макромолекул.

С учетом конформации α - и β -форм можно определить, согласно уравнению Тейлора, что энергия взаимодействия будет выше в β -, чем в α -модификации. Отсюда следует, что сегментальное движение в некристаллической части α -формы сможет реализоваться при более низких температурах, чем в β -форме, что и наблюдается экспериментально. В свою очередь спиралевидная форма макромолекул γ -формы приводит к тому, что коэффициент упаковки макромолекул в некристаллической части этой формы меньше, чем β -формы, степени кристалличности которых близки. Это приводит к возможности сегментального движения в некристаллической части γ -формы при более низких температурах, чем в β -модификации.

Московский государственный педагогический
инstitut им. В. И. Ленина
Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
10 II 1975

ЛИТЕРАТУРА

- Г. М. Бартенев, А. А. Ремизова, И. В. Кулешов, М. А. Мартынов, Высокомолек. соед., А15, 2480, 1973.
- И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973.
- В. П. Космынин, Диссертация, 1972.