

УДК 541.64 : 539(199+3)

**ВЛИЯНИЕ КОНФИГУРАЦИИ ЗВЕНЬЕВ МАКРОМОЛЕКУЛ  
НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ  
ПРОЦЕССЫ В ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДЕ**

*Кулешов И. В., Ремизова А. А., Седельников Т. Х.*

Проведено исследование влияния структуры поливинилиденфторида модификации I, II и III на  $\alpha$ - и  $\gamma$ -релаксационные переходы. Характеристики структуры и процессов релаксации оценивались методами рентгеноструктурного анализа и радиотермolumинесценции. Установлено, что в области  $\gamma$ -релаксации наблюдается два максимума — при  $-148$  и  $-132^\circ$ , которые мы отнесли к процессам  $\gamma_a$ - и  $\gamma_c$ -релаксации. Температура максимумов  $\gamma_a$ - и  $\gamma_c$ -релаксации не зависит ни от степени кристалличности, ни от размера кристаллитов, ни от конфигурации звеньев макромолекул в кристаллической и некристаллической частях полимера. Также установлено, что температурное положение максимума процесса  $\alpha$ -релаксации поливинилиденфторида определяется, с одной стороны, конфигурацией звеньев макромолекул, образующих межламельярные и межкристаллитные прослойки, с другой — величиной кристаллитов, образующих ламели и определяющих их толщину.

Исследованию релаксационных свойств поливинилиденфторида (ПВДФ) в последнее время уделяется большое внимание. Определенные различными исследователями температуры релаксационных переходов в ПВДФ сведены в табл. 1.

В работах [1—5] описывается большое количество переходов, установленных различными экспериментальными методами, выясняется природа некоторых из них, но не изучается влияние структурных факторов на характер этих переходов.

Методами дилатометрии и радиотермolumинесценции мы наблюдали релаксационные переходы [6] при температурах  $-148^\circ$  ( $\gamma$ -переход),  $-25$ — $-43^\circ$  ( $\beta$ -переход) и  $35$ — $53^\circ$  ( $\alpha$ -переход). Установлено, что конфигурация звеньев макромолекул в некристаллической части модификаций ПВДФ определяет температуру стеклования данной модификации ПВДФ.

Цель данной работы состояла в анализе влияния конфигурации звеньев макромолекул, степени кристалличности и размера кристаллитов на  $\gamma$ - и  $\alpha$ -релаксационные переходы в ПВДФ.

Объектом исследования служил кристаллический ПВДФ. Методики приготовления образцов ПВДФ подробно изложены в работе [6]. Образцы отличались по конфигурации звеньев макромолекул, степени кристалличности и размеру кристаллитов.

Исследования проводили методами рентгеноструктурного анализа, описанными в [6], на дифрактометре УРС-50ИМ. Характеристики структуры образцов ПВДФ сведены в табл. 2. Релаксационные характеристики изучали методом радиотермolumинесценции (РТЛ) с помощью методик, изложенных в [6], на термолюминографе ТЛГ-68 (ИХФ АН СССР).

Кривые РТЛ (зависимости интенсивности высыпчивания от температуры) для двух модификаций ПВДФ представлены на рис. 1. Из рисунка видно, что для ПВДФ характерны три области релаксации:  $\gamma$ ,  $\beta$  и  $\alpha$ . Процесс  $\gamma$ -релаксации сложный, имеет два максимума для всех модификаций ПВДФ при одних и тех же температурах:  $T_{\gamma_1} = -132^\circ$  и  $T_{\gamma_2} = -148^\circ$ . Процесс  $\beta$ -релаксации (стеклование) происходит при различных для разных

модификаций температурах: для модификации I при  $-25^\circ$ , для модификации II при  $-33^\circ$  и для модификации III при  $-41^\circ$ . Процесс  $\alpha$ -релаксации для различных модификаций ПВДФ происходит также при различных температурах. Как видно из приведенных в табл. 2 данных, температура максимумов  $\alpha$ -релаксации определяется модификацией кристаллической структуры ПВДФ.

Следует отметить, что температурное положение максимумов пиков  $\gamma$ -релаксации ПВДФ не зависит ни от конфигурации звеньев макромолекул, ни от степени кристалличности, ни от размера кристаллитов (рис. 2). Процесс  $\gamma$ -релаксации в кристаллических полимерах обычно рассматривают как процесс переориентации концов цепей в кристаллитах и их дефектах, так называемая  $\gamma_c$ -релаксация, и подвижностью нескольких алифатических атомов углерода в аморфных областях —  $\gamma_a$ -релаксация.

Таблица 1

Переходы в ПВДФ

температуры области переходов ( $^{\circ}\text{C}$ ) и их интерпретация			Методы исследования
ниже $-60$	$-60 - 20$	выше $20$	
—	$-30 - T_c$	50–75	Измерения комплексного модуля сдвига [1]
—	$-52 - T_c$	—	Дилатометрия [2]
—	$-27 - T_c$	—	Диэлектрические измерения ( $1 \text{ кГц}$ ) [2]
$-69 - \gamma_a^*$ * $-143 - \gamma_c$ ; $-91 - \gamma_c$	$-40 - T_c$ ; $-26$ ; $-10$ $-56 - T_c$ ; $-32$ ; 16 – полиморфный переход	$43 - \alpha_c^*$ ; $49$ ; $102 - \alpha_c$ $43 - \alpha_c$ ; $55$ ; $106 - \alpha_c$ ; $160$ и 176 – плавление	Температурная зависимость скорости звука [3] Обратный крутильный маятник ( $1 \text{ кГц}$ ) [4]
$-83 - -53 - \gamma_c$	$-43 - -33 - T_c$	7–107– $\alpha$	Свободные крутильные колебания, резонансные изгибные колебания, термостимулированная деполяризация [5]

\* Классификация переходов дана по Гофману, Вильямсу, Пассаглии [3].  $T_c$  — температура стеклования.

Заметим, что для модификации II (рис. 1, кривая 1) оба максимума РТЛ лучше разрешены, чем для модификации I (кривая 2). Это можно связать с тем, что образец ПВДФ модификации II имеет более высокую степень кристалличности (51%), чем в модификациях I и III. Вследствие этого некристаллическая часть такого образца вырождена в граничный с кристаллитами слой (отсутствует собственно аморфная часть) [7]. В этом представлении некристаллическая часть модификации II более однородна, чем в модификациях I или III, что приводит к сужению спектра времен релаксации  $\gamma_a$ -процесса, способствуя, в свою очередь, более резкому расщеплению релаксационного процесса ПВДФ на  $\gamma_a$ - и  $\gamma_c$ -процессы. С другой стороны, более развитая кристаллическая часть модификации II по сравнению с I или III (высокая степень кристалличности и больший размер кристаллитов) приводит к более узкому пику процесса  $\gamma_c$ -релаксации ПВДФ. Все это объясняет более резкое расщепление максимума  $\gamma$ -релаксационного процесса и подтверждает, что  $\gamma$ -релаксационный процесс связан с размораживанием молекулярной подвижности как в кристаллических, так и в аморфных областях.

Таким образом, переход при  $-148^\circ$  можно отнести к процессу  $\gamma_a$ -релаксации, а при  $-132^\circ$  к  $\gamma_c$ -релаксации. Так как температура максимума  $\gamma_a$ -релаксации не зависит ни от размера кристаллитов, ни от степени кристалличности и не определяется конфигурацией звеньев макромолекул, то

можно сделать вывод, что в данном случае молекулярное движение имеет характер локальных колебаний. Отсюда также следует, что области некристаллической части ПВДФ, где происходят колебания, вносящие основной вклад в  $\gamma_c$ -релаксацию, должны быть изотропны.

По расщеплению температуры стеклования ПВДФ, обнаруженному методом ЯМР, нами высказано предположение [7] о наличии двух типов структур в некристаллической части, отличающихся конфигурацией звеньев макромолекул. Однако температура  $\gamma_c$ -перехода ПВДФ постоянна и не зависит от того, происходят ли колебания концевых участков макромолекул в слоях некристаллической части, граничащих с кристаллитами, или в собственно аморфной части, так как эти концевые участки, очевидно, включают не более трех атомов углерода и не чувствуют различия в конфигурации макромолекул, образующих данные аморфной части.

Таблица 2  
Структурные и релаксационные свойства ПВДФ

Модификация	Конфигурация	Степень кристалличности, %	Размер кристаллитов, Å	$T_\alpha$ , С	$T_{\gamma_1}$ , С	$T_{\gamma_2}$ , С
II	Цис-спираль	45	135	36	-132	-148
"	"	51	135	36	-132	-148
I	Транс-плоский зигзаг	22	60	50	-132	-148
III	Транс-спираль	27	100	60	-132	-148
"	"	32	100	60	-132	-148
"	"	25	170	60	-132	-148

Особенно наглядно проявляются такие представления при анализе ранее неизвестного релаксационного перехода в ПВДФ при  $-132^\circ$ , который мы относим к процессу релаксации в кристаллических областях. Структура кристаллитов разных модификаций ПВДФ (рис. 3), согласно рентгеновским данным, отличается по конфигурации звеньев макромолекул. Однако это различие, как мы видели из рис. 2, не оказывается на характеристиках процесса  $\gamma_c$ -релаксации. Следовательно, в процессе  $\gamma_c$ -релаксации ПВДФ, как и в процессе  $\gamma_a$ -релаксации, участвует не более трех атомов углерода, так как, согласно структуре макромолекул, пять и более атомов углерода определяют конфигурацию звена, и возможность молекулярного движения такой системы будет энергетически определяться конфигурационной структурой звеньев макромолекул.

Таким образом, оба максимума, наблюдаемые нами в области  $\gamma_c$ -релаксации ПВДФ, связаны с колебаниями не более трех алифатических атомов углерода, которые происходят в различных частях полимера: кристаллической и некристаллической.

Обнаруженная нами температура  $\gamma_a$ -перехода соответствует определенной для ПВДФ в работе [4]. Авторы этой работы считают, что процесс  $\gamma_a$ -релаксации при  $-143^\circ$  связан с «размораживанием» локальных видов молекулярного движения, происходящих в аморфных областях ПВДФ. Энергия активации этого перехода 6,0 ккал/моль. К процессу  $\gamma$ -релаксации ПВДФ в работе [4] также отнесен переход при  $-91^\circ$  с энергией активации 9 ккал/моль. Его рассматривают как движение четырех и более алифатических атомов углерода с конфигурацией коленчатого вала.

Влияние структурных факторов на процесс  $\alpha$ -релаксации ПВДФ рассмотрим на примере температур максимумов  $\alpha$ -релаксации для II и III модификаций ПВДФ, ламели которых образованы кристаллитами, имеющими размеры одного порядка. Процесс  $\alpha$ -релаксации в ПВДФ модификации II начинается при более низких температурах, чем в модификации III (температура переходов 36 и  $60^\circ$  соответственно).

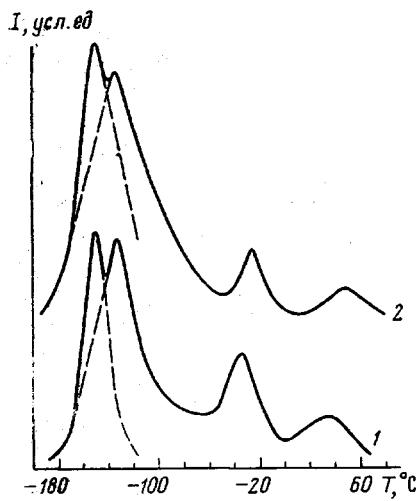


Рис. 1

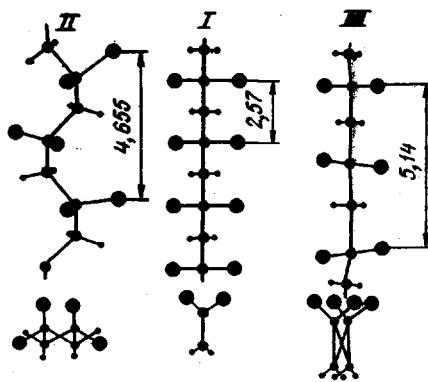


Рис. 3

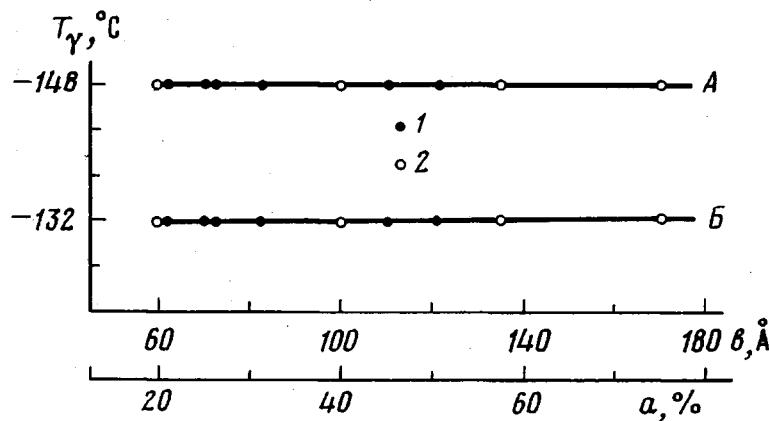


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость интенсивности РТЛ от температуры для ПВДФ модификаций I (1) и II (2)

Рис. 2. Зависимость температуры процессов  $\gamma_a'$  (A) и  $\gamma_c'$ -релаксации (Б) ПВДФ от степени кристалличности  $a$  (1) и размера кристаллитов  $v$  (2)

Рис. 3. Конфигурация звеньев макромолекул ПВДФ модификаций I, II, III (4,655; 2,57; 5,14 – величина периода вдоль оси  $c$ )

На основании данных по изучению зависимости интенсивности  $\alpha$ -пика от степени хлорирования полиэтилена явление  $\alpha$ -релаксации отнесено к процессу молекулярной подвижности в кристаллических областях [8]. Этот пик не наблюдается при степени хлорирования, при которой исчезают рентгеновские дифракционные максимумы [8], т. е. в аморфном ПЭ. Согласно результатам работы [9], процесс  $\alpha$ -релаксации в ПЭ интерпретируют как сдвиг, происходящий по границам ламелей. При этом ламели изгибаются под действием приложенного напряжения подобно упругим стержням, помещенным в вязкую жидкость.

Для объяснения различия в температурном положении пика  $\alpha$ -релаксации модификации II и III ПВДФ примем модель, в которой ламель состоит из кристаллитов наподобие «кирпичиков», причем молекулы, образующие кристаллиты разных модификаций, имеют различные конформации звена (рис. 3). Межкристаллитные расстояния, а также межла-

мелярные слои образованы проходными и свободными молекулами. В этих слоях отсутствует дальний порядок, нет кристаллической ячейки, но, как мы указывали в [6], может сохраняться конфигурация звеньев макромолекул в слоях некристаллической части, граничащей с кристаллитами ПВДФ. Так, для модификации I ПВДФ сохраняется конфигурация типа плоского зигзага, для модификации II — *цис*-спирали, для модификации III — *транс*-спирали.

Поскольку смещение ламелей происходит путем деформации межламелярного слоя, то очевидно, что процесс  $\alpha$ -релаксации будет зависеть от его структуры, определяющей энергию внутри- и межмолекулярного взаимодействия. Следует заметить, что для гибких молекул, какими являются молекулы ПВДФ, основным вкладом в энергию взаимодействия является вклад внутримолекулярного взаимодействия. Прослойка между ламелями и кристаллитами ПВДФ модификации II образована молекулами с более низкой внутримолекулярной энергией, чем с модификацией III, поскольку II состоит из молекул конфигурации *цис*-типа, а III — *транс*-типа.

Поэтому движение ламелей ПВДФ, связанное с деформацией межламелярных и межкристаллитных слоев в модификации II с более низкой энергией взаимодействия, облегчается по сравнению с модификацией III, что, в свою очередь, приводит к более низкой температуре максимума  $\alpha$ -релаксации ПВДФ модификации II. Аналогично объясняется различие в температурах максимумов  $\alpha$ -релаксации в ПВДФ модификаций II и I.

При сравнении температурного положения максимумов  $\alpha$ -релаксации ПВДФ модификаций I и III, имеющих сходную конфигурацию звена (*транс*-типа), следует учесть влияние величины кристаллита [10]. Так как ламели ПВДФ модификации I построены из кристаллитов, которые примерно в 3 раза тоньше кристаллитов модификации III, то деформация тонкой ламели, возможно, будет происходить гораздо легче толстой. Все это приводит к тому, что температура максимума, характеризующего процесс  $\alpha$ -релаксации ПВДФ в модификации I, будет ниже, чем в модификации III.

Таким образом, температурное положение максимума процесса  $\alpha$ -релаксации ПВДФ определяется, с одной стороны, конфигурацией звеньев макромолекул, образующих межламелярные и межкристаллитные слои, а с другой — величиной кристаллитов, образующих ламели и определяющих их толщину.

Московский институт управления  
им. Серго Орджоникидзе  
Московский государственный  
педагогический институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
2 XI 1977

#### Литература

1. J. E. Eldridge, J. Appl. Polymer Sci., 11, 1199, 1967.
2. H. Sasabe, Sh. Saito, M. Asahina, H. Kamutani, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1405, 1965.
3. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973, стр. 173.
4. О. В. Старцев, И. И. Перепечко, Т. П. Малышева, Высокомолек. соед., Б18, 381, 1976.
5. A. Callens, R. De Barist, L. Eversels, Nuovo cim., B33, 434, 1976.
6. Г. М. Бартенев, А. А. Ремизова, И. В. Кулешов, М. А. Мартынов, Ж. физ. химии, 51, 25, 1977.
7. А. А. Ремизова, И. В. Кулешов, Н. А. Новиков, Ж. физ. химии, 50, 787, 1976.
8. K. Schmieder, K. Wolf, Kolloid-Z., 134, 149, 1953.
9. N. G. McCrum, E. L. Morris, Proc. Roy. Soc., A292, 506, 1966.
10. K. M. Sinnott, J. Appl. Phys., 37, 3385, 1966.

**INFLUENCE OF THE CONFORMATION OF MONOMERIC UNITS  
AND SUPERMOLECULAR STRUCTURE UPON RELAXATION PROCESSES  
IN POLYVINYLDENE FLUORIDE**

**Kuleshov I. V., Remisova A. A., Sedelnikova T. Kh.**

**Summary**

The influence of the polyvinylidene fluoride structure of I, II and III modifications upon  $\alpha$ - and  $\gamma$ -relaxation transitions has been investigated. The characteristics of the structure and relaxation processes were estimated by the methods of X-ray structural analysis and radiothermoluminescence. It has been found that within the region of  $\gamma$ -relaxation two maxima are observed  $-148$  and  $-132^\circ$  which could be related to the processes of  $\gamma_a$  and  $\gamma_c$ -relaxation. The temperature of the maxima of  $\gamma_a$  and  $\gamma_c$ -relaxation depends on neither the crystallinity, nor the size of crystallites, nor the conformation of the units of macromolecules in crystalline and non-crystalline parts of a polymer. It has also been found that the temperature dislocation of the maximum of the polyvinylidene fluoride  $\alpha$ -relaxation process is defined by, on the one hand, a conformation of the macromolecule units that form the interlamellar and intercrystallite layers and, on the other, by a value of crystallites that form the lamellas and define their thickness.