

УДК 541.64:539.199

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ОСОБЕННОСТИ  
МОРФОЛОГИИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ  
ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА**

Кочервинский В. В., Данилюк Т. Е., Мадорская Л. Я.

Проанализированы особенности морфологии и молекулярной подвижности (в области  $\beta$ -релаксации) в поливинилиденфторидах, различающихся ММР и полученных сусpenзионным и эмульсионным методами полимеризации. Эмульсионный полимер характеризуется, с одной стороны, менее совершенными сферолитами, а с другой – более широким спектром времен релаксации сегментальной подвижности и более низким эффективным дипольным моментом на мономерное звено. Особенности динамики кооперативных форм движения коррелируют с характером реакционной способности при термодеструкции.

Поливинилиденфторид (**ПВДФ**) привлекает большое внимание исследователей благодаря сочетанию самых разнообразных свойств. Анализ работ [1, 2] показывает, что они определяются не только строением мономерного звена, регулярностью построения полимерной цепи, но и (связанными с ними) особенностями его морфологии и молекулярной подвижности. Поэтому изучение этих характеристик ПВДФ является необходимым для направленного поиска структуры материала, обладающей требуемым комплексом свойств. В настоящей работе представлены исследования, позволяющие установить взаимосвязь между условиями синтеза ПВДФ, его строением и некоторыми физическими параметрами образующихся полимеров.

В качестве объектов исследования были выбраны образцы ПВДФ, полученные при сусpenзионной (ПВДФ-С) и эмульсионной (ПВДФ-Э) полимеризации [3, 4], которые, согласно литературным данным [5, 6], различаются полидисперсностью. При этом величина соотношения  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  у эмульсионного полимера более чем в 2 раза превышает таковую у полимера, полученного сусpenзионной полимеризацией.

Выбранные для исследования образцы ПВДФ-Э и ПВДФ-С характеризуются примерно равными молекулярными массами. Характеристическая вязкость в растворе ацетона при 25° составляет соответственно 1,05 и 1,12 дL/g.

Для выявления влияния условий синтеза на характер морфологии ПВДФ-С и ПВДФ-Э при их кристаллизации из расплава оба образца помешали в одну пресс-форму (в виде двух последовательных слоев с прокладкой из фольги), что гарантировало идентичность условий кристаллизации. Были выбраны два режима кристаллизации: закалка из расплава (со скоростью 400 град/мин) и кристаллизацией при 150° в течение 1,5 ч.

Морфологию и характеристики теплового движения у ПВДФ-Э и ПВДФ-С, полученных по обоим режимам кристаллизации, изучали методами малоуглового рассеяния поляризованного света и диэлектрической релаксации. Источником света служил лазер ЛГ-75 с длиной волны  $\lambda=632,8$  нм. Рассеяние регистрировали на фотопленке. Диэлектрические исследования проводили на установке, основу которой составлял мост типа ТР-9701 с диапазоном перестраиваемых рабочих частот 40 Гц – 100 кГц. Для определения плотности использовали градиентный метод.

На рис. 1 представлены картины рассеяния в скрещенных поляризаторах ( $H$ -дифрактограмма) закаленных образцов ПВДФ-С и ПВДФ-Э. Видно, что для обоих неизотермическая кристаллизация сопровождается образованием сферолитной структуры, имеющей различия в обоих полимерах. Если в ПВДФ-С образуются только нормальные сферолиты, где направление основной поляризуемости образует угол 0 или 90° с радиусом сферолита, то в ПВДФ-Э наряду с ними имеются и аномальные сферолиты (рис. 1, в), где указанный угол составляет ~45° [7–9]. Теорети-

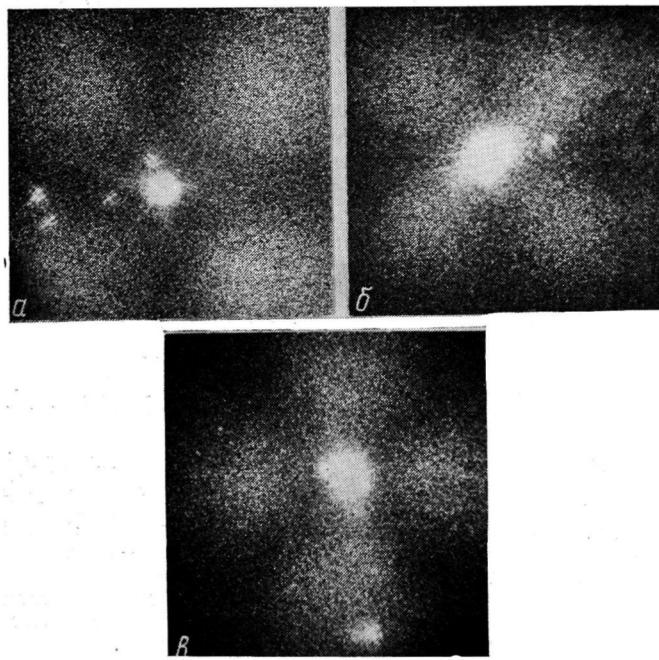


Рис. 1. Дифрактограммы в поляризованном свете от пленок, полученных в режиме неизотермической кристаллизации ( $200 \rightarrow 20^\circ$ ) для нормальных (а, б) и аномального сферолитов (с). а – ПВДФ-С; б, с – ПВДФ-Э

чески появление таких картин рассеяния (рис. 1, с) предсказывается в случае двумерных сферолитов [7], а практически они реализуются в условиях низких температур [8] или больших скоростей выпаривания растворителя [9]. Из рис. 1а–с, определив положение радиального угла  $\theta_{\max}$  (при  $\mu=45$  или  $0^\circ$ ), для которого  $I_h$ , максимальна, были определены значения радиусов сферолитов  $R$  согласно работе [10]

$$4\pi R/\lambda \sin \theta_{\max}/2 = 4,1, \quad (1)$$

где  $\lambda$  – длина волны в среде ( $n=1,434$ ). Значения  $R$  для ПВДФ-С и ПВДФ-Э составляют соответственно 4,6 и 3,2 мкм. При углах рассеяния  $\theta \leq \theta_{\max}$  пленки ПВДФ-Э характеризуются более значительным рассеянием, нежели пленки ПВДФ-С. Возможно, это связано с более высоким угловым беспорядком сферолитов [11] или с усеченностью формы сферолита [12, 13]. В условиях высокой объемной доли сферолитов в обеих пленках первая причина предпочтительнее, о чем свидетельствуют и данные по плотности обоих закаленных полимеров: 1,766 и 1,752 г/см<sup>3</sup> для ПВДФ-С и ПВДФ-Э соответственно. В работах [14–16] для случая сходной с нашей неизотермической быстрой кристаллизации ПЭ показано, что снижение плотности в условиях одинаковой молекулярной массы полимера может получаться при увеличении в нем числа разветвлений. Поэтому отмеченное в работах [5, 6] более высокое отношение  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  в ПВДФ-Э вероятнее всего надо связывать с большим, чем в ПВДФ-С, числом разветвлений. Последние создают стерические затруднения, что может приводить при идентичности условий кристаллизации к меньшему совершенству образующихся сферолитов. Степени кристалличности, рассчитанные из плотности в предположении, что  $\rho_a=1,680$  г/см<sup>3</sup>, а  $\rho_c=1,876$  г/см<sup>3</sup> [17], составляют для ПВДФ-С 44%, а для ПВДФ-Э – 37%. Согласно рентгеновским данным, степени кристалличности для обоих выше, но соотношение остается примерно тем же: 63% для ПВДФ-С и 55% для ПВДФ-Э.

Более подробно проанализированы результаты исследований, пленок полученных в режиме, где присутствуют стадии изотермической ( $T_{kp}=$

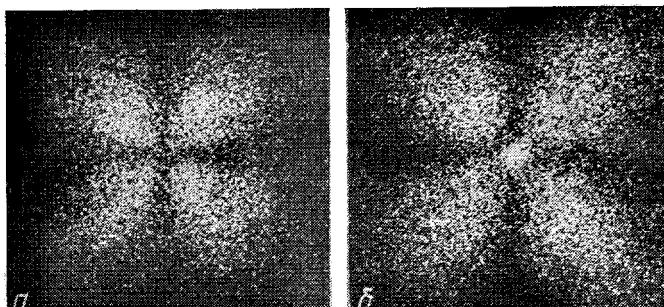


Рис. 2. Дифрактограммы в поляризованном свете от пленок, полученных в режиме, включающем изотермическую и неизотермическую стадии кристаллизации. *a* – ПВДФ-С, *b* – ПВДФ-Э

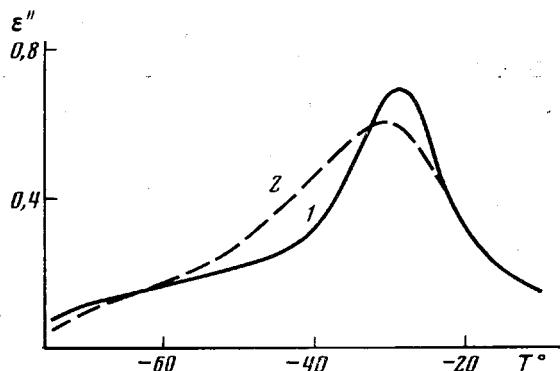


Рис. 3. Температурные зависимости фактора потерь в кристаллизованных пленках ПВДФ-С (1) и ПВДФ-Э (2); частота 40 Гц

=150°, 1,5 ч) и неизотермической<sup>1</sup> кристаллизации. Наряду с морфологией анализировались особенности диэлектрической релаксации в обеих пленках, полученных также в одинаковом режиме. Акцент сделан на анализ сегментальной подвижности ( $\beta$ -дисперсия), так как, согласно данным работы [18], разветвления, предполагаемые в нашем случае, вытесняются главным образом в аморфную фазу.

На рис. 2 представлены индикатрисы рассеяния для обеих пленок. Как видно, для той и другой морфология имеет вид сферолитов, причем в ПВДФ-Э это только нормальные сферолиты, что соответствует литературным данным [8, 9], согласно которым при медленной кристаллизации аномальные сферолиты не образуются. Согласно формуле (1) радиус сферолитов для ПВДФ-С составляет 21,6 мкм, а для ПВДФ-Э – 14,6 мкм. При одинаковых условиях кристаллизации подобное означает, что в последнем скорость кристаллизации несколько ниже, что может быть результатом влияния в нем разветвлений. Анализ некоторых тонких деталей картин рассеяния на рис. 2 также подтверждает такой вывод. Рассеяние в области  $\mu=45^\circ$  для ПВДФ-Э более вытянуто по радиальному углу и напоминает картину типа tennis – rackets [19], характерную для менее совершенных сферолитов. Довольно интенсивное рассеяние в направлении падающего луча (рис. 2, б) также указывает на определенную степень несовершенства образующихся сферолитов, которое надо связывать с большими флуктуациями оптических осей кристаллитов вдоль радиуса сферолита [20].

Для полиэтиленов с разной степенью разветвленности при изотермической кристаллизации в полимере с меньшей степенью разветвленности

<sup>1</sup> Пресс-форма для кристаллизации пленок обеспечивала переход от расплава к  $T_k$  (200→150°) со скоростью ~2 град/мин. Согласно работе [16], процесс охлаждения образца от  $T_k$  до комнатной следует выделять в неизотермическую стадию кристаллизации, так как при этом отмечается заметное изменение морфологии.

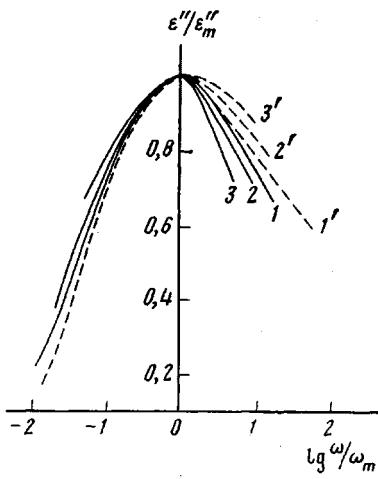


Рис. 4

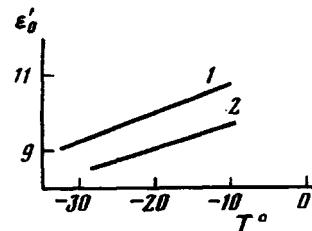


Рис. 5

Рис. 4. Приведенные значения фактора потерь в кристаллизованных пленках ПВДФ-Э (1–3) и ПВДФ-С (1'–3'); температура 25 (1, 1'), 20 (2, 2') и 17,5° (3, 3')

Рис. 5. Температурные зависимости статической диэлектрической проницаемости в кристаллизованных пленках ПВДФ-С (1) и ПВДФ-Э (2)

образуются более крупные и совершенные сферолиты [16]. В свете этого из представленных данных следует, что более высокое отношение  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  в ПВДФ-Э надо связывать с более высоким содержанием в нем разветвлений. Дополнительным аргументом могут служить более низкие значения плотности и скорости звука в ПВДФ-Э по сравнению с ПВДФ-С, что согласуется со сходными данными для разветвленных полиэтиленов [21].

Анализ результатов по молекулярной подвижности удобно начать с рис. 3, где представлены температурные зависимости фактора потерь в кристаллизованных пленках ПВДФ-Э и ПВДФ-С. Видно, что в последнем  $\beta$ -дисперсия характеризуется более узким спектром времен диэлектрической релаксации. Действительно, менее совершенная морфология в ПВДФ-Э должна сказываться и на энергетике цепей аморфной фазы в межкристаллитных областях<sup>2</sup>.

На рис. 4 даны нормированные кривые диэлектрического поглощения, рассчитанные из частотных зависимостей  $\epsilon''$ . Из них видно, что ПВДФ-С имеет более выраженную высокочастотную асимметрию, которая в противоположность ПВДФ-Э с ростом температуры усиливается. Анализ показывает, что такой факт надо связывать с более развитыми формами локальной подвижности ( $\gamma$ -процесс) в ПВДФ-С. Не исключено, что причиной служит меньшая доля разветвлений в нем. Качественное согласие с таким выводом было получено из данных ЯМР, где в ПВДФ-С сужение резонансной линии поглощения в области  $\gamma$ -перехода обнаружено при температурах на 15–20° ниже, чем в ПВДФ-Э. Из диаграмм на комплексной плоскости  $\epsilon'' = \epsilon''(\epsilon')$  были рассчитаны значения статической диэлектрической проницаемости  $\epsilon_0$ , температурные зависимости которых для обеих пленок приведены на рис. 5. Более высокие значения  $\epsilon_0$  для ПВДФ-С в совокупности с несколько большей степенью кристалличности ( $x$ ) в нем указывают на его более высокий эффективный дипольный момент на мономерное звено  $\mu_{\text{eff}}$ , так как  $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \sim (1-x)\mu_{\text{eff}}^2$ . Большие

<sup>2</sup> Если меньшее совершенство сферолитов ПВДФ-Э надо относить к большей величине флуктуаций ориентации, то их связь с шириной спектра времен релаксации может носить универсальный характер. Об этом свидетельствуют данные работы [22], где обнаружена сходная связь между величиной флуктуации ориентации и шириной спектра в области  $\alpha_c$ -перехода политетрафторэтилена.

значения  $\mu_{\text{eff}}$  могут быть обусловлены более высокими значениями углов переориентации отдельных сегментов цепи, возникающих в результате уменьшения стерических препятствий, зависящих от наличия разветвлений. Их количество в обеих пленках, по-видимому, объясняет данные по доле малоподвижных ядер  $^{19}\text{F}$  в аморфной фазе, число которых оценивали по разнице динамической<sup>3</sup> и статической степеней кристалличности [23]. Оказалось, что доля малоподвижных ядер для ПВДФ-Э всегда в 1,5–2,7 раза выше, чем в ПВДФ-С. Это качественно согласуется с приведенными диэлектрическими характеристиками и объясняется большим числом разветвлений в ПВДФ-Э.

Таким образом, данные по молекулярной подвижности подтверждают возможность более высокой концентрации разветвлений в ПВДФ-Э. Их разное количество в обоих полимерах должно сказываться и на особенностях полиморфного  $\alpha \rightarrow \gamma$  превращения, способного протекать при высокотемпературной кристаллизации ПВДФ из расплава [24]. Образование  $\gamma$ -фазы при кристаллизации по второму режиму подтверждают данные рис. 6, 7. Из рис. 6 видно, что в пленке ПВДФ-Э, где кристаллизация идет с сохранением только высокотемпературной неизотермической стадии кристаллизации (200→150→закалка в воду), отчетливо наблюдаются два вида сферолитов, различающихся по размеру (12,3 и 1,7 мкм) и по величине двойного лучепреломления. Процесс образования сферолитов  $\gamma$ -фазы<sup>4</sup> наблюдается при нормальных давлениях в условиях высоких температур кристаллизации, которую в нашем случае заменяет стадия медленного охлаждения расплава до  $T_{\text{кр}}$ . Скорость роста сферолитов  $\gamma$ -фазы ниже, чем  $\alpha$ -фазы [24], и потому они вырастают до меньших размеров. Дополнительное подтверждение протекания полиморфного  $\alpha \rightarrow \gamma$  перехода в указанных пленках получено методом ИК-спектроскопии. На рис. 6 представлены обычные и дифференциальные ИК-спектры в области симметричного и антисимметричного валентного колебания метиленовой группы. Дифференциальная кривая ИК-поглощения указывает, что обе компоненты дублета получаются наложением ряда полос. Для симметричного колебания наряду с характерной для  $\alpha$ -фазы полосой 2988 см<sup>-1</sup> наблюдается еще полоса 2980 см<sup>-1</sup>, а для антисимметричного колебания – широкая полоса в области ~3015 см<sup>-1</sup> (наряду с характерной для  $\alpha$ -фазы полосой 3029 см<sup>-1</sup>). Уширение отмеченных полос дублета характерно для  $\gamma$ -фазы.

В свете таких данных следует рассматривать кривые 1, 2 на рис. 8, где для сравнения приведены интенсивности рассеяния на  $H$ , дифрактограмме (при  $\mu=45^\circ$ ) обеих закристаллизованных пленок от параметра  $u=4\pi R/\lambda \sin^{9/2}$ . Видно, что для ПВДФ-С характерно более низкое, чем в ПВДФ-Э, рассеяние при совсем малых углах ( $u < u_{\text{макс}}$ ) и, наоборот, более сильное при  $u > u_{\text{макс}}$ . Как следует из работы [25], форма указанных кривых определяется главным образом эффектами внутреннего беспорядка сферолита. Однако его увеличение должно повышать рассеяние как при больших, так и при малых углах. Учитывая, что основные ( $\alpha$ -) сферолиты ПВДФ-С получаются более совершенными, чем в ПВДФ-Э, избыточное рассеяние в первом при больших углах надо относить к большей концентрации сферолитов, содержащих  $\gamma$ -фазу.

<sup>3</sup> Динамическую степень кристалличности искали в виде отношения сигналов средней и широкой компонент линии поглощения ЯМР при ~20°, где ширина линии поглощения выходила на плато и не менялась с температурой. Указанные компоненты перекрывались и их разделение осуществляли по разработанной программе на ЭВМ «Электроника ДЗ-28».

<sup>4</sup> Чаще отмечают смешанные сферолиты, содержащие  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазы.

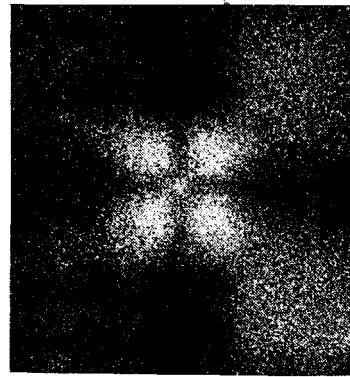


Рис. 6. Дифрактограмма в поляризованном свете от пленки ПВДФ-Э, кристаллизованной по режиму 200→150→закалка в воду

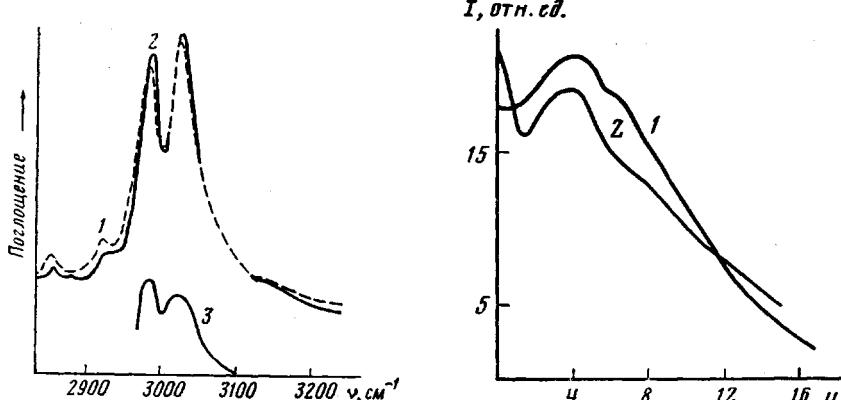


Рис. 7

Рис. 8

Рис. 7. ИК-спектры пленок ПВДФ-Э, полученных по режимам  $200^{\circ}\rightarrow$ закалка (1) и  $200^{\circ}\rightarrow 150$  (1,5 ч)  $\rightarrow$ закалка (2); 3 — дифференциальный спектр

Рис. 8. Зависимость интенсивности рассеяния  $H_0$ -дифраграммы при  $\mu=45^{\circ}$  в кристаллизованных пленках ПВДФ-С (1) и ПВДФ-Э (2) от нормированного параметра  $n$

Представленные данные могут внести определенный вклад в понимание механизмов более низкой термостабильности ПВДФ-С [26], которое также отмечено по более сильному окрашиванию кристаллизуемых из расплава пленок. Не отрицая роли потенциальных центров начала процесса деструкции в виде разных концевых групп в обеих пленках [26], отметим, что описанные особенности морфологии и молекулярной подвижности в обоих полимерах сказываются на характере более поздних стадий протекающих реакций деструкции. Это связано с тем, что химизм процессов термоокисления в твердых карбоцепных полимерах протекает по радикально-цепному механизму, где особенности морфологии и молекулярной подвижности следует принимать во внимание [27]. Вклад эффектов различной морфологии следует рассматривать во влиянии ее на особенности кооперативных форм подвижности в аморфной фазе. Последняя, как принято, является местом, где локализуются как реакции окисления [27, 28], так и процессы разрыва связей, например, при облучении [29]. Следует обратить внимание именно на процессы кооперативных форм движения в этой фазе, поскольку их роль в радикальных реакциях (в частности, в реакциях полимеризации) в гетерогенных средах отмечалась ранее [30, 31].

Таким образом, в ПВДФ-С сегментальная подвижность характеризуется более высокими значениями амплитуд колебательно-вращательного движения. Кроме того, экстраполяция времен релаксации такого движения на области температур формирования пленки приводит к выводу, что в ПВДФ-С они на два-три порядка оказываются ниже, чем в ПВДФ-Э. При локализации на таком сегменте радикала реакции с его участием будут протекать более интенсивно именно в ПВДФ-С. Сильнее выраженные локальные моды движения в нем также могут только способствовать протеканию реакций термодеструкций.

Полиморфный переход  $\alpha\rightarrow\gamma$ , более интенсивный в ПВДФ-С при кристаллизации, может, по-видимому, усугублять реакции термоокисления. Действительно, окрашивание, сопровождающее термоокисление, в ПВДФ имеет гетерогенный характер, причем очаги окраски локализуются главным образом в смешанных сферолитах, где присутствует  $\gamma$ -фаза [32]. Эффект приписывался более высокой внутримолекулярной потенциальной энергии конформации цепи для  $\gamma$ -фазы, нежели для  $\alpha$ -фазы. Вероятно, этот экспериментальный факт правильнее объяснять с несколько другими позиций, учитывая, что величина удельного объема кристалла  $\alpha$ -фазы выше, чем  $\gamma$ -фазы [33]. Поэтому превращение  $\alpha\rightarrow\gamma$  должно сопровождаться образованием избыточного свободного объема, который в условиях высоких температур будет сосредоточиваться в аморфной фазе. Посколь-

ку твердофазное превращение  $\alpha \rightarrow \gamma$  сильнее выражено в ПВДФ-С, его аморфная фаза будет характеризоваться более высоким свободным объемом, чем в ПВДФ-Э. По-видимому, этим можно объяснить, что по данным плотности степень кристалличности в ПВДФ-С, полученном по второму режиму кристаллизации, увеличивается лишь на 3%. Отмеченные особенности интенсификации молекулярной подвижности в аморфной фазе указанного полимера могут быть следствием того же фактора. Роль избыточного свободного объема аморфной фазы в реакциях термодеструкции можно обсуждать с позиций термофлуктуационной теории прочности твердых тел [34, 35].

Нам представляется, что в данном случае эффекты ангармоничности, ответственные за локальное тепловое давление, должны быть выражены сильнее, что в итоге приведет к увеличению числа слабых связей, на которых в первую очередь будут осуществляться элементарные акты разрыва с последующим протеканием реакций деструкции. Об этом свидетельствуют факты увеличения выхода радикалов облученного политетрафторэтилена [36], снижения его радиационной стойкости [37] в случае избыточного свободного объема или возникновения электрического пробоя в местах дефицита цепей аморфной фазы [38].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Wada Y., Haykawa R. J. Appl. Phys. Japan, 1976, v. 15, № 11, p. 2041.
2. Sessler G. M. J. Acoust. Soc. America, 1981, v. 70, № 6, p. 1596.
3. Lienhard K., Ulmschneider D. Pat. 1939852 (BDR), 1971.
4. Stevens H. C. Pat. 3640985 (USA), 1969.
5. Lianotti L., Capizzi A., Zamboni V. Chem. Ind., 1973, v. 55, № 6, p. 501.
6. Nix E. L., Holt L., McGrath J. C. Ferroelectrics, 1981, v. 32, № 1/4, p. 103.
7. Clough S., Van Aartsen J. J., Stein R. S. J. Appl. Phys., 1965, v. 39, № 10, p. 3072.
8. Stein R. S., Misra A. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1980, v. 18, № 2, p. 327.
9. Roche E. J., Stein R. S., Thomas E. L. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1980, v. 18, № 5, p. 1145.
10. Samuels R. J., Chu W. J. Polymer Sci. A-2, 1971, v. 9, № 12, p. 2165.
11. Stein R. S., Chu W. J. Polymer Sci., 1970, v. 8, № 7, p. 1137.
12. Prud'homme R. E., Stein R. S. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1973, v. 11, № 11, p. 1683.
13. Tabar R. J., Wasiak A., Hong S. D., Yusa T., Stein R. S. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1981, v. 19, № 1, p. 49.
14. Mandelkern L., Maxfield J. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1979, v. 17, № 11, p. 1913.
15. Mandelkern L., Glotin M., Benson R. A. Macromolecules, 1981, v. 14, № 1, p. 22.
16. Glotin M., Mandelkern L. Macromolecules, 1981, v. 14, № 5, p. 1394.
17. Nakagawa K., Ishida J. Kolloid-Z. und Z. für Polymer, 1973, v. 251, № 1, p. 103.
18. Balta-Colleja F. J., Hosemann R. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1980, v. 18, № 5, p. 1159; 1974, v. 12, № 7, p. 1485.
19. Go S., Mandelkern L., Prud'homme R., Stein R. S. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1974, v. 12, № 7, p. 1485.
20. Stein R. S., Prud'homme R. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1971, B9, № 8, p. 595.
21. Adachi K., Harrison G., Lamb J. North A. M., Pethrick R. A. Polymer, 1981, v. 22, № 8, p. 1026.
22. Кочервинский В. В., Бойцов В. Г., Рычков А. А. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 3, с. 192.
23. Zachmann H. G. Polymer Engng Sci., 1979, v. 19, № 14, p. 966.
24. Lovinger A. J. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1980, v. 18, № 4, p. 793.
25. Prud'homme R. E., Stein R. S. Europ. Polymer J., 1977, v. 13, № 5, p. 365.
26. Мадорская Л. Я., Логинова Н. Н., Паншин Ю. Я., Лобанов А. М. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 10, с. 2144.
27. Panoport H. Я. В кн.: Итоги науки и техники. Серия химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНИТИ, 1980, т. 13, с. 3.
28. Winslow F. H., Heilmann M. Y., Matreyet W., Stills S. M. Polymer Engng Sci., 1966, v. 6, № 1, p. 1.
29. Кочервинский В. В., Глухов В. А., Леонтьев В. П. Электрон. обраб. материалов, 1984, № 6, с. 39.
30. Кочервинский В. В., Карапетян З. А., Рошупкин В. П., Смирнов Б. Р., Королов Г. В. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 11, с. 2425.
31. Кочервинский В. В., Зеленев Ю. В. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 11, с. 2475.
32. Lovinger A. J., Freed D. J. Macromolecules, 1980, v. 13, № 4, p. 939.
33. Doll W. W., Lando J. B. J. Macromolec. Sci. B, 1968, v. 2, № 2, p. 219.
34. Журков С. Н. Физика твердого тела, 1980, т. 22, № 11, с. 3344.

35. Веттегренъ В. И., Кусов А. А., Коржавин Л. Н., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1958.
36. Клинишонг Э. Р., Кирюхин В. И., Милинчук В. К. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 8, с. 1754.
37. Кочервинский В. В., Глухов В. А., Леонтьев В. П., Данилюк Т. Е. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 5, с. 914.
38. Galesci A., Piorkowska E. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1983, v. 21, № 8, p. 1299.

Московский текстильный  
институт им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию  
13.VII.1984

**INFLUENCE OF CONDITIONS OF POLYMERIZATION ON FEATURES  
OF MORPHOLOGY AND MOLECULAR MOBILITY  
OF POLYVINYLIDENE FLUORIDE**

**Kochervinskii V. V., Danilyuk T. Ye., Madorskaya L. Ya.**

**S u m m a r y**

Features of morphology and molecular mobility (in the region of  $\beta$ -relaxation) in PVDF having different MMD and obtained by suspension and emulsion methods have been analysed. The emulsion polymer is characterized by less perfect spherulites and wider spectrum of relaxation times of relaxation of the segmental mobility and lower effective dipole moment per the monomer unit. The features of dynamics of the cooperative forms of motion correlate with the character of reactivity during thermodegradation.