

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) XIV

1972

№ 9

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64 : 542.952 : 547.321

РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ
ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И «СТУПЕНЧАТАЯ»
ПОСТ-ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО
ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Глубокоуважаемый редактор!

Нами впервые получены монокристаллы тетрафторэтилена (ТФЭ) и изучены особенности их полимеризации. Монокристаллы выращивали в вакууме из расплава ТФЭ при 138° К (т. пл. 142° К) в течение ~ 50 час. Лаузограмма, полученная в камере РКСО в излучении CuK при 77° К, однозначно показала, что выращенные образцы ТФЭ являются монокристаллами. Кроме того, в образцах, γ -облученных при 77° К, при изме-

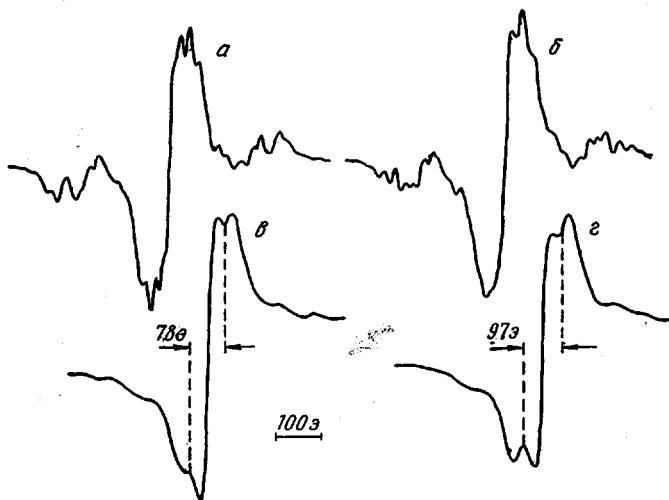


Рис. 1. Спектры ЭПР γ -облученного монокристалла ТФЭ для двух ориентаций образца в поле H_0 . Доза 30 Мрад. Регистрация при 77° К:

а, б — без прогревания; в, г — образцы прогреты 18 час. при 138° К

нении их ориентации в магнитном поле H_0 наблюдается анизотропия спектров ЭПР, характерная для монокристаллов (рис. 1, спектры а, б).

При полимеризации образцов ТФЭ, γ -облученных при 77° К и затем прогретых длительное время при 138° К, когда в образцах остается главным образом концевой полимерный радикал $\sim -CF_2- \dot{C}F_2$ [1], была обнаружена анизотропия спектров ЭПР (рис. 1, спектры в, г).

Эти данные свидетельствуют об анизотропном росте полимерных цепей в кристаллическом ТФЭ и согласуются с кинетическими закономер-

ностями, установленными при исследовании пост-полимеризации (ПП) поликристаллических образцов ТФЭ. Кроме того обнаружена «ступенчатая» твердофазная ПП в изотермических условиях при $138 \pm 0,5$ °К в кристаллическом ТФЭ, γ -облученном при 77°К (рис. 2, кривые 2, 4). Образцы мелкокристаллического ТФЭ готовили в вакууме быстрым замораживанием расплава при 77°К.

Нам представляется, что такой характер ПП объясняется рекристаллизацией, протекающей в кристаллическом ТФЭ при выдержке вблизи температуры плавления. Как известно [2], рекристаллизация характеризуется индукционным периодом, после которого возникают новые зерна и происходит их рост или старые зерна начинают расти до некоторого

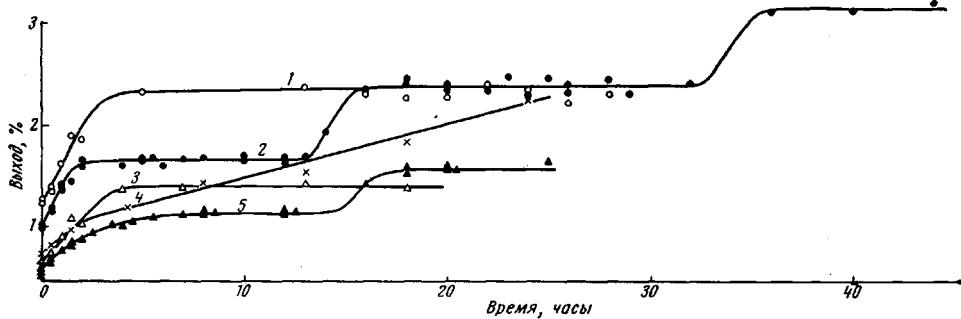


Рис. 2. Зависимость выхода полимера в кристаллическом ТФЭ, γ -облученном при 77°К, от времени ПП при 138°К

Доза облучения 5 Мрад; мощность дозы, Мрад/час: 1,2 — 0,1; 3 — 5—10; 1, 3 — крупнокристаллические образцы ТФЭ, полученные выдерживанием мелкокристаллических образцов при 138°К в течение 22 час. перед облучением; 2,4 — мелкокристаллические образцы; 5 — монокристаллы

устойчивого состояния. Эти процессы сопровождаются уменьшением количества дефектов структуры.

Появление крупных зерен при выдержке мелкокристаллических образцов при 138°К в течение 22 час. было отмечено визуально. Если такие образцы облучить при 77°К, а затем провести в них ПП при 138°К, то «ступеньки» нет при тех же временах выдержки (рис. 2, кривые 1, 3). «Ступенька» отсутствует и при ПП монокристаллов ТФЭ (кривая 5). Эти данные подтверждают, что причиной появления «ступеньки» является рекристаллизация.

Таким образом, можно утверждать, что прекращение ПП при временах выдержки до 5 час. связано с попаданием активного конца растущей цепи в дефект (вероятно, границу зерна), а появление «ступеньки» — с освобождением активного конца цепи из дефекта в процессе рекристаллизации.

Рекристаллизация обусловлена напряжениями, имеющимися в кристаллах [2]. В нашем случае снятие напряжений при рекристаллизации компенсируется возникновением напряжений в процессе ПП и, следовательно, можно ожидать повторения процесса рекристаллизации, что и подтверждается экспериментально — обнаруживается вторая ступенька (рис. 2, кривая 2, ~35 час.).

Следует отметить, что явление многократной рекристаллизации в изотермических условиях ранее в литературе не описано.

*К. К. Чуйко, М. А. Брук, А. Д. Абкин, Т. С. Аланкина,
Г. А. Гольдер, В. П. Голиков, В. И. Муромцев*

Поступило в редакцию
1 II 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Муромцев, Р. А. Асатуриян, И. Г. Ахведиани, Успехи химии, 40, 312, 1971.
2. С. С. Горелик, Рекристаллизация металлов и сплавов, изд-во «Металлургия», 1967.