

УДК 548 : 536.6 : 541.64

**КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИФОРЭТИЛЕНОВ**

E. L. Гальперин

Имеющиеся в литературе кристаллографические и термодинамические данные для полифорэтиленов и сополимеров на основе фторэтиленов разрознены и в значительной мере ограничены. В справочной литературе они частично приведены лишь для поливинилфторида, ПТФЭ и политрифторхлорэтилена [1, 2]. Такие структурные характеристики, как коэффициент упаковки макромолекул [3, 4] в кристаллических и аморфных областях и плотности последних для большинства полифорэтиленов (ПФЭ) практически отсутствуют.

В данной работе систематизированы имеющиеся в литературе основные кристаллографические и термодинамические характеристики ПФЭ, которые дополнены и уточнены собственными данными, полученными при изучении кристаллической структуры и температуры плавления ряда полимеров и сополимеров.

Кристаллографические и термодинамические характеристики всех полифорэтиленов и трех сополимеров приведены в таблице. В таблицу не включены имеющиеся в литературе заведомо неверные данные о параметрах элементарных ячеек некоторых полимеров. При расчете коэффициентов упаковки макромолекул приняты стандартные значения длин связей и вандерваальсовых радиусов [3]. Для СТФХЭЭ вместо гексагональной ячейки с периодом $a = 9,86 \text{ \AA}$ [24] в таблице дана ромбическая, в которую также хорошо укладываются все рефлексы, но число сомономерных единиц в ячейке при этом уменьшается от трех до двух. Из таблицы видно, что период a триклинной элементарной ячейки СТФЭЭ в зависимости от условий сополимеризации может различаться почти на 5 %. Связано это с тем, что в сополимере, полученному сополимеризацией при -78° , цепи построены из регулярно чередующихся звеньев обоих мономеров, тогда как в сополимере, полученному при 0° , согласно рентгеновским данным, имеются нарушения в порядке присоединения мономерных звеньев вдоль цепи. При нагреве в обоих случаях наблюдается переход в гексагональную структуру, который для сополимера регулярного строения заканчивается при температурах ниже температуры плавления на $50-70^\circ$, а для сополимера с нарушениями регулярности цепи — на $200-220^\circ$. Во втором случае высокотемпературная модификация в основном сохраняется и при охлаждении образца. Приведенные в таблице периоды гексагональной ячейки этой формы измерены при 20° .

Статистический сополимер СВФ₂ТФЭ, содержащий $\sim 30\%$ звеньев ТФЭ, также кристаллизуется в двух формах: ромбической, впервые описанной в [23], характерной для неориентированных образцов и образцов, растянутых при комнатной температуре, и в гексагональной, образующейся в процессе растяжения сополимера при температурах выше $100-110^\circ$ и сохраняющейся после охлаждения ориентированных

Кристаллографические и термодинамические данные для полифторетиленов

Полимер, сополимер	Условное обозначение	Модификация, синтезия	Ссылка	Периоды элементарной ячейки, Å			Номинальный коэффициент аморфных областей	Плотность, г/см³		Коэффициент упаковки молекул в кристаллической форме	$\Delta H_m^{\circ}, \text{кал/моль}$	$\Delta S_m^{\circ}, \text{кал/сек\cdot моль}$		
				a	b	c		26a	1,44	1,31	<1,33 [27]	0,706	0,643	
Поливинил-фторид	ПВФ	Ромбическая	[5]	8,57	4,95	2,52		TT	19°35'	1,44				
Поливинил-лиденфторид	ПВФ₂	α , моноклинная	[8]	9,63	5,02	4,62		TG TG'	48°40'	1,90	1,55 [10] 1,675 [11]	0,733 0,733	160 [10]	
		β , ромбическая	[9]	9,60	5,00	4,65				1,90	0,733	0,733	215 II	
			[30]	9,64	4,96	4,62				1,92	0,739	0,623	170 [12]	
		γ , моноклинная	[13]	8,75	4,88	5,44	$\gamma = 9^\circ$	TT	2,00		0,762			
			[30]	8,66	4,93	2,58	$\beta = 97^\circ$	T+T-T+	1,94		0,745			
		Ромбическая-Гексагональная	[14]	9,60	5,62	2,50		T+T-T-	1,97		0,754			
Политри-фторетилен	ПТФЭ			5,58	—	2,50		T+T-T-	1,93		0,742			
		$<20^\circ$, три-клинная	[45]	5,59	5,59	46,88	$\gamma = 119,3^\circ$	C _{13/6}	16°50'	2,35	2,04	2,00 [46]	0,670	
		$>20^\circ$, гексагональная	[45]	5,66	—	19,50		C _{15/7}		2,30		0,656	0,583	
Политри-фторхлор-этилен	ПТФХЭ	Гексагональная-Триклиническая	[18]	6,5	—	35		C _{14/1}	15°30'	2,43		2,08 [20]	0,647	1300 II
			[19]	6,34	6,42	35	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 85^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	C _{17/1}		2,24 2,20	2,98	2,04 [21]	0,682 0,670	220 [20]
												1200 [22]	2,49	

Продолжение

Полимер, сополимер	Условное обозначение	Мономи- ка- сингония	Связь- ка	Периоды элементарной ячейки, Å			Рентгено- фотометрия 2θ _a	Плотность, g/cm ³ аморфных областей	Коэффициент упаковки молекул	ΔH _m , ккал/моль
				α	β	γ				
Сополимер СТФЭЭ (1 : 1)	Триклин-ная		8,74*	5,54	5,03	$\alpha = 94,3^\circ$; $\beta = 67,2^\circ$; $\gamma = 88^\circ$	TT	1,90	0,730	345II
				9,10**	5,55	5,03	TT	18°25'	1,615	305II
Сополимер этилацетата с этиленом	Гексаго- нальная		5,22	—	5,03	$\alpha = 92^\circ$; $\beta = 67^\circ$; $\gamma = 88,5^\circ$	TT	1,80	0,698	3470II
				—	—	—	—	—	0,692	6,00
СВФ ₂ ТФЭ (2,5 : 1)	Ромбиче- ская Н Гексаго- нальная Ромбиче- ская	[28]	9,22	5,48	2,56	TT	17°50'	2,01	1,735	146II
				5,26	—	2,56	TT	2,01	—	0,706
Сополимер винилиден- фторида с этрафтор- этilenом (4 : 1)		[24]	8,92	5,46	2,54	TT	18°30'	2,02	1,80	0,723
				—	—	—	—	—	—	0,642
Сополимер СТФХЭ (1 : 1)	Ромбиче- ская		9,86	5,70	5,02	T+T-	17°10'	1,70	1,575	130II
				—	—	—	—	—	—	—

* Сополимер получен сополимеризацией при -78°.

** То же при 0°.

*** Плавление под давлением 500 atm.

образцов до комнатной температуры. Из таблицы видно, что плотность упаковки цепей в этой модификации такая же, как и в ромбической.

Следует отметить, что в обоих рассмотренных выше сополимерах переход из одной кристаллической формы в другую в отличие от ПВФ₂ и ПТФЭ не связан с изменением конформации самих цепей, которая остается плоской. Лишь в СТФХЭЭ цепи, возможно, несколько свернуты [24].

В ПТФЭ и ПТФХЭ вследствие стерических препятствий, создаваемых атомами фтора и хлора, в обычных условиях цепи принимают только спиральную конформацию. Статистическая замена в цепях ПТФЭ четвертой части атомов фтора на меньшие атомы водорода снижает напряженность цепей, так что в ПТРФЭ конформация их уже не является спиральной. Скорее всего цепи полимера имеют конформацию нерегулярно искаженного плоского зигзага (T^+T^-). Искажения эти должны быть значительными, поскольку по сравнению с ПТФЭ в ПТРФЭ среднее расстояние между цепями в кристаллитах уменьшается всего на 1%, тогда как величина проекции мономерного звена на ось цепи — на 4%. Указанная замена не изменяет коэффициента упаковки цепей в кристаллах, хотя в целом для других структур с плоской или почти плоской конформацией цепей коэффициент упаковки значительно выше, чем для спиральных структур. Следует отметить, что в работе [4] коэффициенты упаковки цепей для ПТФЭ и ПТФХЭ, рассчитанные по плотности образцов (2,10 и 2,03 г/см³ соответственно), выше, чем приведенные в таблице значения для кристаллитов этих полимеров. Связано это с тем, что вандерваальсов радиус атомов фтора в [4] принят равным 1,50 Å вместо общепринятого — 1,35 Å [26].

Значительный интерес и в то же время наибольшую трудность представляет определение плотности аморфных участков ρ_a в кристаллических полимерах. Обычно эта величина оценивается экстраполяцией экспериментальных данных, полученных для образцов с различной степенью кристалличности. Такие данные имеются для ПВФ₂, ПТФЭ и ПТФХЭ и, как видно из таблицы и из работы [1], они далеко неоднозначны. Мы попытались оценить ρ_a для ПФЭ на основе рентгеновских данных, а именно: из положения максимума аморфного гало на дифрактограмме $2\theta_a$, обусловленного межмолекулярной интерференцией. Для нахождения положения аморфного гало использовали образцы ПФЭ, аморфизованные облучением [27]. В тех случаях, когда не удавалось получить полностью аморфные образцы (ПТФЭ, ПТФХЭ, СТФЭЭ и СТФХЭЭ), положение аморфного гало находили тщательным анализом дифракционных картин и разделением их на кристаллическую и аморфную составляющие на анализаторе кривых 310 (фирмы «Дюпон»). Согласно [28], зная θ_a , по видоизмененной формуле Брэгга $1,8\bar{R} \sin \theta_a = \lambda$ можно оценить среднее межцепочечное расстояние \bar{R} . По этой формуле, в предположении гексагональной упаковки были рассчитаны плотности аморфных составляющих для ряда полимеров (в том числе и полиэтилена) и были получены вполне реальные цифры [29]. Анализ имеющихся экспериментальных данных показал, что в случае ПФЭ лучше подходит коэффициент 1,75. Рассчитанные таким образом значения ρ_a приведены в таблице и хорошо коррелируют с экспериментальными [27] и полученными экстраполяцией значениями ρ_a для большинства ПФЭ. Следует отметить, что коэффициент 1,75 близок к коэффициенту 1,73, который появляется в обычной формуле Брэгга для отражения (100) при гексагональной укладке цепей в кристаллической решетке, когда \bar{R} заменяется на период a . Возможно, это связано с тем, что из-за жесткости цепей ПФЭ [2] конформационный набор в аморфных участках обеднен по сравнению, например, с полиэтиленом. Тогда каждый аморфный участок представляет собой в основном систему параллельных стержней, для которых наиболее вероятна гексагональная упаковка при достаточно рыхлой упаковке самих стержней. На последнее указывают значения коэффициентов упаковки в аморфных областях (0,61—0,64),

которые приблизительно такие же, как и для других полимеров [4, 28]. Исключение составляет ПТФЭ, для которого коэффициент упаковки падает до 0,583.

Температуры плавления, отмеченные в таблице буквой «п», получены нами методом высокотемпературной рентгенографии по исчезновению основного кристаллического рефлекса и в пределах $\pm 5^\circ$ совпадают со значениями температур плавления, полученными методом ДТА для тех же образцов. Термодинамические параметры плавления определяли по понижению температуры плавления первого при добавлении к нему звеньев тетрафторэтилена и второго — при добавлении звеньев винилиденфторида. ΔH_m СТФЭЭ эквимольного состава определяли таким же методом по понижению температуры плавления сополимера при добавлении к нему этиленовых звеньев. Расчет ΔH_m проводили по формуле [2]

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T_{\text{пл}}^0} = \frac{R}{\Delta H_m} \ln x_A,$$

где x_A — концентрация основных кристаллизующихся единиц (для ПВФ₂ — (CF₂—CH₂), для ПТФЭ — (CF₂) и для СТФЭЭ — (CF₂)₂—(CH₂)₂). Полученные таким образом значения ΔH_m отмечены в таблице буквой «п». В последней графе таблицы приведены значения энтропии плавления $\Delta S_m = \Delta H_m/T_{\text{пл}}$.

Поступила в редакцию
25 V 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. R. L. Miller, L. E. Nielsen, J. Polymer Sci., 55, 643, 1961.
2. Л. Мандельберн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966, стр. 125.
3. А. И. Китайгородский, Молекулярные кристаллы, «Наука», 1971, стр. 27.
4. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., A12, 494, 1970.
5. G. Natta, J. W. Bassi, G. A. Allegra, Lincei Rend. Sci. Fis. mat a nat., 31, 350, 1961.
6. D. J. Sapper, J. Polymer Sci., 43, 383, 1961.
7. G. Natta, G. A. Allegra, J. W. Bassi, D. Sianesi, G. Caporiccio, E. Torty, J. Polymer Sci., A3, 4263, 1965.
8. J. B. Lando, H. G. Olf, A. Peterlin, J. Polymer Sci., 4, A-1, 941, 1966.
9. Е. Л. Гальперин, Б. П. Космынин, Высокомолек. соед., A11, 1432, 1969; 7, 933, 1965.
10. W. W. Doll, J. B. Lando, J. Macromolec. Sci., B4, 897, 1970.
11. Е. Л. Гальперин, Б. П. Космынин, В. К. Смирнов, Высокомолек. соед., A12, 1880, 1970.
12. С. М. Берляйт, А. А. Гавловский, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., B13, 37, 1971.
13. Е. Л. Гальперин, В. Ф. Миндрул, Н. И. Никонорова, С. Н. Титенская, Высокомолек. соед., B14, 37, 1972.
14. Е. Л. Гальперин, Ю. В. Страгалин, Высокомолек. соед., 7, 16, 1965.
15. E. S. Clark, L. T. Muus, Z. Kristallogr., 117, 119, 1962.
16. C. Sperati, H. Starkweather, Hochpolymer Forschr., 2, 465, 1958.
17. P. L. McGear, H. C. Duus, J. Chem. Phys., 20, 1813, 1952.
18. H. S. Kaufman, J. Amer. Chem. Soc., 75, 1477, 1953.
19. А. В. Ермолина, Г. С. Маркова, В. А. Карагин, Кристаллография, 2, 623, 1957.
20. J. D. Hoffman, J. J. Weeks, J. Res. Nat. Bur. Standards., 60, 465, 1958.
21. U. Matsua, J. Polymer Sci., 25, 234, 1957.
22. A. M. Bueche, J. Amer. Chem. Soc., 74, 65, 1952.
23. С. С. Лещенко, В. Л. Карпов, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., 1, 1538, 1959.
24. J. P. Sobilita, L. G. Roldan, S. Chaudrasekaran, J. Polymer Sci., 10, A-2, 549, 1972.
25. M. Ragazzini, C. Garbuglio, D. Carcano, B. Minasso, Gb. Cividalli, Europ. Polymer J., 3, 129, 1967.
26. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947, стр. 189.
27. Е. Л. Гальперин, Высокомолек. соед., A16, 1265, 1974.
28. А. И. Китайгородский, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 1, 269, 1959.
29. В. П. Лебедев, Д. Я. Цванкин, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., B13, 813, 1971.
30. R. Hasegawa, Y. Takahashi, Y. Chatani, H. Tadokoro, Polymer J., 3, 600, 1972.