

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

## СОЕДИНЕНИЯ

1976

№ 12

УДК 541.64:536.58.539.2

### ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ И СТРУКТУРА ФТОРПОЛИМЕРОВ

*Е. Л. Гальперин, Д. Я. Цванкин*

Методами рентгеновской дифракции изучены некоторые структурные параметры сополимеров тетрафторэтилена с этиленом, винилиденфторидом и трифторметиленом одинаковых элементных составов и характер изменения их при нагревании вплоть до температуры плавления  $T_{\text{пл}}$ . По структурным данным рассчитаны составляющие энтропии плавления некоторых из исследованных полимеров и сополимеров и рассмотрены причины сходства и различия их  $T_{\text{пл}}$ . Показано, что  $T_{\text{пл}}$  исследованных систем определяется энтропией плавления и в первую очередь ее конформационной составляющей.

Температура плавления  $T_{\text{пл}}$  кристаллизующихся полимеров определяется теплотой  $\Delta H$  и энтропией  $\Delta S$  плавления, которые в свою очередь связаны с химическим строением и структурой данного полимера.  $\Delta H$  в значительной степени зависит от молекулярного взаимодействия, тогда как  $\Delta S$  в основном определяется изменением конформационного набора при плавлении полимера [1].

Имеются экспериментальные данные, указывающие на то, что высокая  $T_{\text{пл}}$  может быть обусловлена переходом полимеров при нагревании в твердом состоянии из низкосимметричной кристаллической структуры в высокосимметричную — гексагональную, которая допускает большую вращательную свободу цепей. В результате этого увеличивается конформационный беспорядок внутри кристаллов и, соответственно, энтропия кристаллического состояния, что в свою очередь может привести к уменьшению  $\Delta S$ . Многие высокоплавкие полимеры, в том числе и полифторэтилены, характеризуются сравнительно низкими значениями  $\Delta H$ , и их высокая  $T_{\text{пл}}$ , следовательно, обусловлена низкими значениями  $\Delta S$  [1]. Размеры кристаллов, которые могут изменяться при нагревании, также оказывают влияние на  $T_{\text{пл}}$  полимеров [1, 2].

Таким образом, для структурной интерпретации  $T_{\text{пл}}$  необходимо знать не только структуру полимера в условиях комнатной температуры, но и структурные изменения и превращения при увеличении температуры вплоть до  $T_{\text{пл}}$ . С целью исключения влияния химического состава на их  $T_{\text{пл}}$  желательно исследовать полимеры (или сополимеры), построенные из одних и тех же групп и отличающиеся лишь порядком расположения этих групп по цепи.

Две системы, а именно сополимеры тетрафторэтилена с этиленом (I) и с винилиденфторидом (II), удовлетворяющие этому условию, исследованы в настоящей работе. Кроме того, рассмотрены также сополимеры тетрафторэтилена с трифторметиленом (III), в которых вместо групп  $\text{CH}_2$  имеются группы  $\text{CF}_2$ . Условия полимеризации и характеристики исследованных образцов фторполимеров даны в [3, 4]. Молекулярные массы их достаточно велики, чтобы не оказывать влияния на  $T_{\text{пл}}$ . Аппаратура и методы рентгеновского исследования в больших и малых углах, а также методики обработки рентгеновских данных описаны ранее [5—7].

На рис. 1 приведены кривые зависимости  $T_{\text{пл}}$  от состава для указанных выше сополимеров [4, 8]. Видно, что при одинаковом содержании атомов фтора (а следовательно, и остальных) в сополимерах II и III их  $T_{\text{пл}}$  практически совпадают между собой, линейно понижаясь с увеличением со-

жания атомов водорода вплоть до состава, соответствующего гомополимеру — политрифтторэтилену (ПТРФЭ). Минимальная  $T_{\text{пл}}$  сополимера I ( $\sim 130^\circ$ ) достигается при соотношении  $\text{CF}_2/\text{CH}_2 = 3/2$ . При дальнейшем уменьшении этого соотношения  $T_{\text{пл}}$  повышается и для состава, соответствующего  $\text{CF}_2/\text{CH}_2 = 1$ , т. е. для гомополимера ПВДФ составляет  $170-180^\circ$  [7]. Иначе обстоит дело при введении в цепи ПТФЭ мономерных

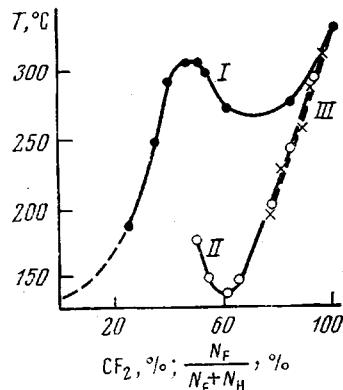


Рис. 1

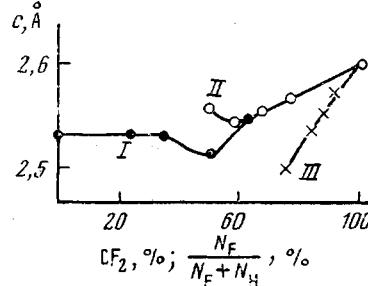


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость температуры плавления от состава сополимеров I—III

Рис. 2. Зависимость проекции углеродного зигзага на ось  $c$  от состава сополимеров I—III

звеньев этилена. Пока содержание их невелико (до 10%)  $T_{\text{пл}}$  снижается так же, как и для остальных двух сополимеров. Однако в дальнейшем  $T_{\text{пл}}$  понижается менее резко и достигает минимума ( $\sim 270^\circ$ ) в области составов, соответствующих 25–40 мол. % этилена. При последующем увеличении содержания этилена в сополимере I до 50 мол. %  $T_{\text{пл}}$  вновь повышается, достигая  $305-315^\circ$ , в зависимости от степени регулярности чередования мономерных звеньев тетрафторэтилена (ТФЭ) и этилена [4].

Из кривых плавления сополимеров I и II следует, таким образом, что при одинаковом химическом составе этих сополимеров только за счет различия в порядке расположения групп  $\text{CF}_2$  и  $\text{CH}_2$   $T_{\text{пл}}$  различается на  $130-140^\circ$ . В то же время, при одинаковом химическом составе сополимеров II и III  $T_{\text{пл}}$  их совпадают, хотя в цепи ПТФЭ здесь входят различные группы  $\text{CH}_2$  или  $\text{CHF}$ .

Взятые из литературы [7, 9, 10] значения  $\Delta H$  и  $\Delta S$  для ПТФЭ, ПВДФ и сополимера I эквимольного состава приведены в табл. 1. Температуру плавления ПТРФЭ и сополимера II аналогичного состава определяли экспериментально с помощью дифференциально-сканирующего микрокалориметра ДСМ-2. Полученные таким образом значения  $\Delta H_m^*/M_0$ , где  $M_0$  — молекулярная масса чередующейся единицы, зависят от степени кристаллич-

Таблица 1

Термодинамические параметры, характеризующие плавление некоторых фторполимеров

Полимер, сополимер	Содержание $\text{CF}_2$ или $N_f$ / $N_f + N_m$ , %	$T_{\text{пл}}$ , °C	$X$ , %	$\Delta H_m^*/M_0$ , кал/г	$\Delta H_m$ , кал/моль	$K_K$	$\Delta S_m$	$\Delta S_m$ / связь, кал/моль·град
							ккал/моль	
ПТФЭ	100	327	72	13,7	1370	0,66	2,28	1,14
ПТРФЭ	75	195	71	20,1	1650	0,65	3,52	1,76
II	75	200	75	21,3	1740	0,67	3,70	1,85
I	50	305	62	27,1	3470	0,70	6,00	1,50
ПВДФ	50	170	47	25,0	1600	0,73	3,62	1,81

ности  $X$  образца. Для удобства сравнения в табл. 1 приведены значения  $\Delta H_m/M_0 = \Delta H_m^*/M_0 X$ , т. е. удельной теплоты плавления, отнесенной к 1 г полностью кристаллического вещества, а также значение  $\Delta S$  в расчете на одну С—С-связь.

Рассмотрим теперь основные структурные характеристики исследуемых фторополимеров и сополимеров, а также их изменения при нагревании

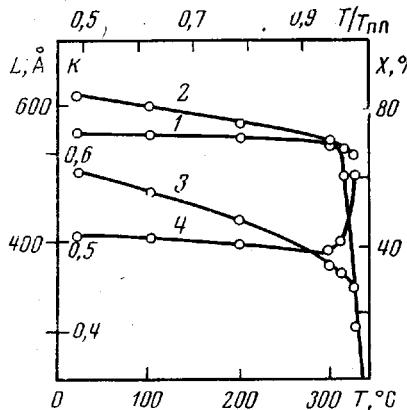


Рис. 3

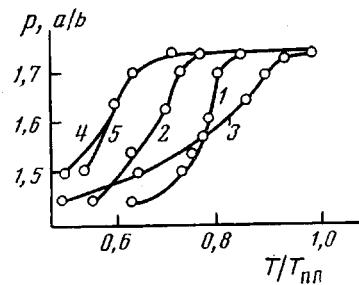


Рис. 4

Рис. 3. Степень кристалличности  $X$  (1), коэффициент упаковки макромолекул в кристаллитах  $K_k$  (2), аморфных областях  $K_a$  (3) и поперечные размеры кристаллитов  $L$  (4) ПТФЭ в зависимости от температуры

Рис. 4. Температурные изменения отношения кристаллографических осей  $a/b$  или их проекций  $a \sin \beta / b \sin \alpha (p)$  в сополимере I, содержащем 24 (1); 35 (2); 50 (-78°) (3); 50 (0°) (4) и 61 мол. % ТФЭ (5)

вплоть до  $T_{пл}$ . На рис. 2 приведены кривые зависимости от состава проекции одного углеродного зигзага на направление цепи  $c'$ , соответствующее в большинстве рассматриваемых случаев периоду идентичности  $c$ . Наиболее сильное различие в  $c'(c)$  наблюдается для ПТРФЭ и сополимеров с винилиденфторидом (ВДФ) и этиленом аналогичного состава (2,50 и 2,75 Å), а также для ПВДФ и эквимольного сополимера I (2,56 и 2,515 Å).

ПТФЭ. Кристаллическая и молекулярная структура полимера подробно изучена в [11, 12]. Отличительной особенностью ПТФЭ является наличие фазового перехода первого рода при 19–20° (т. е. на 300° ниже  $T_{пл}$ ), связанного с переходом порядок — частичный беспорядок и обусловленного исключительно обтекаемой формой жестких, цилиндрических цепей полимера. Другой особенностью ПТФЭ являются большие размеры кристаллитов, достигающие в направлении цепей более 1000 Å [2]. Благодаря исключительной регулярности строения макромолекул, ПТФЭ относится к истинным гомополимерам [1], на что указывает поведение его вблизи  $T_{пл}$  (рис. 3). Вплоть до температур на несколько градусов ниже  $T_{пл}$  степень кристалличности  $X$  и поперечные размеры кристаллитов  $L$  не изменяются, и лишь при температуре выше 320° наблюдается резкое понижение  $X$  и увеличение  $L$ . Вычисленный из параметров элементарной ячейки коэффициент молекулярной упаковки в кристаллитах  $K_k$  линейно уменьшается с повышением температуры от 20 (0,66) до 320° (0,60). Этот же коэффициент для аморфных областей  $K_a$ , рассчитанный из положения аморфного гало на дифрактограмме полимера [7], в указанном выше интервале температур уменьшается с 0,58 до 0,46. Такая разница в изменении  $K_k$  и  $K_a$  при нагревании обусловлена тем, что тепловое расширение аморфных областей в ПТФЭ значительно больше, чем кристаллитов. Это видно из табл. 2, в которой приведены рассчитанные экспериментально средние значения коэффициента объемного расширения кристаллитов  $\bar{\alpha}_k$  и аморфных областей  $\bar{\alpha}_a$  ПТФЭ и некоторых других фторополимеров.

**Сополимеры I.** Кристаллическая и молекулярная структура этих сополимеров изучена в [4]. Сополимеры характеризуются тенденцией к чередованию мономерных звеньев ТФЭ и этилена, которая наиболее четко выражена в сополимере эквимольного состава. Любые отклонения от строгого чередования мономерных звеньев ТФЭ и этилена являются дефектами, оказывающими существенное влияние на плотность и порядок упаковки цепей в кристаллической решетке и на свойства сополимера [4]. В сополимере I эквимольного состава, полученном при  $-78^\circ$ , чередование звеньев ТФЭ и этилена более строгое, чем в сополимере, полученном при

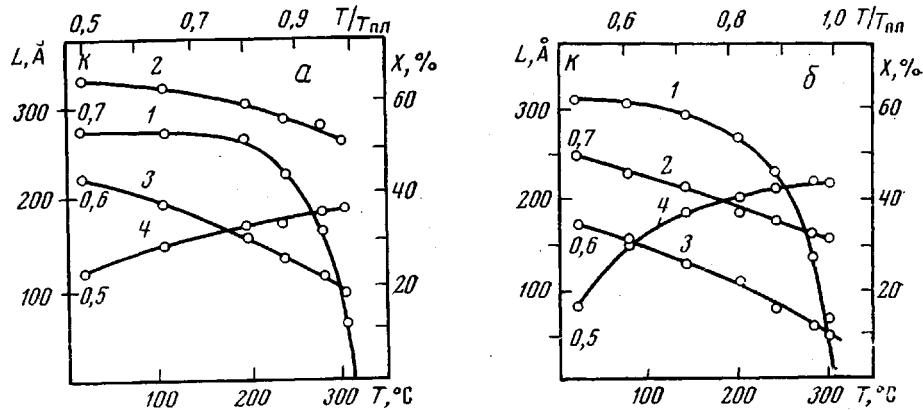


Рис. 5. Зависимость  $X(1)$ ,  $K_c(2)$ ,  $K_a(3)$  и  $L(4)$  от температуры для сополимера I, полученного полимеризацией при  $-78^\circ$  (a) и  $0^\circ$  (b)

$0^\circ$ . В связи с этим выше  $K_c=0,73$  (0,70) и  $T_{пл}=315^\circ$  ( $305^\circ$ ), а отношение проекций кристаллографических осей  $a \sin \beta / b \sin \alpha$  триклинической элементарной ячейки сильнее отличается от 1,73 (рис. 4). При нагревании менее упорядоченного сополимера (рис. 4, кривая 4) уже вблизи  $T \approx 0,7 T_{пл}$   $a \sin \beta / b \sin \alpha \rightarrow 1,73$ , т. е. наблюдается переход в гексагональную

Таблица 2  
Температурные коэффициенты объемного расширения и составляющие энтропии плавления некоторых фторполимеров

Полимер, сополимер	Содержание $CF_3$ или $N_F$ $N_F + N_M$ , %	$\bar{\alpha}_R \cdot 10^4$	$\bar{\alpha}_a \cdot 10^4$	$\Delta V_M$ , см <sup>3</sup> /г	$\Delta S_V$	$(\Delta S_M)_V$ / связь
		град <sup>-1</sup>	град <sup>-1</sup>		кал/моль·град	
ПТФЭ	100	3,7	9,5	0,145	0,38	0,76
ПТРФЭ	75	6,2	7,2	0,056	0,21	1,55
I	75	6,5	7,7	0,062	0,24	1,61
ПВДФ	50	3,3	8,7	0,135	0,21	1,60
I ( $0^\circ$ )	50	5,2	10,5	0,145	0,36	1,14
I ( $-78^\circ$ )	50	3,7	10,5	0,185	—	—

форму, характеризующую ротационно-кристаллическое состояние. В упорядоченном сополимере (рис. 4, кривая 3) переход в гексагональную форму завершается лишь при  $T > 0,9 T_{пл}$  и соответственно коэффициенты объемного расширения кристаллов в более упорядоченном сополимере ниже. Сополимеры других составов при нагревании также претерпевают переход от низкосимметричной формы (моноклинической или ромбической) к более высокосимметричной (гексагональной). Там, где при комнатной температуре отношение  $a/b$  или  $a \sin \beta / b \sin \alpha$  ближе к 1,73, переход этот завершается при более низкой температуре (рис. 4). Регулярность чередования мономерных звеньев ТФЭ и этилена в сополимере I эквимольного состава.

влияет также на характер изменения  $X$ ,  $K_a$  и  $L$  при нагревании, тогда как  $K_a$  в обоих образцах практически совпадает во всем интервале температур (рис. 5). Продольные размеры кристаллитов  $L_{001}$ , соответствующие толщине ламелей, можно оценить, зная величину большого периода  $d$ , которая закономерно растет с увеличением содержания в сополимере  $\text{CF}_2$ -групп (рис. 6), и степень кристалличности образца  $X: L_{001} = Xd$ .

Сополимеры II в отличие от сополимеров I во всей области составов являются статистическими сополимерами. Сополимеры II, содержащие от 75 до 53,5 мол.%  $\text{CF}_2$ , кристаллизуются в ромбической сингонии

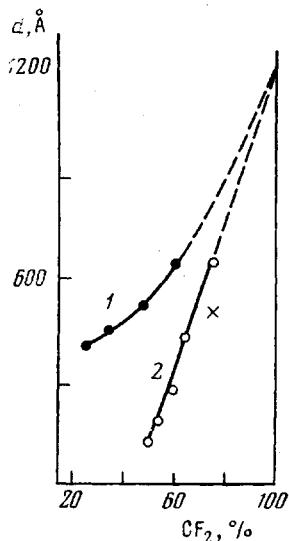


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость большого периода  $d$  от состава сополимеров I (1) и II (2) (крест соответствует ПТФРЭ)

Рис. 7. Зависимость от температуры отношения  $a/b$  для сополимера II, содержащего 75 (1); 65 (2); 60 (3) и 50 мол.%  $\text{CF}_4$  (4)

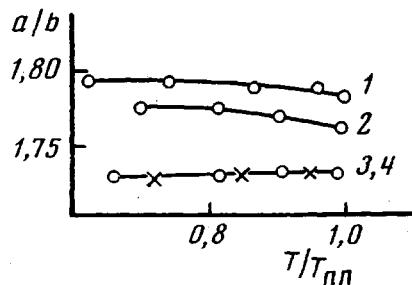


Рис. 7

с отношением кристаллографических осей  $a/b=1,80-1,73$  (рис. 7) [7, 13]. Как и в сополимере I, не обнаружено какого-либо изменения конформации цепей (представляющей собой искаженный плоский зигзаг  $T^+$ ,  $T^-$ ) при нагревании сополимеров различного состава до  $T_{пл}$ . Лишь для состава, соответствующего 50%  $\text{CF}_2$  (ПВДФ), при обычных давлениях наиболее стабильной является свернутая конформация  $TGTG'$  и моноклинная элементарная ячейка ( $\alpha$ -форма [14, 15]). Однако достаточно на 3–4% увеличить содержание групп  $\text{CF}_2$ , чтобы стабилизировать только ромбическую  $\beta$ -форму с отношением  $a/b=1,73$  [16]. При нагревании сополимеры II в отличие от сополимера I не переходят в гексагональную форму и отношение осей  $a/b$  в них почти не изменяется (рис. 7).

Структурные изменения в сополимере II, содержащем 75%  $\text{CF}_2$  и в  $\alpha$ -форме ПВДФ при нагревании представлены на рис. 7, 8, а, б. При нагревании кристалличность сополимера начинает понижаться почти сразу же, тогда как в ПВДФ изменение  $X$  становится заметным лишь при  $T>0,85 T_{пл}$ . Еще большая разница наблюдается в поведении  $K_a$  и  $K_c$ . Так, для ПВФ характерно низкое тепловое расширение в кристаллитах и значительное – в аморфных областях. В сополимере же  $K_a$  и  $K_c$  при нагревании понижаются почти параллельно.

Большой период с увеличением содержания  $\text{CF}_2$ -групп в сополимере II растет значительно быстрее, чем в сополимере I (рис. 6). Численные значения  $d$ , однако, в сополимере II всегда ниже, и для состава, соответствующего ПВДФ, различаются почти в 4 раза. Экстраполяция  $d$  в сополимерах I и II до состава, соответствующего ПТФРЭ, приводит приблизительно к одинаковой величине порядка 1100–1300 Å.

Сополимеры III. В литературе отсутствуют какие-либо данные о структуре этого сополимера. Проведенные нами рентгеновские исследо-

вания показали, что замещение атомов фтора атомами водорода в цепях сополимера III происходит статистически. Замена 2,5% атомов фтора приводит к заметному ухудшению продольного порядка в кристаллитах ПТФЭ. Рентгенограмма такого сополимера при  $22^\circ$  соответствует рентгенограмме чистого высокомолекулярного ПТФЭ выше  $30^\circ$  и характеризуется размытием рефлексов на 7- и 8-й слоевых линиях [11]. При увеличении числа замещенных атомов фтора до 5% упомянутые выше изменения в рентгеновской дифракционной картине ПТФЭ становятся более отчетливыми. Спиральная конформация цепей сохраняется, но вследствие статистического распределения в них атомов водорода спираль становится нерегулярной и, по-видимому, менее свернутой, как это имеет место

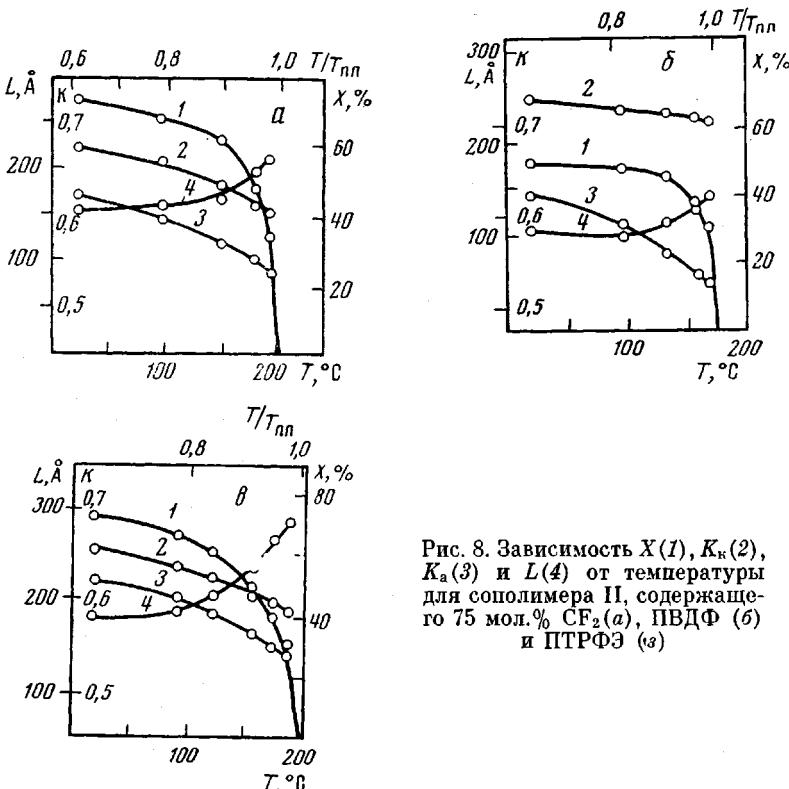


Рис. 8. Зависимость  $X(1)$ ,  $K_c(2)$ ,  $K_a(3)$  и  $L(4)$  от температуры для сополимера II, содержащего 75 мол. %  $CF_2$  (а), ПВДФ (б) и ПТРФЭ (в)

в ПТФЭ при увеличении температуры [12]. При замещении более 8% атомов фтора цепи принимают конформацию искаженного плоского зигзага  $T^+T^-$ . С увеличением содержания атомов Н в сополимере III усиливается беспорядок внутри кристаллитов и все отчетливее проявляется ротационно-кристаллическое состояние. Несмотря на изменение конформации цепей, гексагональный характер упаковки их (типичный для ПТФЭ) в сополимере сохраняется во всей области составов. Лишь в самом ПТРФЭ обнаружено незначительное ромбическое искажение ( $a/b=1,71$  [7]), которое снижается при незначительном повышении температуры полимера.

Таким образом, сополимеры III, в том числе и ПТРФЭ, можно рассматривать как ПТФЭ, в котором до 25% атомов F статистически замещается атомами H, являющимися дефектами кристаллической решетки. Дефектность структуры отчетливо видна при нагревании ПТРФЭ (рис. 8, в).

Из приведенных выше данных следует, что плавление всех рассмотренных полимеров (кроме ПТФЭ) и сополимеров носит диффузный характер. Так, если в ПТФЭ степень кристалличности начинает уменьшаться лишь при  $T > 0,97 T_{pl}$ , то в остальных образцах — при  $T = 0,7—0,9 T_{pl}$ . Причиной этого является наличие любых нерегулярностей в цепях. На примере сополимера I эквимольного состава видно, что с увеличением регулярности

передования мономерных звеньев ТФЭ и этилена уменьшается интервал плавления (рис. 5). Для рассмотренных выше фторполимеров интервалы плавления увеличиваются в ряду: ПТФЭ — ПВДФ — сополимер I ( $-78^\circ$ ) — сополимер I ( $0^\circ$ ) — сополимер II — ПТРФЭ, из чего следует, в частности, что сополимер I скорее можно считать гомополимером, чем ПТРФЭ. Температурные коэффициенты расширения кристаллической решетки увеличиваются приблизительно в такой же последовательности от 3 до  $6,5 \cdot 10^{-4}$  град $^{-1}$ , тогда как значения  $\alpha_a$  для рассматриваемых фторполимеров меньше различаются между собой. Эти данные указывают на то, что расширение кристаллической решетки при нагревании в значительной степени зависит от дефектности строения полимерных цепей. Общим для всех рассмотренных выше систем является увеличение поперечных размеров кристаллитов при увеличении температуры (в основном обратимое). Если в сополимере I рост кристаллитов начинается уже при температуре чуть выше комнатной [17], то в ПТФЭ лишь при  $T > 0,95 T_{\text{пл}}$ . Обратимое изменение размеров кристаллитов с температурой наблюдали и в других полимерах [18, 19]. Основной причиной этого, по-видимому, является плавление мелких дефектных кристаллитов (о чем свидетельствует одновременное уменьшение степени кристалличности) и повторная кристаллизация при охлаждении [18].

Рассмотрим причины высокой  $T_{\text{пл}}$  ПТФЭ. Из приведенных в табл. 1 данных следует, что она обусловлена низкой энтропией плавления полимера, которая определяется прежде всего строением его цепей, а именно: 1) высокой жесткостью их, о чем свидетельствуют исключительно большие продольные размеры кристаллитов и 2) линейностью и «обтекаемостью» цепей, имеющих почти цилиндрическую форму [11]. За счет последнего переход в ротационно-кристаллическое состояние наблюдается уже при комнатной температуре, т. е. на  $300^\circ$  ниже  $T_{\text{пл}}$ . Это, а также низкий коэффициент упаковки макромолекул указывают на слабое межмолекулярное взаимодействие в кристаллах ПТФЭ, что согласуется с низким значением  $\Delta H$ . С повышением температуры межмолекулярное взаимодействие уменьшается, однако вследствие сохранения жесткости и обтекаемости цепей увеличение их вращательной свободы не нарушает поперечный порядок упаковки макромолекул. Возможность появления в цепях ПТФЭ при повышении температуры последовательностей типа  $T^+T^-$  [20] (вместо обычных для него  $T^+T^+$ ) не меняет направление цепей и вряд ли заметно препятствует упаковке их в кристаллической решетке, однако оказывается на возрастании энтропии кристаллического состояния. При плавлении в основном сохраняется спиральная конформация  $T^+T^+$  с включенными в нее последовательностями  $T^+T^-$ , тогда как доля гош-изомеров в расплаве составляет 5% [9]. В результате этого возрастание конформационной (конфигурационной) составляющей энтропии  $(\Delta S_m)_v = \Delta S_m - \Delta S_v$  оказывается незначительным (табл. 2); здесь  $\Delta S_v$  — составляющая энтропии плавления, обусловленная увеличением удельного объема  $\Delta V_m$  при плавлении кристаллитов:  $\Delta S_v = \alpha / \beta \cdot \Delta V_m$ , где  $\alpha$  — изобарный температурный коэффициент объемного расширения,  $\beta$  — изотермическая сжимаемость [1].

Из имеющихся в литературе данных [1] следует, что  $\Delta S_v$  кристаллизующихся полимеров составляет обычно 25—50% экспериментально наблюдавшейся энтропии плавления. Поэтому при количественном анализе влияния молекулярной конформации на плавление необходимо учитывать эту составляющую энтропии плавления. К сожалению, для других фторполимеров значение  $\Delta S_v$  не определено.

Для оценки  $\Delta S_v$  мы воспользовались значениями  $\alpha_k$  и  $\Delta V$  (табл. 2), полученными из данных высокотемпературной рентгенографии  $\Delta V = \Delta V_a - \Delta V_k$ , где  $V_a$  и  $V_k$  — удельные объемы аморфных участков и кристаллитов в состоянии предплавления соответственно. Полученная таким образом величина  $\Delta V$  для ПТФЭ ( $0,145 \text{ см}^3/\text{г}$ ) хорошо совпала с приведенным в [9] значением  $\Delta V = 0,141 \text{ см}^3/\text{г}$ . Воспользовавшись значением  $\beta$  для

ПТФЭ [9] в предположении, что сжимаемость его и остальных фторполимеров существенно не различается между собой, получим  $\Delta S_v$ . Для удобства сравнения в табл. 2 эта величина, а также  $(\Delta S_m)_v$  приведены в расчете на одну связь С—С. Из табл. 1 и 2 видно, что  $T_{пл}$  исследованных фторполимеров в основном определяется  $\Delta S_m$  и в первую очередь ее конформационной составляющей. Значения  $\Delta H$  всех полимеров (кроме ПТФЭ) близки между собой.

Таким образом, резкое уменьшение  $T_{пл}$  при замещении в цепях ПТФЭ части атомов фтора на атомы водорода (в группах CHF, CH<sub>2</sub> или C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) не связано с уменьшением межмолекулярного взаимодействия за счет нарушения регулярности строения цепей, так как плотность упаковки макромолекул при этом почти не изменяется (в некоторых случаях даже увеличивается). На примере ПТРФЭ и сополимера II аналогичного состава видно, что сходство их  $T_{пл}$  объясняется близостью  $\Delta H$  и  $\Delta S$ . Из приведенных выше рентгеновских данных (рис. 2, 6 и 8) следует, что такие структурные характеристики, как  $K$ ,  $X$ ,  $d$  и  $L$  близки между собой и при нагревании изменяются аналогичным образом. Тип конформации цепей ( $T^+T^-$ ) в ПТРФЭ и сополимере II одинаков, но отношение осей  $a/b$  в ПТРФЭ ближе к 1,73 (1,71 по сравнению с 1,80 в сополимере II). В отличие от ПТРФЭ сополимер II не переходит в ротационно-кристаллическое состояние при нагревании вплоть до  $T_{пл}$  (рис. 7), однако влияние этого фактора при сходстве остальных структурных характеристик, по-видимому, компенсируется несколько большей величиной  $\Delta H_m$  для сополимера II (табл. 1).

Рост  $T_{пл}$  сополимеров II и I при содержании в них групп CH<sub>2</sub> более 40 мол. % происходит одновременно с усилением тенденции к чередованию групп CF<sub>2</sub> и CH<sub>2</sub> в первом случае и мономерных звеньев C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> — во втором. Для состава, соответствующего ПВДФ и эквимольному сополимеру I, такая тенденция максимальна и соответственно максимальна  $T_{пл}$ , которая, однако, у сополимера I на 130—140° выше, чем у ПВДФ. Следует отметить, что у ПВДФ и сополимера I также имеются нарушения в чередовании соответствующих групп. Для ПВДФ такими нарушениями являются участки «голова к голове» и «хвост к хвосту», содержание которых по данным ЯМР-спектроскопии постоянно и составляет ~10% [21], для сополимера I — участки, обогащенные ТФЭ или этиленом. Доля таких дефектов в цепях сополимера I, полученного при 0°, составляет 13—14% [4]. В сополимере I, полученном при —78°, эта величина, согласно рентгеновским данным [4], ниже и соответственно выше значение  $K_k=0,73$  и ниже  $\bar{a}_k$ ; однако на  $T_{пл}$  это сказывается незначительно ( $\Delta T_{пл}=10^\circ$ ). Судя по значениям  $K_k$  и  $\bar{a}_k$ , межмолекулярное взаимодействие в ПВДФ не должно быть слабее, чем в сополимере I, хотя теплота плавления ПВДФ и несколько ниже (табл. 1).

Из табл. 1 и 2 видно, что различие в  $T_{пл}$  сополимера I и ПВДФ в основном определяется различием в их энтропии плавления и особенно ее конформационной составляющей  $(\Delta S_m)_v$ . Таким образом, строение самих макромолекул и поведение их при нагревании определяют различие в  $T_{пл}$  ПВДФ и сополимера I. Расположение групп CF<sub>2</sub> и CH<sub>2</sub> в сополимере I таково, что цепи совершенно не напряжены и за счет сильного взаимодействия вдоль цепи атомов различного сорта имеет место даже сокращение углеродного зигзага на 0,02 Å по сравнению с ПЭ. Сильное взаимодействие вдоль цепи чередующихся атомов фтора и водорода является причиной того, что цепи в кристаллитах сополимера I находятся только в одной конформации (TT), а также причиной высокой их жесткости и соответственно большой длины складок цепей (рис. 6).

В ПВДФ цепи не могут принимать конформацию плоского зигзага (TT) из-за перекрывания соседних по цепи атомов фтора, и наиболее стабильной является спиральная конформация  $TGTG'$  [15, 22]. Конформация искаженного плоского зигзага ( $T^+T^-$ ), образующаяся при полимеризации ВДФ в полярной среде [5] или в процессе ориентационной вытяжки полимера

[22] является менее стабильной и характеризуется меньшей глубиной потенциальной ямы ( $-0,48$  ккал/моль по сравнению с  $-1,46$  ккал/моль для конформации  $TGTG'$  [23]). И хотя в этой конформации цепи уложены в кристаллитах плотнее ( $K_c=0,75$  по сравнению с  $0,733$  для  $TGTG'$  [7]), более стабильной все же является рыхлая упаковка. Способность макромолекул ПВДФ сравнительно легко изменять свою конформацию свидетельствует об их гибкости, и поэтому длина складок цепей при обычных условиях почти в 4 раза короче, чем в сополимере I [4]. Такое различие в жесткости цепей ПВДФ и сополимера I скорее всего и является основной причиной различия их энтропии и  $T_{пл}$ .

Еще одно различие между ПВДФ и сополимером I заключается в том, что ПВДФ, как и все сополимеры II, при нагревании не переходит в ротационно-кристаллическое состояние. Даже гексагональная упаковка цепей  $\beta$ -ПВДФ не связана с ротационно-кристаллическим состоянием и не допускает характерную для него большую вращательную свободу хребта цепей. Следовательно, в ПВДФ при нагревании возрастание энтропии кристаллического состояния должно быть меньшим, чем в сополимере I, что также вносит свой вклад в  $\Delta S_m$ .

Таким образом, в рассмотренных выше системах температура плавления не определяется величиной межмолекулярного взаимодействия, которая в ПВДФ, например, значительно сильнее, чем в ПТФЭ. Основным фактором, влияющим на  $T_{пл}$ , является строение самих макромолекул и в первую очередь жесткость их, которая определяет размеры кристаллитов и набор возможных конформаций. Другим фактором — способ упаковки цепей в кристаллитах, от которого зависит, какая часть конформаций может реализоваться внутри кристаллита ниже  $T_{пл}$ . Оба эти фактора фиксируют величину  $\Delta S$  и соответственно  $T_{пл}$ .

Авторы приносят искреннюю благодарность И. И. Дубовик и Ю. К. Годовскому за измерения теплот плавления ряда полимеров.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
23 III 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Мандельберн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1965.
2. D. C. Basset, R. Davitt, *Polymer*, 15, 721, 1974.
3. Р. А. Набережных, Е. В. Волкова, А. Д. Сорокин, А. В. Фокин, Изв. АН СССР, серия химич. 1974, 232.
4. Е. Л. Гальперин, Р. А. Набережных, Д. Я. Цванкин, А. Д. Сорокин, Е. В. Волкова, Сб. Карбоцепные полимеры, «Наука», 1977.
5. Е. Л. Гальперин, Б. П. Космынин, Л. А. Асланян, М. П. Мленик, В. К. Смирнов, Высокомолек. соед., A12, 1654, 1970.
6. Е. Л. Гальперин, Б. П. Космынин, Высокомолек. соед., A15, 2556, 1973.
7. Е. Л. Гальперин, Высокомолек. соед., B17, 803, 1975.
8. Р. А. Набережных, А. Д. Сорокин, Е. Л. Гальперин, Е. В. Волкова, А. Ф. Симакина, Высокомолек. соед., B19, № 1, 1977.
9. H. W. Starkweather, R. H. Boyed, *J. Phys. Chem.*, 64, 410, 1960.
10. K. Nakagawa, Y. Ishida, *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, 11, 2153, 1973.
11. C. W. Bunn, E. R. Howells, *Nature*, 174, 549, 1954.
12. E. S. Clark, L. T. Muus, *Z. Kristallogr.*, 117, 108, 119, 1962.
13. С. С. Лещенко, В. Л. Карпов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 1, 1538, 1959.
14. Е. Л. Гальперин, Б. П. Космынин, Высокомолек. соед., A11, 1432, 1969.
15. R. Hasegawa, Y. Takahashi, Y. Chatani, H. Todokoro, *Polymer J.*, 3, 600, 1972.
16. W. W. Doll, J. B. Lando, *J. Macromolec. Sci.*, B4, 897, 1970.
17. И. М. Абрамова, Л. Г. Казарян, Н. И. Больщакова, В. С. Тихомиров, В. И. Серенков, Высокомолек. соед., A17, 2338, 1975.
18. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 187, 126, 1969.
19. J. R. Hardin, G. S. V. Yeh, *J. Macromolec. Sci.*, B7, 375, 1973.
20. T. W. Bates, W. H. Stokmayer, *Macromolecules*, 1, 17, 1968.
21. C. W. Wilson, *J. Polymer Sci.*, A1, 1305, 1963.
22. Е. Л. Гальперин, Ю. В. Строгалин, М. П. Мленик, Высокомолек. соед., 7, 933, 1965.
23. R. Hasegawa, M. Kabayashi, H. Todokoro, *Polymer J.*, 3, 591, 1972.