

УДК 541.64:536.58

О ТЕМПЕРАТУРЕ СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНА

B. П. Привалко

На основании термодинамических соображений сделан вывод о том, что температуры стеклования политетрафторэтилена и полиоксиметилена совпадают с температурами γ -релаксации в аморфной фазе. Высказано предположение, что аномально низкие значения температур стеклования этих жесткоцепных полимеров по сравнению с неполярными полимерами обусловлены принципиальными различиями в природе гибкости макромолекул.

Разнообразие морфологии молекулярной агрегации в кристаллизующихся полимерах обуславливает множественность температурных переходов [1, 2], что обычно затрудняет однозначное определение температуры стеклования T_c . В этом отношении типичным примером может служить ПЭ, для которого вопрос о надежной оценке T_c до настоящего времени продолжает оставаться дискуссионным [3–7]. Подобное положение наблюдается и в случае двух других высококристаллических полимеров симметричного строения — ПТФЭ и полиоксиметилена (ПОМ), низкочастотное релаксационное поведение которых во многом аналогично ПЭ [8]. Значения температур максимумов механических потерь в кристаллических и аморфных областях ПТФЭ и ПОМ, соответствующих частоте измерения $\sim 1 \text{ гц}$ [8–11], приведены в табл. 1. Из приведенных данных видно, что в температурном интервале ниже температуры плавления $T_{\text{пп}}$ для обоих полимеров обнаружены два процесса механической релаксации в аморфной фазе, для отнесения одного из которых к стеклованию требуется привлечение независимых экспериментальных или теоретических критериев. В обзоре Бойера [1] был перечислен ряд таких критериев, важнейшими из которых считаются следующие: I. $\Delta\alpha T_c \approx 0,113$ или $\alpha_{\text{ж}} T_c \approx 0,160$ (где $\Delta\alpha = \alpha_{\text{ж}} - \alpha_c$, $\alpha_{\text{ж}}$ и α_c — значения коэффициентов объемного термического расширения аморфного полимера соответственно выше и ниже T_c); II. $T_c/T_{\text{пп}} = 1/2$ (для полимеров симметричного строения) или $2/3$ (для полимеров асимметричного строения); III. Релаксационные свойства расплава полимера вблизи T_c описываются уравнением Вильямса — Ленделя — Ферри [12].

Как было показано в работах [13–16], критерий I не может считаться строгим количественным соотношением для полимеров различного строения. Аналогичный вывод относительно критерия II можно сделать на основании результатов работы Аскадского [17], в которой была замечена тенденция к закономерному изменению отношения $T_c/T_{\text{пп}}$ в зависимости от соотношения плотностей полимера в кристаллическом и аморфном состояниях. Наконец, применение критерия III при обсуждении температурной зависимости реологических характеристик расплава ПТФЭ позволило получить расчетное значение $T_c = 400^\circ\text{K}$ [18, 19], которое хорошо согласуется с температурой α -процесса (табл. 1). Однако, по нашему мнению, такое совпадение является случайным ввиду того, что реологические исследования расплава ПТФЭ ограничиваются достаточно уз-

ким температурным интервалом от $T_{\text{пл}}=600^\circ\text{K}$ до температуры начала интенсивной термоокислительной деструкции при 650°K [18], в котором температурная зависимость релаксационных процессов в расплавах полимеров обычно подчиняется уравнению Аррениуса — Френкеля [20]. Этот вывод подтверждается результатами работы Виноградова [21]. Уместно также заметить, что имеются основания [22] отнести α -процесс в ПТФЭ к подвижности участков цепей в упорядоченных (кристаллических или паракристаллических) областях.

Таким образом, из приведенных данных следует, что трех рассмотренных выше критерии оказывается недостаточно для корректной иден-

Таблица 1
Temperatury osnovnykh relaksacionnykh processov v PTFE i POM

Полимер	Temperatura processa relaksatsii, °K		
	γ	β	α
ПТФЭ	180 (аморфный)	300 (кристаллический)	390 (аморфный)
ПОМ	200 »	275 (аморфный)	400 (кристаллический)

тификации T_c для ПТФЭ и ПОМ. Для этой цели, однако, мы воспользовались более фундаментальными термодинамическими критериями, применимыми к широкому кругу низкомолекулярных и полимерных жидкостей [23—29]; IV. $T_2/T_c=1,2-1,3$ (где T_2 — гипотетическая температура фазового перехода второго рода в жидкости, при которой избыточная энтропия последней $\Delta S_{\text{изб}}$ обращается в нуль [30]). V. $(\Delta S_c)_{\text{изб}}=0,7-0,8 \text{ э.е.}$ в расчете на элементарную структурную «бусинку» (обычно единичная связь) главной цепи [24]. Здесь $(\Delta S_c)_{\text{изб}}$ — избыточная энтропия жидкости при T_c , которая рассчитана нами по уравнению

$$\Delta S_{\text{изб}} = \Delta S_{\text{пл}} + \Delta S_{\text{пп}} - \int_{T}^{T_{\text{пл}}} (C_a - C_k) d \ln T,$$

в котором $\Delta S_{\text{пл}}$ — энтропия плавления, $\Delta S_{\text{пп}}$ — энтропия полиморфного превращения в кристалле, C_a и C_k — теплоемкость вещества соответственно в аморфном и кристаллическом состоянии, кал/град моль. Для ПТФЭ $\Delta S_{\text{пл}}=1,14 \text{ э.е.}$ [31], $\Delta S_{\text{пп}}=0,54 \text{ э.е.}$ (при 300°K) [32], причем вклад «конформационной» части $\Delta S_{\text{пп}}$ возрастает от 0,34 э.е. при 300°K до 0,90 э.е. при $T_{\text{пл}}=600^\circ\text{K}$ [32]. Таким образом для ПТФЭ при 600°K $\Delta S_{\text{изб}}=2,24 \text{ э.е.}$ Температурная зависимость теплоемкости кристаллической части ПТФЭ соответственно ниже и выше температуры полиморфного превращения при 300°K , определенная по табулированным данным Бундерлиха [33], описывается линейными уравнениями $C_a=1,28+3,49 \cdot 10^{-3} T$ (интервал $120-240^\circ\text{K}$) и $C_k=7,62+1,3 \cdot 10^{-3} T$ (интервал $320-440^\circ\text{K}$), а в области расплава $600-725^\circ\text{K}$ найдено $C_a=7,28+1,44 \cdot 10^{-3} T$ (звеньев $-\text{CF}_2-$). Для ПОМ, используя скорректированные значения энтальпии плавления $\Delta H_{\text{пл}}=-78 \text{ кал/г}=2,34 \text{ кал/моль}$ [34] и равновесной температуры плавления $T_{\text{пл}}=483^\circ\text{K}$ [35], получаем $\Delta S_{\text{пл}}=4,84 \text{ э.е.}$ Ввиду термической нестабильности ПОМ экспериментальные значения C_a в литературе для широкого температурного интервала отсутствуют, поэтому мы воспользовались значением $C_a=14,9 \text{ э.е.}$ при 180°K [34], которое в сочетании с температурным коэффициентом теплоемкости расплава $1,38 \cdot 10^{-3}$ [36] дает $C_a \approx 8,6+1,38 \cdot 10^{-3} T$. По данным Мелиа [37] $C_k=1,69+2,31 \cdot 10^{-3} T$ (интервал $100-180^\circ\text{K}$, звеньев $-\text{OCH}_2-$). Графики температурной зависимости $\Delta S_{\text{изб}}$ для ПТФЭ (кривая 1) и ПОМ (кривая 2), построенные нами по при-

веденным выше данным в предположении линейной зависимости теплоемкости от температуры, представлены на рис. 1. Поскольку значения C_k в интервале $>300^\circ\text{K}$ практически совпадали с экстраполированными в область ниже $T_{\text{пл}}$ значениями C_a для ПТФЭ, можно сделать вывод о том, что уменьшение $\Delta S_{\text{изб}}$ до 1,68 э.е. при 300°K для этого полимера было обусловлено лишь соответствующим изменением «конформационной» части $\Delta S_{\text{пл}}$ (см. выше). Уменьшение $\Delta S_{\text{изб}}$ ниже 300°K для ПТФЭ и во всем температурном диапазоне ниже $T_{\text{пл}}$ для ПОМ связано с различием темпе-

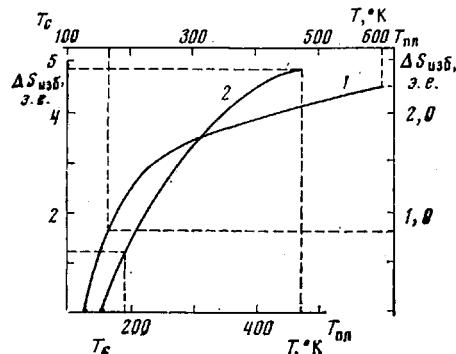


Рис. 1

Рис. 1. Температурная зависимость избыточной энтропии ПТФЭ (1) и ПОМ (2)

Рис. 2. Зависимость отношения $T_2/T_{\text{пл}}$ от σ (1) и $(\Delta S_{\text{пл}})_k$ (2)

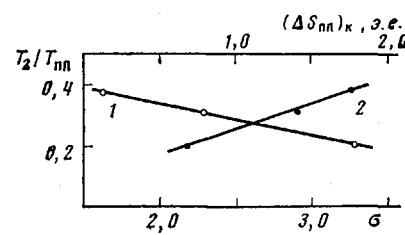


Рис. 2

ратурных коэффициентов теплоемкости аморфной и кристаллической фаз. Как видно из рис. 1, значением $\Delta S_{\text{изб}}=0$ для ПТФЭ и ПОМ отвечает температура T_2 125 и 150°К соответственно. Сравнивая полученные значения с температурами релаксационных процессов в аморфной фазе (табл. 1), можно показать, что для обоих полимеров температуры γ -релаксаций удовлетворяют упомянутым выше термодинамическим критериям VI и V, что дает основание отнести эти переходы к стеклованию. Этот вывод подтверждается характерными изломами на кривых температурной зависимости теплоемкости ПТФЭ и ПОМ при 160 [38] и 195°К [37] соответственно, наличие которых, по мнению Карапша [39], является необходимым и достаточным условием корректной идентификации T_c . Таким образом, результаты Бойера [40] ($T_c=223^\circ\text{K}$ для ПТФЭ) и Бона [9] ($T_c=243^\circ\text{K}$ для ПОМ) нуждаются в пересмотре.

Как можно видеть из данных табл. 2, ПТФЭ, ПОМ и ПЭ обладают нормальными значениями отношения T_2/T_c , однако аномально низкими значениями отношений $T_c/T_{\text{пл}}$ и $T_2/T_{\text{пл}}$. Согласно теории фазовых переходов Исинабэ [41], отношение «критических» температур для стеклообразной и кристаллической фаз полимера (под которыми мы можем понимать соответственно T_2 или T_c и $T_{\text{пл}}$) должно закономерно понижаться при увеличении доли «свернутых» изомеров в полимерной цепи, т. е. при возрастании ее термодинамической гибкости. В качестве количественной меры гибкости макромолекулы можно выбрать параметр жесткости изолированной цепи σ [42] или же «конформационный» вклад в энтропию плавления $(\Delta S_{\text{пл}})_k$ [43, 44]. Табулированные значения этих параметров [42–44] также приведены в табл. 2. Для ПОМ значение $(\Delta S_{\text{пл}})_k$ определяли из термодинамического соотношения [31] $(\Delta S_{\text{пл}})_k=\Delta S_{\text{пл}}[1-(\partial P/\partial T)_v(dT_{\text{пл}}/dP)]$ при $\Delta S_{\text{пл}}=4,85$ э.е. $(\partial P/\partial T)_v=8,91$ атм/град и $(dT_{\text{пл}}/dP)=4,35 \cdot 10^{-2}$ град/атм [31], откуда получили $(\Delta S_{\text{пл}})_k=2,85$ э.е. Данные, приведенные в табл. 2, были использованы для построения графиков зависимости отношения $T_2/T_{\text{пл}}$ от σ и от $(\Delta S_{\text{пл}})_k$ (в расчете на единичную связь главной цепи) (рис. 2). Как видно из рисунка, в отличие

от предсказаний теории [41], а также данных для других полимеров [44] значения $T_2/T_{\text{пл}}$ обнаруживают линейное понижение при возрастании жесткости цепи, выражаемой параметрами σ (или $\Delta S_{\text{пл}}$). По нашему мнению, этот результат показывает, что повышенная жесткость макромолекул ПТФЭ и ПОМ обусловлена главным образом не обычным вандерваальсовым «стериическим» взаимодействием между валентно не связанными атомами [45], а электростатическим отталкиванием одноименно заряженных атомов фтора или кислорода. Возможно, именно эти принципиальные

Таблица 2

Термодинамические характеристики ПЭ, ПТФЭ и ПОМ

Параметр	ПЭ	ПТФЭ	ПОМ	Параметр	ПЭ	ПТФЭ	ПОМ
$T_{\text{пл}}$	418	600	483	T_c	200	160	195
$\Delta S_{\text{пл}}$	2,3 *	1,14 **	4,85 ***	$(\Delta S_c)_{\text{изб}}$	1,14 *	0,7 **	1,35 ***
$(\Delta S_{\text{пл}})_k$	1,77 *	0,78 **	2,85 ***	σ	1,63	3,3	2,3
T_2	160	125	150				

* В расчете на CH_2^- , ** CF_2^- - и *** OCH_2 -группы.

различия в природе собственной гибкости макромолекул являются причиной аномально низких значений T_c (соответственно T_2) ПТФЭ и ПОМ по сравнению с более гибкоцепными неполярными полимерами [7].

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
3 II 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. R. F. Boyer, Rubber Chem. and Technol., 36, 1303, 1963.
2. Р. Ф. Бойер, Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968, стр. 11.
3. K.-H. Illers, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 250, 426, 1972.
4. C. L. Beatty, F. E. Karasz, Bull. Amer. Phys. Soc., 16, 1391, 1971.
5. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., Б12, 102, 1970; А13, 2733, 1971.
6. R. F. Boyer, Macromolecules, 6, 288, 1973.
7. V. P. Privalko, Yu. S. Lipatov, J. Macromolec. Sci., B9, 551, 1974.
8. R. F. Boyer, Plastics and Polymers, 41, 15, 1973.
9. L. Bohn, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 201, 20, 1965.
10. А. Будворд, Дж. Соуэр, Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений, «Мир», 1968, стр. 329.
11. С. Г. Турдей, Х. Кесккула, Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968, стр. 86.
12. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
13. A. A. Miller, Macromolecules, 2, 355, 1969.
14. Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, Высокомолек. соед., А15, 1517, 1973.
15. Yu. S. Lipatov, V. P. Privalko, J. Macromolec. Sci., B7, 481, 1973.
16. A. A. Miller, Macromolecules, 3, 674, 1970.
17. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед. А16, 474, 1974.
18. A. V. Tobolsky, D. Katz, M. Takahashi, J. Polymer. Sci., A1, 483, 1963.
19. G. Ajroldi, C. Garbuglio, M. Ragazzini, J. Appl. Polymer Sci., 14, 79, 1970.
20. G. C. Berry, T. G. Fox, Advances Polymer Sci., 5, 261, 1968.
21. Б. В. Радушкевич, Ю. В. Васильев, А. А. Конкин, Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Химич. волокна, 1966, № 1, 17.
22. K. Tsuge, H. Enjoji, H. Terada, Y. Ogawa, Y. Wada, J. Appl. Phys. Japan, 1, 270, 1962.
23. G. Adam, J. H. Gibbs, J. Chem. Phys., 43, 139, 1965.
24. A. B. Bestul, S. S. Chang, J. Chem. Phys., 40, 3731, 1964.
25. C. A. Angell, J. Phys. Chem., 75, 3698, 1971.
26. A. A. Miller, J. Polymer Sci., 6, A-2, 249, 1968.
27. F. E. Karasz, H. E. Bair, J. M. O'Reilly, J. Phys. Chem., 69, 2657, 1965.
28. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, А. П. Лободина, В. Ф. Шумской, Высокомолек. соед., А16, 2771, 1974.
29. V. P. Privalko, A. P. Lobodina, Europ. Polymer J., 10, 1033, 1975.

К статье Б. М. Гинзбурга и др., к стр. 1208

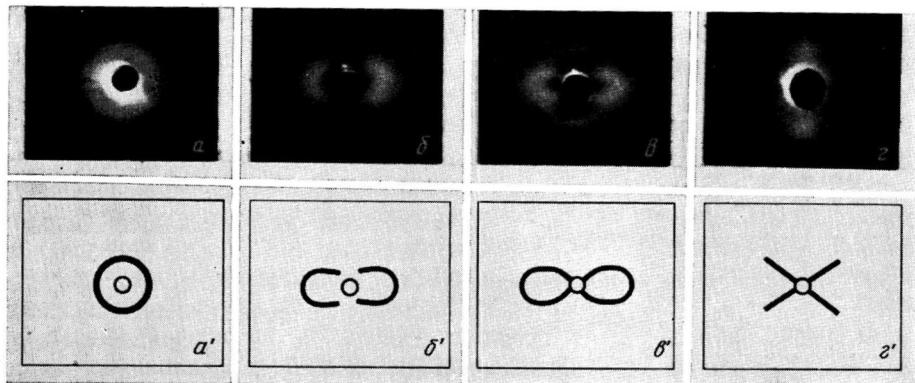


Рис. 2. Малоугловые рентгенограммы ($\alpha - \gamma$) и соответствующие им схемы ($\alpha' - \gamma'$) на схемах δ' , ε' не изображены меридиональные рефлексы, соответствующие фибрillярной структуре:

$\alpha - \varepsilon$: $T_k = 30^\circ$, $\varepsilon = 0$ (α), 40 (δ) и 120% (β); $\varepsilon - T_k = 105^\circ$, $\varepsilon = 130\%$

К статье Б. М. Гинзбурга и др., к стр. 1218

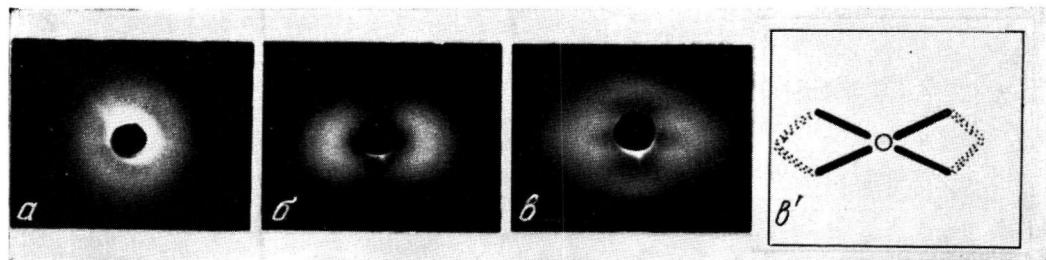


Рис. 4. Малоугловые рентгенограммы образцов ПЭ, растянутых при $T_p = 20^\circ$ (температура кристаллизации исходных образцов — $T_k = 30^\circ$. CuK_α -излучение, фильтрованное Ni, направление растяжения — вертикально): $a - \varepsilon = 0$, $\delta - 40$, $\beta - 120\%$, δ' — схема «восьмеркообразного» рефлекса на рис. 8

30. *J. H. Gibbs, E. A. DiMarzio*, J. Chem. Phys., **28**, 373, 1958.
31. *H. W. Starkweather, Jr., R. H. Boyd*, J. Phys. Chem., **64**, 410, 1960.
32. *T. W. Bates, W. H. Stockmayer*, Macromolecules, **1**, 17, 1968.
33. *Б. Вундерах, Г. Баур*, Теплоемкость полимеров, «Мир», 1972.
34. *H. Wilski*, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, **248**, 867, 1971.
35. *D. R. Carter, E. Baer*, J. Appl. Phys., **37**, 4060, 1966.
36. *A. P. Gray, N. Brenner*, Polymer Preprints, **6**, 956, 1965.
37. *F. S. Dainton, D. H. Evans, F. E. Hoare, T. P. Melia*, Polymer, **3**, 263, 1962.
38. *G. T. Furukawa, R. E. McCoskey, G. J. King*, J. Res. Nat. Bur. Standards, **49**, 273, 1952.
39. *Дж. О'Рейли, Ф. Е. Карап*, Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968, стр. 60.
40. *R. F. Boyer*, Plastics and Polymers, **41**, 71, 1973.
41. *T. Ishinabe*, J. Phys. Soc. Japan, **4**, 1022, 1971.
42. *V. P. Privalko*, Macromolecules, **7**, 111, 1973.
43. *Л. Манделькерн*, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1968.
44. *Yu. S. Lipatov, V. P. Privalko, Yu. Yu. Kercha, S. S. Krafchik, V. A. Kuz'mina*, Colloid and Polymer Sci., **254**, № 4, 1976.
45. *T. M. Бирштейн, О. Б. Птицын*, Конформации макромолекул, «Химия», 1963.