

УДК 541.64:532.78

**ИЗУЧЕНИЕ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ
ПРИ ИЗОМЕТРИЧЕСКОМ ОТЖИГЕ ОРИЕНТИРОВАННОГО
ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА**

*Ширина Н. Г., Озерин А. Н., Селихова В. И.,
Константинопольская М. Б., Федорович Е. А.,
Сорокина Н. А., Рыбкин Г. А., Зубов Ю. А.,
Бакеев Н. Ф.*

'Исследовано влияние температуры и времени отжига на продольные размеры кристаллов L и размеры областей когерентного рассеяния монохроматического рентгеновского излучения l в ориентированном ПТФЭ. Обнаружено, что значения l существенно растут в процессе отжига в зависимости от температуры, в то время как продольные размеры кристаллов увеличиваются незначительно. Температура и теплота плавления не зависят от температуры и длительности отжига и составляют 598 ± 2 К и $30,6 \pm 3,1$ кДж/кг соответственно. Предполагается, что в ПТФЭ существуют большие дефектные кристаллы, состоящие из кристаллитов (доменов). В процессе отжига происходит перераспределение границ между кристаллитами и уменьшение числа дефектов.

Известно, что кристаллизация ПТФЭ из расплава приводит к образованию больших кристаллов [1–3] и удовлетворительно описывается современной кинетической теорией кристаллизации полимеров, подразумевающей складывание полимерных цепей. Как отмечалось в ряде работ, большие кристаллы ПТФЭ, полученные кристаллизацией расплава, дефектны [4–6] и обладают доменной структурой [7]. Можно предположить, что размеры этих доменов могут быть охарактеризованы размерами областей когерентного рассеяния монохроматического рентгеновского излучения, о которых можно судить по полуширине соответствующих рентгенографических рефлексов. С другой стороны, информацию о величине и форме больших дефектных кристаллов можно получить, анализируя фотографии электронно-микроскопического изображения. Так, например, в работе [2] проведено электронно-микроскопическое исследование зависимости продольных размеров кристаллов ориентированного ПТФЭ от длительности отжига в свободном состоянии. Однако сопоставления электронно-микроскопических и рентгеновских данных в этой работе не проводили.

Цель данной работы – сравнительное электронно-микроскопическое и рентгенографическое изучение рекристаллизационных процессов, протекающих в ориентированном ПТФЭ при отжиге в изометрических условиях. Эта задача имеет большое практическое значение с точки зрения моделирования поведения изделий из ПТФЭ, например кабельной изоляции, при термических воздействиях. В дальнейшем области когерентного рассеяния рентгеновских лучей будем называть кристаллитами и обозначать продольные (в направлении молекулярных цепей) размеры кристаллитов l_{0015} , а поперечные – l_{100} ; кристаллические области, определяемые электронно-микроскопически, будем называть кристаллами и обозначать их продольный размер буквой L .

Объектом исследования служил дисперсный ПТФЭ марки Ф-4Д с $M \sim 10^8$ (оценка проведена на основе зависимости плотности спеченных образцов от ММ [8]). Порошкообразный полимер (навеска 10 г) прессовали при комнатной температуре

в виде пластинки размером 50×40×3 мм под давлением ~15 МПа, затем спекали при 643–648 К в течение 30 мин. Из полученной пластины вырезали образцы размером 50×20×3 мм, которые растягивали на 500% при 413–423 К на универсальной испытательной машине «Инстрон-1195» при скорости движения зажима 10 мм/мин. Остаточное удлинение составляло 100%. Ориентированные образцы закрепляли в

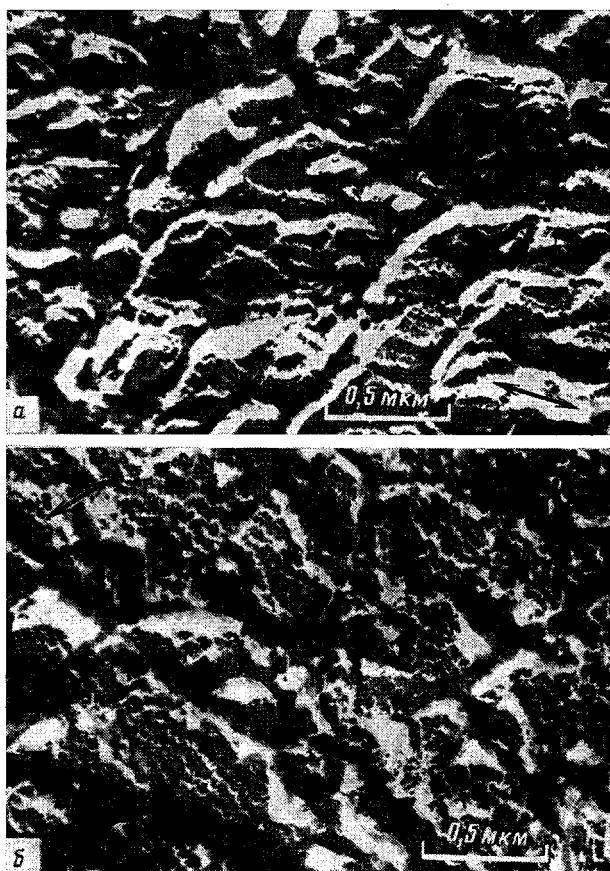


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии реплик для исходного (a) и отожженного при 604 К образца ПТФ (б). Направление растяжения указано стрелкой

рамочки и отжигали в сплаве Вуда в течение различного времени. По окончании отжига образцы охлаждали на воздухе.

Продольные размеры кристаллов определяли методом одноступенчатых Pd–С-реплик с низкотемпературных сколов с помощью просвечивающего электронного микроскопа ЭМВ-100Л. Размеры кристаллов измеряли в направлении молекулярных цепей, т. е. в направлении ориентации, анализатором размеров частиц TGZ-3. Для каждого образца определяли размеры 1600–2000 кристаллов, затем строили гистограммы распределения кристаллов по размерам и находили среднее значение \bar{L} (суммарная ошибка составляла 10–15%). Для проверки правильности определения \bar{L} методом реплик было проведено контрольное измерение с микрофотографий поверхности скола образца, снятых в растровом электронном микроскопе JEM-100Cx. Этот результат в пределах ошибки измерения \bar{L} согласуется с данными, полученными методом реплик с поверхности сколов.

Продольные и поперечные размеры кристаллитов определяли рентгенографически по полуширине рефлексов 0015 и 100, используя схемы съемки «на просвет» и «на отражение» с применением $\text{CuK}\alpha$ -излучения.

Съемки «на просвет» проводили на дифрактометре ДРОН-1 с асимметричным фокусирующим монохроматором. Истинную полуширину рефлексов 0015 и 100 определяли по методике [9].

Съемки «на отражение» выполняли на дифрактометре ДРОН-2. В качестве эталона использовали поликристаллический кварц. Истинную полуширину рефлексов 100 и 200 определяли по формуле

$$\Delta_{\text{и}} = \sqrt{\Delta_{\text{эксп}}^2 - \Delta_{\text{о}}^2},$$

где $\Delta_{\text{эксп}}$ – измеренная интегральная полуширина соответствующего рефлекса, а Δ_0 – полуширина эталона. Предполагали, что распределение интенсивности в дифракционном максимуме гауссово.

Температуру и теплоту плавления определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии с помощью микрокалориметра ДСМ-2 по методике [10].

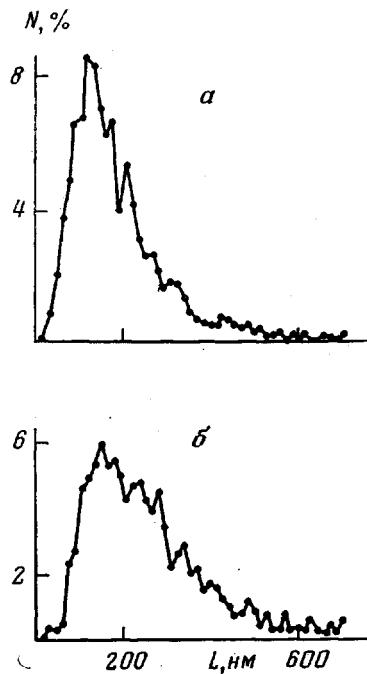


Рис. 2

Рис. 2. Гистограммы распределения продольных размеров кристаллов ориентированного ПТФЭ для исходного (а) и отожженного при 604 К образцов (б)

Рис. 3. Изменение продольных размеров кристаллов L (1) и кристаллитов l_{0015} (2) в зависимости от температуры отжига, время отжига 5 мин

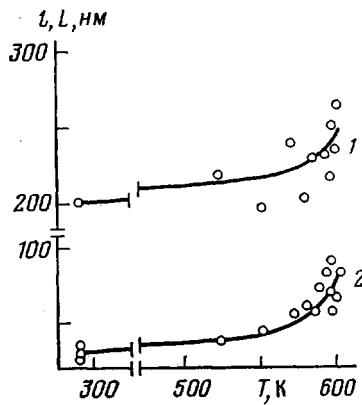


Рис. 3

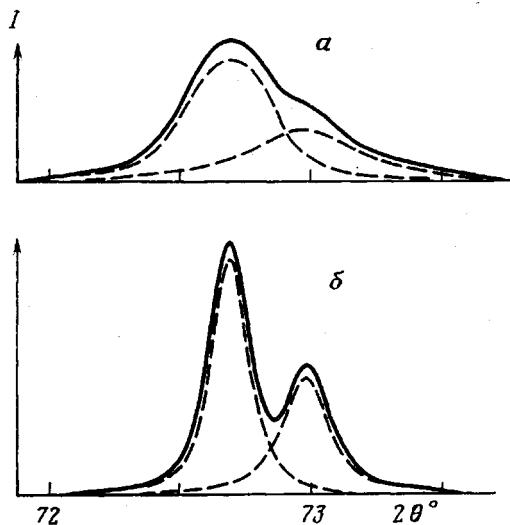


Рис. 4

Рис. 4. Профиль рефлекса 0015 для ориентированного ПТФЭ (θ – угол дифракции): а – исходный, б – отожженный при 604 К образец

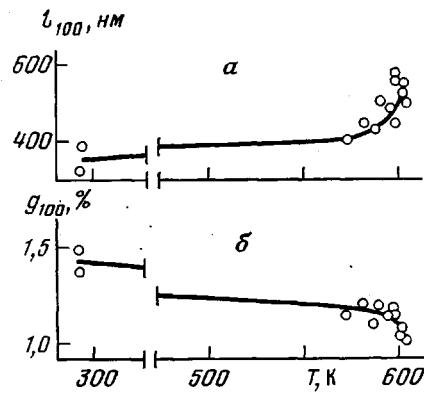


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость поперечных размеров кристаллитов l_{100} (а) и фактора паракристаллических нарушений g_{100} (б) от температуры отжига

Чтобы обеспечить плавление образцов в свободном состоянии, они были приготовлены в виде мелкой стружки. Для исключения влияния перегрева плавление проводили при скоростях нагревания $v=6, 25$ и 50 град/мин и экстраполировали зависимость температуры пика от $v^{1/2}$ к $v^{1/2}=0$ [11]. При калибровке температурной шкалы в качестве эталона использовали свинец. Ошибка при определении положения пика плавления не превышала $\pm 1^\circ$. За теплоту плавления принимали среднее значение

$\overline{\Delta H_{\text{пл}}}$, полученное при трех скоростях нагревания. Ошибка определения $\overline{\Delta H_{\text{пл}}}$ не превышала 10%. По теплоте плавления рассчитывали степень кристалличности образцов по формуле

$$\alpha_{\Delta H} = (\Delta H_{\text{пл}} / \Delta H_{\text{пл}}^*)^2,$$

где $\Delta H_{\text{пл}}^*=76,7$ кДж/кг – экспериментально определенная теплота плавления полностью кристаллического образца ПТФЭ, значение которой хорошо согласуется с данными работы [12].

С целью исследования температурной зависимости L , l_{0015} , l_{100} был проведен отжиг образцов при 525–604 К. На рис. 1 показаны типичные электронно-микроскопические фотографии реплик исследуемых образцов ПТФЭ, а на рис. 2 – соответствующие гистограммы распределения кристаллов по продольным размерам. На рис. 3 представлено изменение продольных размеров кристаллов L и кристаллитов l_{0015} в зависимости от температуры отжига. С ростом температуры отжига происходит увеличение продольных размеров кристаллитов и кристаллов, но в разной степени. Так, например, для исходного неотожженного образца $l_{0015}=30$, а $L=200$ нм. После отжига при температуре 604 К l_{0015} увеличивается в ~3 раза, а L лишь на 30%. Отметим, что дифракционные линии становятся при этом столь узкими (рис. 4), что наблюдается хорошее разрешение $K_{a1,2}$ -дублетной линии используемого характеристического рентгеновского излучения.

Теплофизические измерения исходных и отожженных образцов показали, что $T_{\text{пл}}=598 \pm 2$ К и $\Delta H_{\text{пл}}=30,6 \pm 3,1$ кДж/кг. Обе величины не зависят от температуры отжига. Это означает, что и степень кристалличности, определенная из калориметрических измерений, в пределах ошибки измерения $\Delta H_{\text{пл}}$ не изменяется при отжиге.

Как известно, продольные размеры L и температура плавления кристаллов $T_{\text{пл}}$ связаны соотношением Томсона [13]

$$T_{\text{пл}}(L) = T_{\text{пл}}^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_{\text{пл}}^* \cdot L} \right)$$

где σ_e – торцевая поверхностная энергия, а $T_{\text{пл}}^0$ – температура плавления бесконечно большого кристалла. На основании этого уравнения при $T_{\text{пл}}^0=607,1$ К и $2\sigma_e/\Delta H_{\text{пл}}^*=14,0$ Å [2] для гистограмм распределения L (рис. 2) оценили интервал температур плавления. Оказалось, что он составляет 580–606 К, что соответствует области плавления 563–608 К, определенной экспериментально по кривым плавления. Температуры плавления, соответствующие максимумам распределения на гистограммах (рис. 2), составляют 601–602 К, что достаточно хорошо согласуется с экспериментально определенной температурой плавления 598 ± 2 К.

Результаты теплофизических измерений подтверждают электронно-микроскопические данные о том, что отжиг ПТФЭ не сопровождается значительными структурными изменениями на уровне кристаллов больших размеров.

Полученные результаты – большая разница между продольными размерами кристаллов и кристаллитов (для неотожженных образцов $L=200$ нм, а $l_{0015}=30$ нм); незначительное изменение в процессе отжига продольных размеров кристаллов L (30%) по сравнению с исходным состоянием и существенное увеличение продольных размеров кристаллитов l_{0015} (в 3 раза); постоянство $T_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{пл}}$, а следовательно, и степени кристалличности $\alpha_{\Delta H}$ подтверждают предположения, высказанные в работах [4–6], о том, что в ПТФЭ имеются большие, но дефектные кристаллы. Именно наличием дефектов можно объяснить малые размеры кристаллитов.

Для изучения влияния отжига на структурные параметры исследовали зависимости l_{0015} и L от длительности отжига при 598 К. Было обнаружено, что после резкого увеличения в начальный момент отжига в дальнейшем продольные размеры кристаллитов l_{0015} в пределах ошибки измерения

практически не изменяются. Действительно, если для исходного неотожженного образца $l_{0015}=30\pm 4$ и $L=200$ нм, то в зависимости от длительности отжига t были получены следующие результаты.

Время, мин	5	65	500
l_{0015} , нм	71 ± 12	68 ± 5	71 ± 5
L , нм	214	265	232

На основании этих данных можно предположить, что увеличение продольных размеров кристаллитов связано с уменьшением дефектности кристаллических областей в начальный момент отжига. Продольные размеры кристаллов L в зависимости от времени отжига изменяются незначительно. Поэтому можно считать, что в пределах ошибки опыта ($\pm 10-15\%$) при изометрическом отжиге образцов ПТФЭ при 598 К не происходит изотермического утолщения кристаллов.

Остановимся подробнее на природе дефектов, ограничивающих продольные размеры кристаллитов. В соответствии с работами [14, 15] можно предположить, что дефекты расположены в кристаллической фазе ПТФЭ не случайным образом, а сконцентрированы в основном на границах между кристаллитами. При деформации при отжиге границы могут преобразовываться в соответствии с принципом минимума плотности свободной энергии кристалла. При этом происходит изменение размеров кристаллитов.

Измерение дефектности кристаллитов в продольном направлении связано с большими экспериментальными затруднениями. Поэтому в данной работе для оценки изменения дефектности структуры ПТФЭ при отжиге использовали фактор паракристаллических нарушений Хоземана [16] g_{100} в поперечном направлении, который рассчитывали по рефлексам 100 и 200. Результаты расчета (рис. 5) показывают, что увеличение температуры отжига сопровождается уменьшением дефектности кристаллической решетки ПТФЭ в поперечном направлении и ростом размера кристаллитов l_{100} . Можно полагать, что аналогичный процесс имеет место и для продольного направления.

Дефекты, ограничивающие размеры кристаллитов в продольном направлении, могут быть обусловлены особенностями строения макромолекул ПТФЭ. Как известно, макромолекула ПТФЭ в кристаллической решетке представляет собой спираль [5, 17]. Особенностью ПТФЭ является наличие двух низкотемпературных фазовых переходов первого рода при 292 и 303 К. Из сопоставления данных ЯМР [18] и рентгенографических исследований следует, что эти переходы связаны с крутильными колебаниями молекул вокруг своих осей. При $T < 292$ К молекулы ПТФЭ закручены в спираль 13°, при $292 < T < 303$ К спираль слегка раскручивается до 15°, а при дальнейшем повышении температуры колебания молекул разупорядочиваются и спираль становится нерегулярно закрученной. Температурное конформационное разупорядочение включает в себя появление таких конформационных последовательностей, как $t^+t^-t^+t^-$, что соответствует переходу правой спирали в левую [19]. Потенциальный барьер этого перехода, по данным различных авторов, невысок и составляет 0,838–10,475 кДж/моль [20–22]. Поэтому с энергетической точки зрения существование правых и левых спиралей оправдано. В работе [7] предполагается, что точки переворота спирали агрегируют в плоскостях, перпендикулярных осям цепей, и образуют границы между левыми и правыми кристаллическими доменами. При повышении температуры эти точки дифундируют по кристаллу, происходит слияние отдельных границ и в результате отжига устанавливается новое энергетически более выгодное распределение дислокационных плоскостей, что соответствует увеличению областей когерентного рассеяния или кристаллитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Melillo L., Wunderlich B. Kolloid.-Z. und Z. für Polymere, 1972, B. 250, № 5, S. 417.
2. Bassett D. C., Davitt R. Polymer, 1974, v. 15, № 11, p. 721.

3. Symons N. K. J. J. Polymer Sci A-1, 1963, v. 1, № 9, p. 2843.
4. Wunderlich B., Hellmuth E., Baur H. Polimer Preprints, 1964, v. 5, N2, p. 346.
5. Muus L. T., Clark E. S. Polymer Preprints, 1964, v. 5, N2, p. 17.
6. Yoda O., Tamura N. Repts. Progr. Polymer Phys. Japan, 1973, v. 16, p. 231.
7. Clark E. S. J. Macromolec. Sci. B, 1967, v. 1, № 4, p. 795.
8. Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласти. Л.: Химия, 1978, с. 40.
9. Зубов Ю. А., Селихова В. И., Щирец В. С., Озерин А. Н. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 7, с. 1681.
10. Селихова В. И., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф., Белов Г. П. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 759.
11. Illers K. H. Europ. Polymer J., 1974, v. 10, № 10, p. 911.
12. Starkweather H. W. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1979, v. 17, № 1, p. 73.
13. Lauritzen J. I. Jr., Hoffman J. D. J. Res. Nat. Bur. Standards A., 1960, v. 64, № 1, p. 73.
14. Hosemann R., Baltá-Calleja F. J. Polymer, 1979, v. 20, N9, p. 1091.
15. Baltá-Calleja F. J., Hosemann R. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1980, v. 18, N5, p. 1159.
16. Bonart R., Hosemann R., McCullough R. L. Polymer, 1963, v. 4, № 2, p. 199.
17. Clark E. S., Muus L. T. Z. für Kristallogr., 1962, B, 117, № 2, S. 108, 119.
18. Hyndman D., Origlio G. F. J. Appl. Phys., 1960, v. 31, № 11, p. 1849.
19. Уолл А. Фторополимеры. М.: Мир, 1975, с. 373.
20. De Santis P., Giglio E., Liquori A. M., Ripamonti A. J. Polymer Sci. A-1, 1963, v. 1, № 4, p. 1383.
21. Bates T. W., Stockmayer W. H. Macromolecules, 1968, v. 1, № 1, p. 17.
22. Brown R. J. J. Chem. Phys., 1964, v. 40, № 10, p. 2900.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
22.VII.1982

STUDY OF RECRYSTALLIZATION PROCESSES DURING ISOMETRIC ANNEALING OF ORIENTED POLYTETRAFLUOROETHYLENE

*Shirina N. G., Ozerin A. N., Selikhova V. I.,
Konstantinopol'skaya M. B., Fedorovich Ye. A., Sorokina N. A.,
Ryvkin G. A., Zubov Yu. A., Bakeev N. F.*

S u m m a r y

The influence of temperature and time of annealing on longitudinal dimensions of crystals and dimensions of regions of coherent monochromatic X-ray beam l_{0015} in oriented PTFE has been studied. The l_{0015} values are found to be increased essentially during annealing with temperature, while longitudinal dimensions of crystals are increased very slightly. The temperature and heat of melting do not depend on the temperature and duration of annealing and are equal to 598 ± 2 K and 30.6 ± 3.1 kJ/kg. The existence of large defect crystals consisting of crystallites (domains) in PTFE is assumed. During annealing the redistribution of frontiers between crystallites and decrease of the number of defects take place.