

УДК 541.64:536.6

**СТЕКЛОВАНИЕ, ПЛАВЛЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ  
ПОЛИХЛОРТРИФТОРЭТИЛЕНА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ  
ДАВЛЕНИЯХ**

*Привалко В. П., Тарапа А. М., Безрук Л. И.,  
Веселов О. И., Кораб Г. Н.*

Методами объемной дилатометрии под давлением, оптической и электронной микроскопии и микродифракции электронов исследована зависимость температур стеклования и плавления, энергетических параметров зародышеобразования и морфологии кристаллических структур полихлортрифтотриэтилена от гидростатического давления при кристаллизации из расплава. Обнаружен необычно быстрый (по сравнению с другими гибкоцепными полимерами) рост температур стеклования и плавления с давлением, а также скачкообразное изменение свободной поверхностной энергии торцевых граней зародыша кристаллизации при повышении давления выше 28 МПа вследствие перехода макромолекул из складчатой в более выпрямленную конформацию в кристалле.

Согласно имеющимся экспериментальным данным, для гибкоцепных полимеров повышение гидростатического давления сопровождается не только изменением энергетики зародышеобразования и кинетических параметров кристаллизации из расплава [1–3], но в ряде случаев наблюдается возрастание высоты ламелярных кристаллов предположительно в результате «разворачивания» макромолекул в расплаве [4–6]. Представляло интерес поэтому исследовать кинетические и морфологические особенности высокобарической кристаллизации полихлортрифтотриэтилена (Ф-3), для которого обнаружена тенденция к образованию утолщенных ламелей при кристаллизации уже в области сравнительно низких давлений [7].

Исследовали промышленный порошкообразный Ф-3 (Марка Б, партия 3643, ГОСТ 13744-76, показатель текучести расплава 1,1/10 мин). Предварительно исходный порошок тщательно промывали этиловым спиртом, высушивали в вакууме при 353 К в течение 2 ч до постоянного веса и затем прессовали цилиндрические образцы при 513 К и давлении ~35 МПа.

Удельный объем  $v$  измеряли в ходе ступенчатого нагревания, выдерживая при каждой температуре образец в течение 5–10 мин. Измерения при нормальном давлении проводили с помощью стандартной методики ртутной дилатометрии, а в интервале давлений 14–70 МПа с помощью установки, описанной ранее [3]. Погрешности измерений  $v$  и  $P$  составляли  $10^{-6}$  м<sup>3</sup>/кг и 0,5 МПа соответственно.

На рис. 1 в качестве примера показаны изобары нагревания образцов, полученных в ходе неизотермической кристаллизации из расплава при  $P=35$  МПа и скорости охлаждения порядка 1–3 К/мин. С целью сведения к минимуму возможного влияния термоокислительной деструкции образца на результаты измерений при многократных циклах кристаллизации – плавление каждой изобара была получена для нового образца, закристаллизованного в идентичных условиях.

Первичную обработку измеренных значений  $v$  проводили с помощью уравнения Тейта

$$1-v/v_0 = 0,0894 \ln (1+P/B)$$

и определяли величину удельного объема образца при нормальном давлении  $v_0$  путем подбора так, чтобы вариация «материальной» константы  $B$  во всем диапазоне давлений была минимальной. Значения «удельного» коэффициента объемного термического расширения расплава  $(\partial v/\partial T)_P$  находили из наклона линейных участков соответствующих изobar, коэффициент изотермической сжимаемости  $\beta_T = -(\partial \ln v / \partial P)_T$  рассчитывали из соотношения  $\beta_T = -0,0894/(P+B)$ .

При исследовании кинетики изотермической кристаллизации каждый образец предварительно нагревали при нормальном давлении до 510–520 К, выдерживали

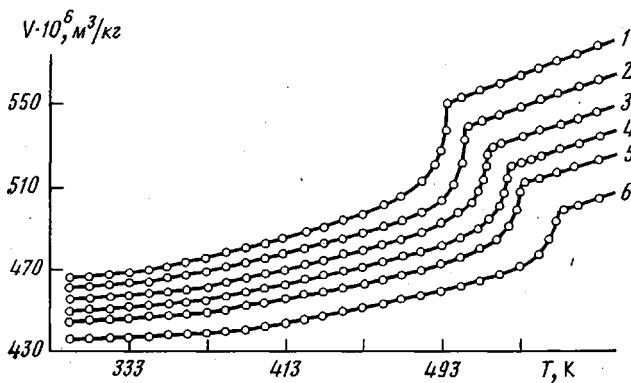


Рис. 1. Изобары нагревания полимера Ф-3 при давлении 14  
(1) 28 (2), 42 (3), 56 (4), 70 (5) и 104 МПа (6)

5–10 мин для снятия механической и термической предистории и охлаждали до требуемой температуры кристаллизации  $T_c$ . После выдержки в течение 10–15 мин образец мгновенно нагружали до заданного давления и регистрировали зависимость удельного объема от времени в изобарно-изотермических условиях.

Изотермы кристаллизации обрабатывали в соответствии с уравнением Колмогорова – Аврами

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-Kt^n),$$

в котором  $\alpha(t) = (v_0 - v)/(v_0 - v_\infty)$  – объемная доля образца, перешедшего из расплава в кристаллическое состояние к моменту времени  $t$ ,  $v_0$  и  $v_\infty$  – значения удельного объема образца соответственно при  $t=0$  и  $t=\infty$ ;  $K$  – константа скорости процесса;  $n$  – безразмерная постоянная.

Препараты для оптических и электронно-микроскопических исследований готовили следующим образом. Образец Ф-3 заливали эпоксидным компаундом в стандартной тefлоновой форме, выпрессовывали, торцевали обе боковые плоскости ишлифовали лицевую сторону последовательно шлифовальными шкурками (ГОСТ 10054-75, зернистость  $200 \cdot 10^{-6}$ – $40 \cdot 10^{-6}$  м), алмазными пастами АСМ (зернистость 60/40, 40/28, 20/14, 10/7, 5/3) и взвесью окиси хрома в дистиллированной воде на приборном сукне. Полученные таким образом шлифы подвергали травлению в плазме линейного высокочастотного безэлектродного разряда воздуха в течение 30–40 ч для повышения контрастности структурного рельефа [8]. Морфологию поверхности травления на оптическом уровне разрешения исследовали в отраженном свете на микроскопе МИН-8. Реплики для электронно-микроскопических исследований получали путем термического распыления углерода на поверхность пропретленных шлифов в вакууме на установке JEE-4X. С помощью электронного микроскопа JEM-100СХ II исследовали не менее трех реплик с каждого образца, в том числе методом микродифракции электронов от ультратонкого слоя полимера, остающегося на поверхности реплики при ее механическом отслаивании от поверхности травления [9].

**Стеклование и плавление.** На всех изобарах нагревания (рис. 1) наблюдаются характерные изломы в области температуры стеклования аморфной фазы  $T_c$  и участки стремительного возрастания удельного объема в температурном интервале плавления кристаллической фазы полимера. За температуру плавления  $T_{\text{пл}}$  принимали точку пересечения восходящей ветви изобары плавления и прямой, аппроксимирующей линейную температурную зависимость удельного объема расплава.

Как видно из рис. 2, с повышением давления значения  $T_c$  возрастают нелинейно. Обработка полученных экспериментальных данных по методу наименьших квадратов с помощью эмпирического уравнения [10]

$$T_c = T_c(\infty) - K_c / (P + P_c) \quad (1)$$

привела к следующим значениям:  $T_c(\infty) = 509$  К,  $K_c = 3,25 \cdot 10^3$  КПа,  $P_c = -190$  МПа. Принимая во внимание физический смысл параметра  $P_c$  как эмпирической меры когезионного взаимодействия между макромолекулами полимера в стеклообразном состоянии [10], можно было ожидать корреляции между численными значениями  $P_c$  и энергией межмолекулярного взаимодействия  $\Delta E = \delta^2$  (где  $\delta$  – параметр растворимости полимера [11]). Как видно из табл. 1, повышение  $\Delta E$  при переходе от Ф-3 к ПС действительно сопровождается возрастанием величины  $P_c$ .

Таблица 1

## Термодинамические параметры стеклования и плавления полимеров

Параметр	Полимер			
	Ф-3	ПТФЭ [26]	ПЭ [16]	ПС [10, 16]
$T_c(0)$ , К	337	—	—	365
$T_c(\infty)$ , К	509	—	—	523
$P_c$ , МПа	190	—	—	350
$10^{-4} K_c$ , К·МПа	0,32	—	—	4,52
$\alpha_{\text{распл}} T_c$	0,29	—	—	0,17
$\Delta\alpha T_c$	0,22	—	—	0,12
$dT_c/dP$ , К/МПа	0,88	—	—	0,37
$\Delta\beta/\Delta\alpha$ , К/МПа	2,5	—	—	0,47
$T_c v_c \Delta\alpha / \Delta C_p$ , К/МПа	0,50	—	—	0,39
$10^{-8} \Delta E$ , Дж/м³	2,4	—	—	3,4
$T_{\text{пл}}^0$ , К	495	619	415	516
$dT_{\text{пл}}/dP$ , К/МПа	0,72	0,95	0,35	—
$\Delta H_{\text{пл}}$ , кДж/моль	5,53	5,10	4,15 *	10,0
$\Delta S_{\text{пл}}$ , Дж/моль·К	11,5	8,2	10,0 *	19,4
$(\Delta S_{\text{пл}})_v$ , Дж/моль·К	1,5	2,2	2,3 *	—
$(\Delta S_{\text{пл}})_k$ , Дж/моль·К	5,0 *	3,0 *	7,7 *	—

\* В расчете на единичную связь главной цепи.

Примечательно, что «предельное» значение температуры стеклования  $T_c(\infty)$ , соответствующее  $P \rightarrow \infty$ , имеет тот же порядок величины, что и «равновесная»  $T_{\text{пл}}^0$  кристаллов с выпрямленными цепями  $T_{\text{пл}}^0$  как для Ф-3, так и для ПС (табл. 1). Не исключено, что обнаруженное соответствие имеет вполне реальный физический смысл, если предположить [12], что при предельно высоких давлениях макромолекулы в аморфной фазе полимера разворачиваются и переходят в квазикристаллическое состояние с параллельной ориентацией длинных осей.

Из табл. 1 видно также, что при нормальном давлении экспериментальные значения произведений  $\alpha_{\text{распл}} T_c$  и  $\Delta\alpha T_c$  для Ф-3 намного превышают «универсальные» константы авторов [13] (здесь  $\Delta\alpha = \alpha_{\text{распл}} - \alpha_c$ ,  $\alpha_{\text{распл}} = 8,7 \cdot 10^{-4}$  К<sup>-1</sup> и  $\alpha_c = 2,1 \cdot 10^{-4}$  К<sup>-1</sup> – коэффициенты объемного термического расширения полимера в расплаве и твердом состоянии при  $T_c$  соответственно). Это несоответствие – естественное следствие аномально

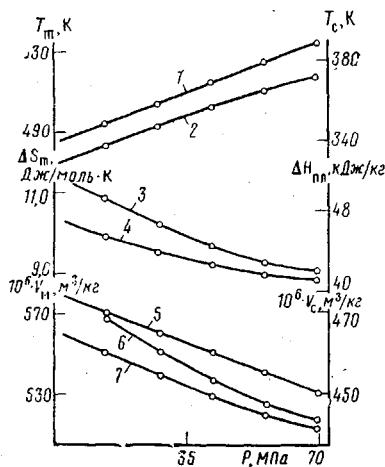


Рис. 2. Зависимость от гидростатического давления температур плавления (1) и стеклования (2), энтропии (3) и энталпии плавления (4) и удельных объемов при  $T_c$  (5), 543 К (6) и при  $T_{\text{пл}}$  (7)

низкого (по сравнению с другими карбоцепными полимерами) значения удельного объема Ф-3 при  $T_c$  ( $v_c = 0,475 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/кг).

Обращает на себя внимание исключительно высокое значение производной  $dT_c/dP$  (таблица), рассчитанное путем подстановки экспериментальных значений  $K_c$  и  $P_c$  для Ф-3 в вытекающее из формулы (1)

уравнение [10]

$$dT_c/dP = K_c/(P + P_c)^2$$

Для теоретической оценки производной  $dT_c/dP$  воспользуемся соотношениями Эренфеста [14]

$$dT_c/dP = \left\{ \begin{array}{l} \Delta\beta/\Delta\alpha \\ T_c v_c \Delta\alpha/\Delta C_p, \end{array} \right. \quad (2a)$$

$$(2b)$$

где  $\Delta\beta = \beta_{\text{распл}} - \beta_c$ ;  $\beta_{\text{распл}} = 29 \cdot 10^{-4}$  МПа<sup>-1</sup> и  $\beta_c = 12,4 \cdot 10^{-4}$  МПа<sup>-1</sup> – коэффициенты изотермической сжимаемости полимера в расплаве и твердом состоянии при  $T_c$  соответственно;  $\Delta C_p$  – скачок теплоемкости при стеклования аморфного образца (экспериментально значение  $\Delta C_p$  определить не удалось, поэтому в уравнение (2b) подставляли «универсальный» инкремент Вундерлиха [15]  $\Delta C_p = 12,5$  Дж/К·моль «бусинок» главной цепи). Как видно из данных, представленных в табл. 1, расчет по уравнению (2a) дает завышенные, а по уравнению (2b) – заниженные (по сравнению с экспериментальными) значения  $dT_c/dP$ .

В отличие от  $T_c$  значения  $T_{\text{пл}}$  линейно возрастают с давлением (рис. 2, прямая 1). Подставляя экспериментальное значение произвольной  $dT_{\text{пл}}/dP$  и скорректированное значение  $\Delta V_{\text{пл}} = \Delta v_{\text{пл}}^*/X$  в уравнение Клапейрона – Клаузиуса

$$dT_{\text{пл}}/dP = \Delta V_{\text{пл}}/\Delta S_{\text{пл}}, \quad (3)$$

находим энтропию плавления кристаллического Ф-3  $\Delta S_{\text{пл}}$ . Здесь  $X = (v_a - v^*)/(v_a - v_{\text{кр}}) = 0,70$  – степень кристалличности,  $v_a = 0,490 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/кг,  $v_{\text{кр}} = -0,457 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/кг и  $v^* = 0,467 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/кг – удельные объемы аморфного, кристаллического Ф-3 и образца с кристалличностью  $X$  соответственно;  $\Delta v_{\text{пл}}^* = 0,497 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/кг – приращение объема при плавлении образца с кристалличностью  $X$ . Судя по нашим экспериментальным данным, с повышением давления значения энтропии плавления  $\Delta S_{\text{пл}}$  (а также энтальпии плавления  $\Delta H_{\text{пл}} = \Delta S_{\text{пл}} T_{\text{пл}}$ ), рассчитанные по уравнению (3), проявляют тенденцию к понижению (рис. 2).

Как обычно [16], считали, что полная энтропия плавления  $\Delta S_{\text{пл}}$  включает вклад, обусловленный изменением удельного объема полимера при  $T_{\text{пл}} (\Delta S_{\text{пл}})_v = -\alpha_{\text{пл}} \Delta V_{\text{пл}}/\beta_{\text{пл}}$  и «конформационный» вклад  $(\Delta S_{\text{пл}})_k = -\Delta S_{\text{пл}} - (\Delta S_{\text{пл}})_v$ . Как видно из табл. 1, вклад  $(\Delta S_{\text{пл}})_v$  для Ф-3 имеет минимальное значение по сравнению с другими карбоцепными полимерами вследствие аномально высокой сжимаемости расплава  $\beta_{\text{пл}} = 42,6 \cdot 10^{-4}$  МПа<sup>-1</sup> и сравнительно низкого значения  $\Delta V_{\text{пл}}$ . Величина конформационной составляющей  $(\Delta S_{\text{пл}})_k$  проявляет однозначную корреляцию с термодинамической гибкостью макромолекулы, закономерно возрастаая при переходе от ПТФЭ к Ф-3 и ПЭ (заметим, кстати, что в этом же ряду значения  $T_{\text{пл}}^0$  и производной  $dT_{\text{пл}}/dP$ , напротив, поникаются).

**Кристаллизация.** Обработка полученных экспериментальных данных с помощью ЭВМ показала, что независимо от величины гидростатического давления и температуры изотермы кристаллизации Ф-3 описываются уравнением Колмогорова – Аврами при постоянном значении геометрической константы  $n$  вплоть до степени превращения  $\alpha = 0,6–0,8$ . Численные значения параметра  $n$  возрастают от  $n = 2,3–2,9$  в интервале давлений  $P \leq 28$  МПа до  $n = 3,3–3,8$  при  $P \geq 42$  МПа. Принимая во внимание, что в исследованном диапазоне давлений Ф-3 кристаллизуется из расплава по механизму образования сферолитов (рис. 3), наблюдаемое изменение  $n$  в рамках формальной теории [17] соответствует переходу от атермического к преимущественно термическому характеру зародышеобразования.

Данные по температурной зависимости «полупериодов» кристаллизации  $\tau_{0,5}$  обрабатывали согласно уравнению [17, 18]

$$1/\tau_{0,5} = G_0 \exp[B/(T - T_0)] \exp[-Z_{\text{пл}}/(\Delta g)^m kT], \quad (4)$$

в котором  $B$  и  $T_0$  – параметры уравнения Фогеля – Таммана (в расчетах принимали  $B = 3200$  К [19] и  $T_0 = 280$  К [18];  $Z_{\text{пл}} = C b_0 \sigma_1 \sigma_2$ ;  $b_0 = 5,6 \cdot 10^{-10}$  м

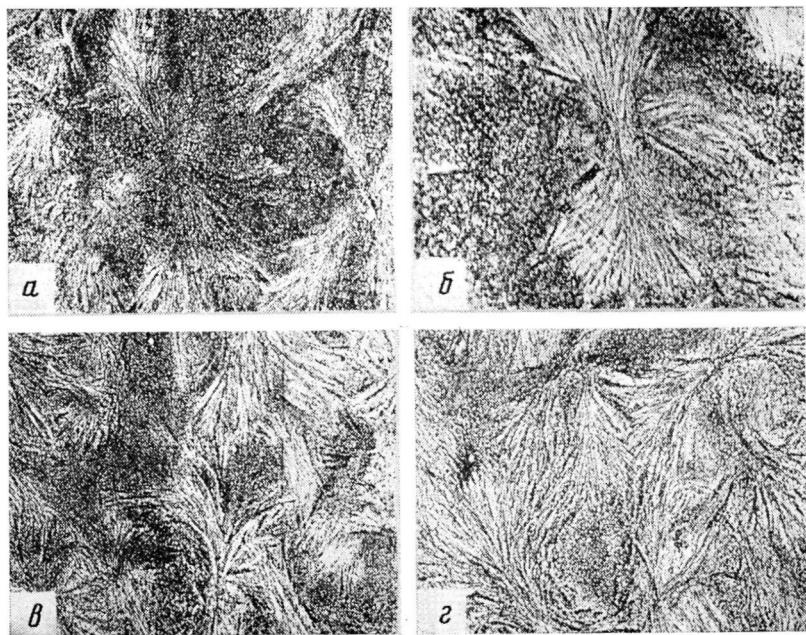


Рис. 3. Электронно-микроскопические фотографии морфологии различных участков поверхности образцов Ф-3, закристаллизованных при 70 (а, с) и 14 МПа (б, д)

[18] — «толщина» цепи;  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  — межфазная поверхностная энергия боковых и торцевых граней зародыша кристаллизации соответственно;  $C$  — безразмерный коэффициент, численно равный четырем в случае быстрого заполнения растущей грани кристалла после единичного акта поверхностной нуклеации или же равный двум в случае одновременного образования множества поверхностных зародышей и медленного заполнения грани роста;  $\Delta g = \Delta H_{\text{пл}} \Delta T / T_{\text{пл}}$  — разность свободных энергий аморфной и кристаллической фаз при переохлаждении  $\Delta T = (T_{\text{пл}} - T)$ ;  $m$  — безразмерный параметр, принимающий значения 1 или 2 соответственно в случае двух- или трехмерного зародышеобразования;  $k$  — константа Больцмана;  $G_0$  — предэкспоненциальный множитель.

Таблица 2

Энергетические параметры зародышеобразования

Давление, МПа	$T_{\text{пл}}^{\circ}$ , К	$10^{-2} \cdot W_1^*$ , К	$\lg G_0$ , с	$10^3 \frac{\sigma_1}{Дж/м^2}$	$10^3 \frac{\sigma_2^{**}}{Дж/м^2}$
0,1	494	1,66	17,6	5,7	42
14	504	1,98	17,0	5,5	50
28	514	2,04	17,0	5,3	52
42	524	1,80	17,3	5,1	45
56	534	1,81	17,3	5,0	45
70	544	1,71	17,3	5,0	44

\* Определены с погрешностью 3—5 К.

\*\* Определены с погрешностью 1—1,5 · 10<sup>-3</sup> Дж/м<sup>2</sup>.

Как видно из рис. 4, при типичном для полимеров значении  $m=1$  [17, 18] и подходящим образом подобранных значениях  $T_{\text{пл}}^{\circ} > T_{\text{пл}}$  (табл. 2) экспериментальные данные, представленные в координатах  $[-\lg \tau_{0,5} + B/2,303(T - T_0)] - [T_{\text{пл}}^{\circ}/T \Delta T]$ , при всех давлениях удовлетворительно аппроксимируются прямыми (при построении указанных графиков полагали  $dT_{\text{пл}}/dP = dT_{\text{пл}}/dP$ ,  $dB/dP = d(1/\alpha_{\text{расп}})/dP$  и  $dT_0/dP = dT_c/dP$ ). Кроме того, оценка критерия Лорицена [18] позволяет принять  $C=4$  для Ф-3.

Расчетные значения параметров  $W_1 = Z_1/2,303 \Delta H_{\text{пл}} k = 4b_0 \sigma_1 \sigma_2 / 2,303 \times \Delta H_{\text{пл}} k$  и  $\lg G_0$  также приведены в табл. 2, из которой видно, что с по-

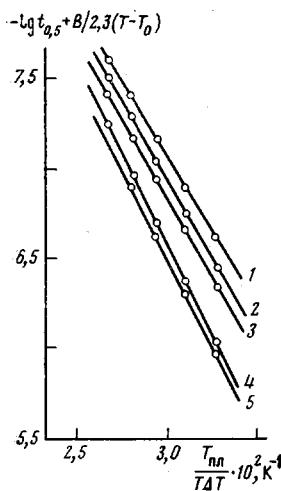


Рис. 4

Рис. 4. Изобары кристаллизации полимера Ф-3 при давлениях 70 (1), 56 (2), 42 (3), 28 (4) и 14 МПа (5)

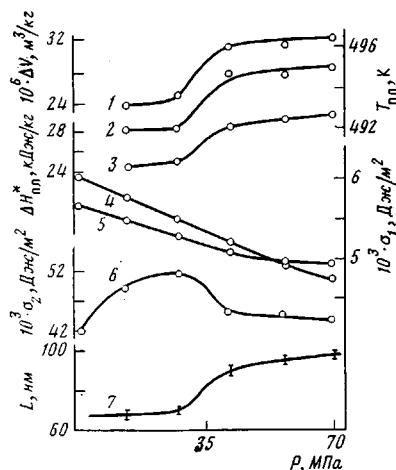


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость контракции (1), температуры плавления (2), теплоты плавления (3), свободной поверхностной энергии боковых (4, 5) и торцевых (6) граней зародыша кристаллизации и высоты ламелей (7) от величины гидростатического давления при кристаллизации

вышением давления значения  $\lg G_0$  возрастают, тогда как значения  $W_1$  растут до  $P=28$  МПа и затем скачкообразно понижаются. Принимая во внимание стандартное соотношение  $\sigma_1=0,1b_0\Delta H_{пл}$  [18], можно предположить, что с повышением давления значения  $\sigma_1$  должны понижаться симбатно  $\Delta H_{пл}$  (рис. 5, кривая 5). Аналогичную монотонную зависимость  $\sigma_1$  от  $P$  предсказывает и эмпирическое соотношение [20]  $\sigma_1=0,15\sigma_a(v_a/v_{kp})^4$  при подстановке в него величины поверхностного натяжения аморфного Ф-3 при 298 К  $\sigma_a=30,9 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup> [21] и значений  $v_a$  и  $v_{kp}$ , найденных из соответствующих изобар на рис. 1 (рис. 5, кривая 4). Отсюда следует, что единственной причиной немонотонной зависимости  $W_1$  от  $P$  является аналогичная зависимость для  $\sigma_2$  (рис. 5, кривая 6).

При анализе обнаруженной аномалии заметим, что повышение давления при кристаллизации выше  $P=28$  МПа сопровождается скачкообразным возрастанием величины контракции (кривая 1), а также температур и теплот плавления образцов, закристалзованных в течение 2 ч при различных давлениях и  $\Delta T=22$  К<sup>1</sup> (рис. 5, кривые 2 и 3). Перечисленные экспериментальные данные в сочетании с упоминавшимся ранее изменением параметра  $n$  в уравнении Колмогорова – Аврами свидетельствуют об изменении характера кристаллизации Ф-3 из расплава при повышении гидростатического давления выше 28 МПа, что может быть следствием либо образования новой кристаллической модификации (полиморфизм) или же увеличения высоты ламелярных кристаллов благодаря эффекту разворачивания макромолекул в расплаве (топоморфизм [22]).

Первое предположение представляется менее вероятным ввиду практически полной тождественности картин дифракции электронов от образцов, закристалзованных в изотермических условиях при различных давлениях (рис. 6). Кроме того, образцы, полученные кристаллизацией при  $P=14$  и 50 МПа, различаются лишь кристалличностью (соответственно 0,70 и 0,82) при совпадающих значениях производной  $dT_{пл}/dP=-0,72$  К/МПа и близких значениях  $\Delta H_{пл}$ , рассчитанных по уравнению (3) (соответственно 48,2 и 49,5 кДж/кг). В то же время, как видно из электронных микрофотографий (рис. 6), повышение давления при кри-

<sup>1</sup> Определены Н. Л. Недрей с помощью микрокалориметра ДСМ-2 при скорости сканирования 16 К/мин.

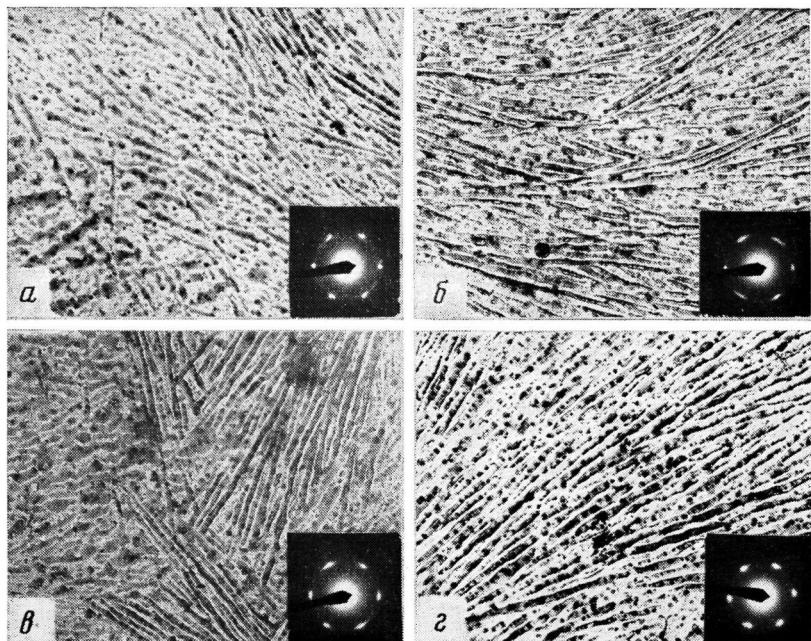


Рис. 6. Электронно-микроскопические фотографии и картины дифракции электронов для образцов  $\Phi$ -3, закристаллизованных при 14 (α), 28 (β), 56 (γ) и 70 МПа (δ).  $\times 10\,000$

сталлизации приводит к закономерному возрастанию высоты ламеллярных кристаллов  $L$ , причем усредненные значения  $L$ , измеренные с помощью фотометра непосредственно по негативам, также скачкообразно увеличиваются в области  $P > 28$  МПа (рис. 5, кривая 7). Таким образом, скачкообразное понижение параметра  $\sigma_2$ , судя по полученным данным, связано с уменьшением дефектности торцевых граней ламеллярных кристаллов в результате перехода макромолекул  $\Phi$ -3 из складчатой в более выпрямленную конформацию.

Примечательно, что зависимость между  $T_{\text{пл}}$  и  $L$  для  $\Phi$ -3 удовлетворительно описывается уравнением Гиббса – Томсона [18, 19]

$$T_{\text{пл}} = T_{\text{пл}}^{\circ} (1 - 2\sigma_2'/\Delta H_{\text{пл}} L), \quad (5)$$

при  $T_{\text{пл}}^{\circ} = 502,5$  К и  $\sigma_2' = 75 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>. Найденное по уравнению (5) значение  $T_{\text{пл}}^{\circ}$ , вероятно, является несколько завышенным из-за возможного явления «перегревания» [16], тогда как значительное превышение «статического» значения  $\sigma_2' = 75 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup> над «кинетическим» значением  $\sigma_2 = 45 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup> типично для гибкоцепных полимеров, в которых вторичная кристаллизация протекает по механизму утолщения ламелей [19, 23, 24]. Действительно, значение высоты «критического» зародыша кристаллизации, которое можно оценить по приближенной формуле  $l^* = -2\sigma_2/\Delta g$ , в несколько раз меньше экспериментального значения  $\bar{L}$  (соответственно 10–15 и 70–100 нм). Очевидно, обнаруженную нами склонность  $\Phi$ -3 к образованию утолщенных ламелей следует отнести на счет упоминавшейся ранее низкой энергии когезии, облегчающей активированные перескоки звеньев макромолекулы в процессе ее разворачивания при повышенных давлениях. Этот вывод качественно согласуется с экспериментально наблюдаемым резким понижением склонности к утолщению ламелей при изотермической кристаллизации по мере перехода от политетрафторэтилена, обладающего минимальной межмолекулярной когезией, к менее полярным  $\Phi$ -3 и ПЭ, причем для полярного поликаапропамида явление утолщения вообще не наблюдается предположительно вследствие стабилизации структуры прочными межмолекулярными водородными связями [25].

Таким образом, на основании полученных в данной работе результатов можно сделать общий вывод в том, что аномальный характер зависимости температур переходов, энергетических параметров зародышобразования при кристаллизации и высоты ламеллярных кристаллов Ф-3 от давления связан с низкой энергией когезии и повышенной сжимаемостью этого полимера в аморфном и кристаллическом состоянии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Asmussen F., Schiwon W., Ueberreiter K.* Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 1972, v. 250, № 5, S. 506.
2. *Kyotani M., Kanetsuna H.* J. Polymer Sci. Polymer Phys Ed., 1974, v. 12, № 12, p. 2331.
3. *Привалко В. П., Шаров А. Н.* Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 7, с. 1419.
4. *Geil P. H., Anderson F. R., Wunderlich B., Arakawa T.* J. Polymer Sci. A, 1964, v. 2, № 12, p. 3707.
5. *Bassett D. C., Turner B.* Phil. Mag., 1974, v. 29, № 2, p. 285.
6. *Зубов Ю. А.* Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1976.
7. *Miyamoto Y., Nakafuku C., Takemura T.* Polymer J., 1972, v. 3, № 2, p. 122.
8. *Безрук Л. И.* Высокомолек. соед. А, 1977, т. 20, № 9, с. 2046.
9. *Безрук Л. И.* Физико-химическая механика материалов, 1969, т. 4, № 1, с. 105.
10. *Липатов Ю. С., Привалко В. П., Бесклубенко Ю. Д., Демченко С. С.* Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 8, с. 1763.
11. *Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А.* Справочник по химии полимеров. Киев: Наук. думка, 1971. 536 с.
12. *DiMarzio E. A., Gibbs J. H., Fleming P. D., Sanchez I. C.* Macromolecules, 1976, v. 9, № 4, p. 763.
13. *Boyer R. F.* Rubber Chem. Technol., 1963, v. 36, № 12, p. 1303.
14. *Kovacs A. J.* Fortschr. Hochpolym. Forsch., 1964, B. 3, № 1, S. 394.
15. *Wunderlich B., Jones L. D. J.* Macromolec. Sci. B, 1969, v. 3, № 1, p. 67.
16. *Wunderlich B.* Macromolecular Physics. N. Y.: Acad. Press, 1980, v. 3. 363 p.
17. *Вундерлих Б.* Физика макромолекул. М.: Мир, 1979, т. 2. 574 с.
18. *Hoffman J. D., Davis G. T., Lauritzen J. I., jr.* In: Treatise on Solid State Chemistry / Ed by Hannay N. B. N. Y.: Plenum Press, 1976, v. 3, p. 497.
19. *Yoshida N., Hamada S.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1972, v. 45, № 1, p. 88.
20. *Privalko V. P.* Polymer J., 1978, v. 10, № 6, p. 607.
21. *By C. B.* кн.: Полимерные смеси / Под ред Пола Д. и Ньюмена С. М.: Мир, 1981, т. 1, с. 282.
22. *Frenkel S., Baranov V. G.* Polymer J., 1977, № 5, p. 228.
23. *Hoffman J. D.* SPE Trans., 1964, v. 4, № 4, p. 315.
24. *Bassett D. C., Davitt R.* Polymer, 1974, v. 15, № 11, p. 721.
25. *Rault J. J.* Phys., 1978, v. 39, № 11, p. L-411.
26. *Starkweather H. W., jr., Zoller P., Jones C. A., Vega A. J. J.* J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1982, v. 20, № 4, p. 751.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
20.VII.1983

Институт электросварки  
им. Е. О. Патона АН УССР

#### GLASS TRANSITION, MELTING AND CRYSTALLIZATION OF POLYCHLOROTRIFLUOROETHYLENE AT Elevated PRESSURES

*Privalko V. P., Tarara A. M., Bezruk L. I., Veselov O. I.,  
Korab G. N.*

#### Summary

The dependence of glass transition and melting temperatures, energetic parameters of nucleation and morphology of crystalline structures of polychlorotrifluoroethylene on hydrostatic pressure during crystallization from the melt has been studied by volume dilatometry under pressure, optical and electron microscopy and microdiffraction of electrons methods. The unusually fast (comparing with other flexible polymers) increase of glass transition and melting temperatures was observed as well as the jump-like change of free surface energy of end faces of a nucleus of crystallization under pressure above 28 MPa as a result of transition of macromolecules from folded to straightened conformation in a crystal.