

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дементьев А. Г., Тараканов О. Г. Структура и свойства пенопластов. М.: Химия, 1983. 176 с.
2. Hilyard N. C. Mechanics of Cellular Plastics. L.: Appl. Sci. Publ. LTD, 1982. 402 p.
3. Gill A. Cellular Polymers, 1983, v. 2, № 4, p. 297.
4. Shutov F. A. Cellular Polymers, 1983, v. 2, № 4, p. 295.
5. Дементьев А. Г., Тараканов О. Г., Селиверстов П. И. Механика полимеров, 1972, № 6, с. 976.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
27.VIII.1984

УДК 541.64:539.2:547.313.1

## СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СОПОЛИМЕРЕ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ЭТИЛЕНОМ ПРИ НАГРЕВАНИИ

*Костромина С. В., Зубов Ю. А., Ширяна Н. Г.,  
Бакеев Н. Ф.*

Сополимер тетрафторэтилена с этиленом (СТФЭЭ) эквимольного состава фактически является гомополимером с повторяющимся звеном  $-CF_2-CF_2-CH_2-CH_2-$  [1–3]. Он имеет такой же химический состав, что и поливинилиденфторид (ПВДФ) и отличается от него только способом присоединения звеньев  $-CH_2-CF_2-$ : в ПВДФ присоединение идет по типу «голова» к «хвосту», а в СТФЭЭ — «голова» к «голове» и «хвост» к «хвосту». Это влечет за собой существенное различие в свойствах полимеров. СТФЭЭ обладает уникальным комплексом свойств. Он, как и ПЭ, устойчив к радиации, имеет хорошие механические свойства, аналогичные ПВДФ, а также стоек, как и ПТФЭ, к тепловым и химическим воздействиям. СТФЭЭ является хорошим диэлектриком. Он легко перерабатывается методами экструзии и литья под давлением. Благодаря своим свойствам, изделия из сополимера часто эксплуатируются в условиях радиационных и тепловых воздействий.

Макроскопические свойства полимеров обусловлены строением его молекулярной цепи и надмолекулярной структурой. Поэтому представляло большой интерес изучить поведение некоторых структурных параметров СТФЭЭ в процессе нагревания.

Использовали образцы, вырезанные из неориентированных прессованных пластин сополимера эквимольного состава промышленных марок (Ф40Ш) с различными ПТР и ММ, а также с различными скоростями охлаждения после прессования. Кроме того, был исследован образец сополимера с добавкой гексафтормонилена (ГФП). Такая модификация облегчает переработку и упрочняет исходный материал. Образцы помещали в температурную приставку, которую укрепляли на рентгеновском дифрактометре. Исследования проводили в диапазоне температур от 293 К до температуры плавления (543 К для сополимера эквимольного состава и 523 К для сополимера с добавкой ГФП). Ошибка измерения температуры составляла  $\pm 1^\circ$ . Перед измерением образец выдерживали при данной температуре в течение 0,5 ч. Межплоскостное расстояние  $d_{110}$ , среднее межцепочное расстояние в аморфных областях  $\bar{R}$ , степень кристалличности  $X$  и попечерчный размер кристаллитов  $l$  определяли по рентгеновским дифрактограммам, которые получали на дифрактометре ДРОН-1 с асимметричным монохроматором на излучении  $Cu K\alpha$  [4]. Применили схему съемки «на просвет». При температурных съемках дифрактограммы записывали дважды в диапазоне углов  $10-26^\circ$ , при расчетах брали среднее из двух измерений. При комнатной температуре для устранения эксцентриситета образца запись проводили при двух его положениях, отличающихся на  $180^\circ$ . Для устранения инерционности интегрирующего устройства съемку выполняли в прямом и обратном направлениях движения счетчика. Нулю гониометра контролировали, регистрируя дифракционную картину по обе стороны от первичного пучка. Полу-

ченные значения использовали как реперные точки для температурных зависимостей углового положения максимума рефлекса. Поскольку до 373 К максимум аморфного гало располагался непосредственно под кристаллическим рефлексом, его находили в предположении о симметричности гало. По дифрактограммам выше 373 К, когда максимум аморфного гало лежал вне области кристаллического рефлекса, было видно, что предположение о симметричности выполнялось довольно хорошо. При таком способе нахождения максимума аморфного гало ошибка составляла  $\pm 0,1^\circ$ . По положению максимума аморфного гало рассчитывали среднее межцепное расстояние в аморфных областях по формуле  $\bar{R} = \frac{\lambda}{1,8 \sin \theta}$  [5]. Межплоскостное расстояние  $d_{110}$  определяли по угловому положению максимума кристаллического рефлекса. Ошибка в определении межплоскостного расстояния составляла  $\pm 0,007 \text{ \AA}$ . Площади под кристаллическим рефлексом и аморфным гало измеряли с помощью планиметра. Ошибка определялась в основном неточностью разделения

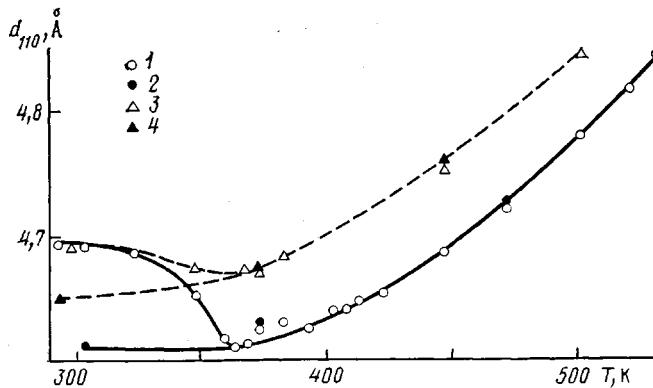


Рис. 1. Зависимость межплоскостного расстояния  $d_{110}$  от температуры. Здесь и на рис. 2-4: 1 – СТФЭЭ, нагревание; 2 – СТФЭЭ, охлаждение; 3 – СТФЭЭ+ГФП, нагревание; 4 – СТФЭЭ+ГФП, охлаждение

кривой на кристаллическую и аморфную составляющие (она находилась в пределах 5%). Степень кристалличности считали по формуле  $X = \frac{S_k}{S_k + kS_a}$ , где  $S_k$  и  $S_a$  – площади под кристаллическим рефлексом и аморфным гало соответственно, а  $k$  принималось равным единице [6]. Размер кристаллитов вычисляли по формуле Дебая – Шерера, используя интегральную полуширину кристаллического максимума, которую рассчитывали по экстраполяционной методике, предложенной в работе [4]. Максимальная ошибка составляла 8%.

Изменения структурных параметров для образцов с разным ПТР и с разной скоростью охлаждения после прессования были очень похожи, поэтому в дальнейшем мы будем говорить об одном образце СТФЭЭ и одном образце сополимера с добавкой ГФП.

В работе [1] показано, что сополимер эквимольного состава кристаллизуется в триклиновой сингонии. Отмечалось [1, 7], что при нагревании сополимер может переходить в гексагональную модификацию, которая сохраняется при охлаждении. Дифрактограммы исследуемых образцов содержали только один дифракционный максимум, соответствующий межплоскостному расстоянию  $d_{110}$  триклиновой ячейки, описанной в работе [1]. Графики изменения межплоскостного расстояния при нагревании приведены на рис. 1. Видно, что при повышении температуры от 293 до 365 К этот параметр уменьшается, а затем вплоть до температуры плавления возрастает, увеличиваясь на  $\sim 3\%$  от значения при комнатной температуре или на 5% от минимального значения. При охлаждении кривая изменения межплоскостного расстояния совпадает с кривой нагревания до 365 К, но при комнатной температуре принимает значение, близкое к  $d_{\text{ни}}$  при 365 К. В следующих циклах изменения этого параметра обратимы. Кривая для образца с ГФП сдвинута к большим значениям на  $\sim 0,04 \text{ \AA}$ .

Изменения межплоскостного расстояния образцов после получасовых отжигов не показали зависимости от температуры отжига или скорости охлаждения. Межплоскостное расстояние начинало снижаться только после очень длительного отжига (десятки часов), либо после температурных съемок, которые также проводились в течение десятков часов. Наблюдаемое явление свидетельствует о низкой скорости процессов рекристаллизации, приводящих к снижению дефектности кристаллитов и уменьшению межплоскостного расстояния в направлении, перпендикулярном молекулярным осям.

На рис. 2 показано поведение среднего межцепного расстояния в аморфных областях при нагревании. Кривая для сополимера с ГФП также сдвинута к большим значениям на  $\sim 0,1 \text{ \AA}$ . Это можно объяснить тем,

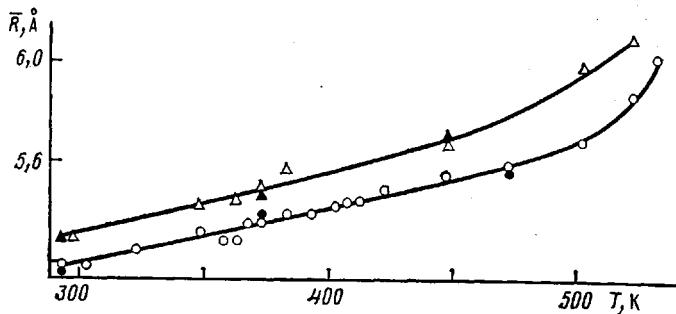


Рис. 2. Зависимость среднего межцепного расстояния в аморфных областях от температуры

что некоторые атомы F замещены группами  $\text{CF}_3$ , и среднее межцепное расстояние увеличивается (объем группы  $\text{CF}_3$  равен  $33,1 \text{ \AA}^3$  по сравнению с  $7,6 \text{ \AA}^3$  для атома F). Аналогичное явление наблюдается и для межплоскостного расстояния в кристаллитах. Это свидетельствует о том, что группа  $\text{CF}_3$  входит в кристаллическую решетку в качестве дефектов, по-видимому, также, как это происходит в сополимере тетрафторэтилена с ГФП [8, 9].

На рис. 3 и 4 приведены графики изменения степени кристалличности и поперечного размера кристаллитов непосредственно в процессе нагревания. Изменения степени кристалличности с температурой приблизительно одинаковы для всех образцов. Сначала она незначительно возрастает, а при достижении некоторой температуры начинает резко падать. Эта температура составляет  $\sim 0,9 T_{\text{пл}}$ , что совпадает со значением, полученным в работе [10]. Изменения обратны с температурой. Интересно отметить, что степени кристалличности образцов, полученных медленным и быстрым охлаждением после прессования примерно одинаковы, т. е. степень кристалличности не зависит от предыстории.

Для всех образцов наблюдали обратимый рост размеров кристаллитов в поперечном направлении (в  $\sim 2-2,5$  раза). Соответствующие кривые для СТФЭЭ и сополимера с добавкой ГФП приведены на рис. 4. Видно, что этот параметр при нагревании ведет себя по-разному. На кривой для образца СТФЭЭ показано, что поперечный размер кристаллитов растет преимущественно от 360 до 410 K. У образца с добавкой ГФП наблюдается более пологая кривая.

Для объяснения наблюдавших явлений был принят во внимание тот факт, что в температурной области  $\sim 365$  K по результатам диэлектрических и механических испытаний, а также по данным ЯМР в данном сополимере обнаружен размытый релаксационный переход [2, 11]. На кривой тангенса угла диэлектрических потерь приводится пик  $\alpha'$  при 349 K. Именно в этой температурной области снижается межплоскостное расстояние.

Это позволяет связать данный переход с молекулярным движением в кристаллических областях. Уменьшение межплоскостного расстояния можно приписать смещению соседних цепей относительно друг друга, что приводит к уменьшению дефектности триклиновой решетки; при этом происходит наиболее плотная упаковка макромолекул.

При температуре  $\sim 365$  К сополимер переходит в ротационно-кристаллическое состояние, а триклиновая фаза — в псевдогексагональную [1].

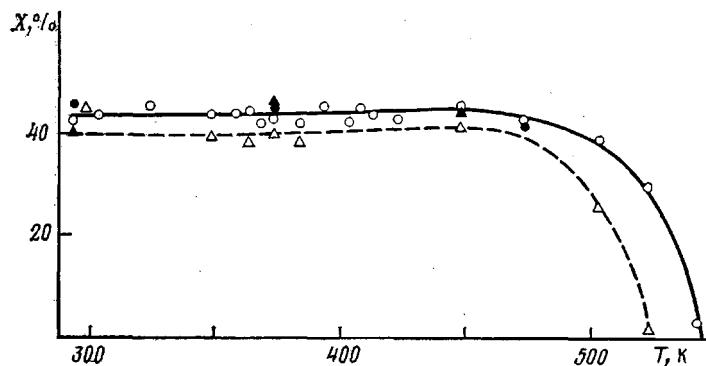


Рис. 3. Температурная зависимость степени кристалличности

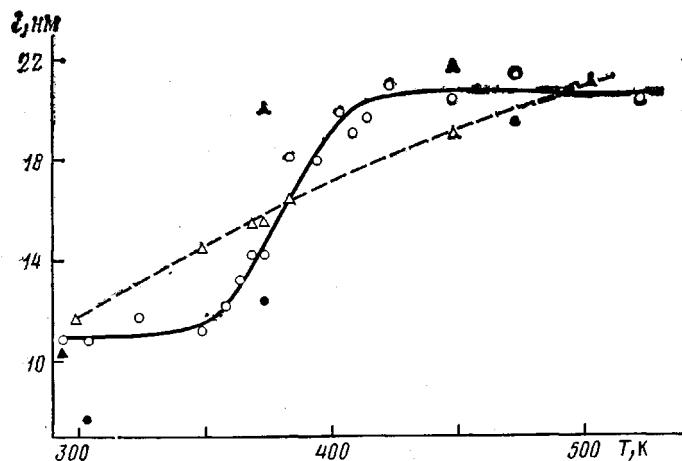


Рис. 4. Зависимость поперечного размера кристаллитов от температуры

На основании этих данных, а также данных по обратимому росту поперечных размеров кристаллитов при практически постоянной степени кристалличности предложена следующая модель упаковки макромолекул в кристаллитах. Молекулярные цепи СТФЭ имеют конформацию плоского *транс*-зигзага [1], а сечение, перпендикулярное оси молекулы — форму эллипса. Поэтому возможно существование кристаллитов, отличающихся ориентацией молекул в аксиальном направлении. При переходе в ротационно-кристаллическое состояние эллипсы превращаются в окружности, при этом увеличивается расстояние между цепями. Границы между кристаллитами становятся неразличимыми, и поэтому наблюдается рост кристаллитов при температурах  $> 365$  К. При охлаждении восстанавливается первоначальная картина.

На рис. 5 приведена схема упаковки молекул сополимера в плоскости, перпендикулярной оси молекул. В левом верхнем углу изображено сече-

ние одной макромолекулы, причем показаны границы атомов углерода, водорода и фтора. На остальных молекулах не показаны атомы углерода и водорода, а границы молекул проведены по атомам фтора, поскольку именно они определяют наибольшие размеры макромолекулы в данной плоскости. На рисунке не отражено триклиновое искажение решетки, когда молекулы смещаются относительно друг друга в продольном направлении и выпуклости одной молекулы попадают во впадины другой. Окружности, проведенные штриховыми линиями, отражают ротационно-кристаллическое состояние. Очевидно, в этом случае расстояние между молекулами должно увеличиться. Области I и II на рисунке отвечают кристаллитам, которые до перехода в ротационно-кристаллическое состояние различаются направлением проекции связи С—С на плоскость рисунка. Молекулы в промежуточной области между ними (центральная молекула на рисунке) создают дефектную область. После перехода кристаллиты сливаются.

На образце с ГФП, где в молекулу входят группы  $\text{CF}_3$ , процессы перестройки структуры выражены слабее, и область релаксационного перехода располагается в более широком температурном диапазоне.

Таким образом, отжиг сополимера сопровождается молекулярными движениями, приводящими к следующим структурным изменениям. При нагревании до  $\sim 365\text{ K}$  происходит упорядочение триклиновой модификации, выражающееся в уменьшении межплоскостного расстояния, которое носит необратимый характер. При дальнейшем повышении температуры триклинная фаза переходит в псевдогексагональную, характеризующую ротационно-кристаллическое состояние. Это явление приводит к обратимому росту поперечных размеров кристаллитов.

Рис. 5. Схема упаковки макромолекул в плоскости, перпендикулярной оси молекул. Пояснения в тексте

Выражаем искреннюю благодарность Е. А. Федорович и Г. А. Рывкину за предоставление образцов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Гальперин Е. Л., Набережных Р. А., Цванкин Д. Я., Сорокин А. Д., Волкова Е. В. Карбонепные полимеры. М.: Наука, 1977, с. 25.
- Sacher E. J. Macromol. Sci. B, 1981, v. 19, № 1, p. 109.
- Тарутина Л. И. Журн. прикл. спектроскопии, 1968, т. 8, № 4, с. 653.
- Зубов Ю. А., Селихова В. И., Щирец В. С., Озерин А. Н. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 7, с. 1681.
- Гальперин Е. Л. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 11, с. 803.
- Гальперин Е. Л., Космынин Б. П., Смирнов В. К. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 6, с. 1254.
- Абрамова И. М., Казарян Л. Г., Больщакова Н. И., Тихомирова В. С., Серенков В. И. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 10, с. 2338.
- Набережных Р. А., Сорокин А. Д., Гальперин Е. Л., Волкова Е. В., Симакина А. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 4, с. 33.
- Weeks J. J., Eby R. K., Clark E. S. Polymer, 1981, v. 22, № 11, p. 1496.
- Гальперин Е. Л., Цванкин Д. Я. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 12, с. 2691.
- Wilson F. C., Starkweather H. W. J. Polymer Sci. Polym. Phys. Ed., 1973, v. 11, № 5, p. 919.

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

Поступила в редакцию  
28.VIII.1984