

УДК 541.64:539.26

**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ
ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА
ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

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

С помощью измерения радиального и азимутального распределения интенсивности рефлексов 100 и 0015 исследованы температурные зависимости размеров кристаллитов, их ориентации, интенсивности рефлексов в максимуме радиального распределения. Полученные результаты интерпретированы с точки зрения существования в ориентированном ПТФЭ дефектов структурно-статической и температурно-динамической природы.

В работе [1] на образцах ориентированного ПТФЭ исследовано влияние температуры и времени отжига на размеры областей когерентного рассеяния монохроматического рентгеновского излучения, которые характеризуются продольными и поперечными размерами кристаллитов l_{0015} и l_{100} , и продольные размеры кристаллов L , определенные электронно-микроскопически. Было обнаружено, что в неотожженных образцах $l_{0015} = -30$ нм, а $L = 200$ нм. В результате отжига в изометрических условиях при $T_{\max} = 604$ К l_{0015} увеличивается в 3 раза, а L лишь на 30%, при этом температура и теплота плавления не изменяются в пределах ошибки измерения. Эти данные подтверждают предположение о том, что в ПТФЭ имеются большие, но дефектные кристаллы. Малые размеры кристаллитов объясняли наличием дефектов.

Для получения более детальной информации о механизме структурных перестроек при отжиге целесообразно с помощью рентгенографии под большими углами исследовать изменения структурных характеристик непосредственно в процессе отжига. Цель настоящей работы — рентгенографическое изучение рекристаллизационных процессов, протекающих в ориентированном ПТФЭ при отжиге в изометрических условиях в интервале температур от комнатной до близкой к плавлению (598 К).

Рентгенографические съемки проводили на дифрактометре ДРОН-1 с фокусирующими асимметричным монохроматором [2] с применением $\text{Cu}K\alpha$ -излучения. На гониометре устанавливали высокотемпературную приставку. Ошибка измерения температуры составляла ± 1 К. Для стабилизации температуры образца перед каждым измерением его выдерживали при данной температуре в течение 30 мин. Максимальная температура при нагревании составляла 598 К. Концы образца фиксировали, так что во время съемок он находился в изометрических условиях. Регистрировали непрерывное радиальное и азимутальное распределение интенсивности экваториального рефлекса 100 и меридионального рефлекса 0015. Для выявления обратимых и необратимых структурных изменений проводили по два и более последовательных циклов нагревание — охлаждение в области температур 298—598 К. Размеры кристаллитов определяли по методике, описанной в работе [2]. Объектом исследования служил дисперсный ПТФЭ марки Ф-4Д. Кратность вытяжки образцов равнялась двум. Приготовление образцов описано в работе [1].

Рассмотрим последовательно температурное поведение в двух циклах нагревание — охлаждение экваториального рефлекса 100 и меридионального рефлекса 0015 и определяемых ими структурных характеристик.

На рис. 1, а показано изменение поперечных размеров кристаллитов ПТФЭ l_{100} . Для сравнения на этом же рисунке приведена кривая температурных изменений поперечных размеров кристаллитов l_{110} для ПЭ [3]. Представленные кривые отражают температурные изменения l_{100} и l_{110} .

в первом цикле. Во втором и последующих циклах l_{100} и l_{110} ведут себя так же, как при охлаждении в первом, за исключением области $T= -373-383$ К для l_{110} в ПЭ. Как видно из графика, поперечный размер кристаллитов ПТФЭ увеличивается при нагревании в первом цикле, а при охлаждении практически не изменяется в пределах ошибки измерения. Незначительные обратимые изменения l_{100} в повторных циклах обусловлены тепловым расширением кристаллической решетки в поперечном направлении [4]. В отличие от ПТФЭ в ПЭ при охлаждении в первом цикле l_{110} продолжает расти, что указывает на существование при максимальной температуре отжига расплавленной части материала, кристаллизация которого вызывает дополнительное увеличение поперечного размера кристаллитов [3]. Следовательно, тот факт, что в ПТФЭ l_{100} в пределах ошибки измерения не увеличивается при охлаждении, свидетельствует об отсутствии в ПТФЭ частичного расплава.

Рассмотрим причины необратимого увеличения l_{100} при нагревании в первом цикле. В работе [1] установлено, что рост l_{100} в результате отжига сопровождается уменьшением дефектности кристаллической решетки в направлении [100], что выражается в уменьшении параметра пара-кристаллических нарушений g_{100} , вычисленного по двум порядкам отражения рефлекса 100. Необратимому увеличению l_{100} в первом цикле нагревания (рис. 1, а) соответствует необратимое уменьшение g_{100} (рис. 1, б). В последующих циклах g_{100} не зависит от T , что согласуется с данными работы [5], полученными для ПЭ. В работе [1] предполагалось, что дефекты в больших кристаллах ПТФЭ сконцентрированы в основном на границах между кристаллитами. Паракристаллические нарушения, ограничивающие размеры кристаллитов в ориентированном ПТФЭ, согласно работе [5], могут быть вызваны статистически распределенными дислокациями, которые появились в результате одноосной деформации растяжения, поскольку $\bar{g}^2 \sim \sqrt{\lambda} \sim S_c$, где λ — кратность вытяжки, S_c — площадь границ между кристаллитами (для «совершенного» кристалла $S_c \rightarrow 0$). При отжиге устанавливается новое энергетически более выгодное распределение дислокационных плоскостей, что соответствует увеличению областей когерентного рассеяния или кристаллитов [1]; об этом свидетельствует увеличение l_{100} в первом цикле нагревания.

Согласно работе [6], при нагревании в первом цикле усиливается молекулярное движение, причем особенно интенсивно оно происходит в области дефектов, чем, по-видимому, и вызвано ухудшение ориентации, критерием которой является линейная полуширина азимутального распределения интенсивности рефлекса 100- $\Delta\varphi_{100}$ (рис. 2). При $T \geq 573$ К подвижность молекул резко увеличивается, что подтверждается значительным возрастанием коэффициента термического расширения решетки при $T > 533$ К [4]. Усиление беспорядочного теплового движения молекул в условиях ослабления связей между ними облегчает миграцию дефектов вдоль молекулярных осей, что приводит к слиянию границ между отдельными кристаллитами, в результате чего именно в этой области $T=573-598$ К происходит необратимое увеличение размеров кристаллитов l_{100} (рис. 1, а) и значительное улучшение их ориентации, о котором свидетельствует уменьшение $\Delta\varphi_{100}$ (рис. 2).

На рис. 3, а показана температурная зависимость степени кристалличности K , вычисленной из азимутального распределения интенсивности рефлекса 100 по методике, предложенной в работе [7]. Как видно из графика, в результате отжига при $T_{\max}=598$ К величина K увеличивается в 1,5 раза, причем рост K происходит при охлаждении в узком интервале $T=598-553$ К, а при $T < 553$ К значение K является постоянной величиной. Этот результат согласуется с данными работы [8], согласно которым степень кристалличности, определенная методом ЯМР, не зависит от T в интервале $T=273-573$ К. В работе [9] эта область сужена до $T=473-573$ К. Из температурной зависимости интенсивности в максимуме рефлекса 100 I_{100} (рис. 3, б) следует, что в начале охлаждения в первом цикле I_{100} увеличивается в ~ 4 раза. Температурная зависимость интегральной интенсивности рефлекса 100 (в радиальном направлении) по своему ха-

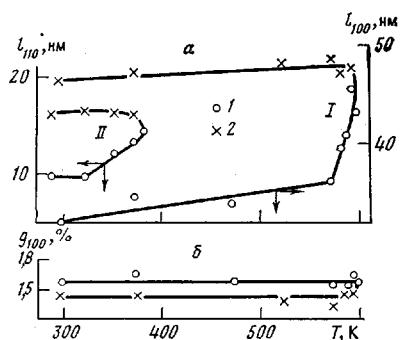


Рис. 1

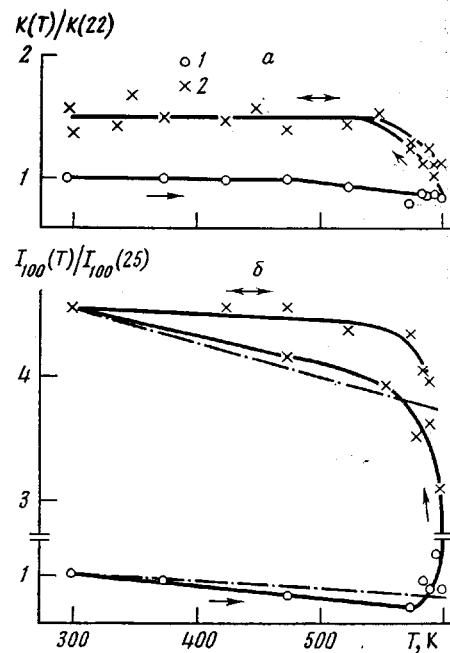


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 1. Зависимость поперечных размеров кристаллитов l_{100} ПТФЭ (I) и l_{110} ПЭ (II) (а) и фактора паракристаллических нарушений g_{100} (б) от температуры съемки. 1 – первый цикл – нагревание, 2 – первый цикл – охлаждение

Рис. 2. Изменение $\Delta\phi_{100}^*$ в зависимости от температуры съемки. Здесь и на рис. 3, 5 и 6: 1 – первый цикл – нагревание; 2 – первый цикл – охлаждение, второй цикл – нагревание – охлаждение. Стрелками указаны направления изменения температуры

Рис. 3. Относительное изменение $-K(T)/K(22^\circ)$ (а) и $I_{100}(T)/I_{100}(25^\circ)$ (б) в зависимости от температуры съемки; штрих-пунктирная линия – снижение интенсивности рассеяния вследствие тепловых колебаний атомов

рактеру аналогична рис. 3, б и поэтому здесь не приведена. I_{100} и K пропорциональны объемной доле кристаллитов и резко увеличиваются в начале охлаждения в первом цикле, в то время как l_{100} не изменяется в указанном интервале T . Следовательно, скачки I_{100} и K вызваны увеличением количества кристаллитов с размером l .

Проанализируем, за счет чего может увеличиться объемная доля кристаллической фазы. Согласно работе [10], в ориентированном ПТФЭ, кроме обычных для всех кристаллических полимеров кристаллической и аморфной фаз, имеется третья фаза – паракристаллическая. В работе [11] ее называют просто некристаллической, в работе [12] – промежуточной, причем доля аморфной фазы незначительна по сравнению с паракристаллической [10, 12]. В паракристаллической фазе цепи расположены приблизительно параллельно друг другу, но в силу стерических ограничений они не смогли закристаллизоваться [10]. Авторы работы [11] считают, что эти некристаллические области расположены внутри ламелей и обуславливают полосатость ламелей на электронно-микроскопических изображениях. В частности, такое явление, как увеличение степени кристалличности ПТФЭ при малых дозах облучения, объясняют устранением стерических ограничений вследствие разрыва цепей под действием облучения [11, 13] и переходом паракристаллической фазы в кристаллическую. В работе [10] указывается на то, что в ПТФЭ аморфное гало более резкое и отчетливое по сравнению с ПЭ, и что, вероятно, оно получается наложением дифракции от аморфной и паракристаллической фаз.

На полученной фоторентгенограмме ориентированного неотожженного образца имеется кольцо интенсивного диффузного рассеяния (рис. 4, а). Поскольку образец ориентирован, то на экваторе на него накладывается интенсивность кристаллического рефлекса 100. Поэтому для изучения

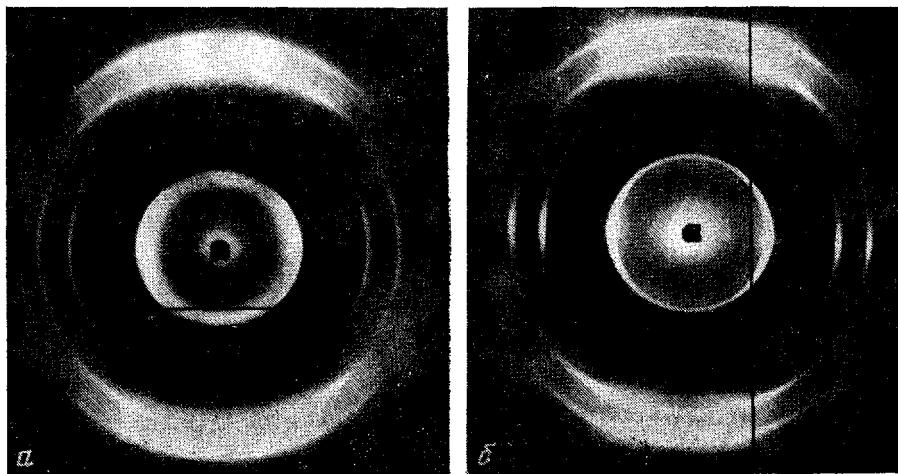


Рис. 4. Фоторентгенограммы исходного неотожженного образца ПТФЭ (а) и образца, отожженного при $T=598$ К (б)

температурных изменений, происходящих при отжиге в паракристаллической фазе, полезно исследовать диффузное рассеяние прежде всего на меридиане. После отжига при $T_{\max}=598$ К интенсивность диффузного рассеяния сильно уменьшается, и на меридиане рентгенограммы появляется отчетливый, хотя и слабый по сравнению с экваториальным, рефлекс 100, который образован разориентированными кристаллитами (рис. 4, б). Оценка указанным методом показала, что число таких кристаллитов невелико и составляет 2% от общего объема кристаллической фазы. Большая часть паракристаллической фазы ориентирована в направлении растяжения. Именно поэтому уменьшение количества вещества в паракристаллической фазе, регистрируемое по скачкообразному уменьшению интенсивности аморфного гало на меридиане $I_a^{\text{мер}}$ (рис. 5, а), отражается в резком увеличении I_{100} (в ~4 раза) на экваторе в начале охлаждения в первом цикле за счет преобразования ориентированной паракристаллической фазы в кристаллическую (рис. 3, б).

Переход части вещества из паракристаллической фазы в кристаллическую обусловлен устранением стерических ограничений вследствие интенсивного молекулярного движения при $T \geq 573$ К. Максимальный размер l_{100} определяется энергией теплового движения дефектов, которая в свою очередь зависит от T отжига. Поэтому размер l_{100} устанавливается при максимальной T отжига, и при охлаждении l_{100} не увеличивается. I_{100} растет за счет увеличения количества кристаллитов, образованных из паракристаллической фазы, с размером l_{100} , соответствующим максимальной T отжига. Об этом свидетельствует увеличение в 1,5 раза степени кристалличности образца. Таким образом, после первого цикла в результате отжига при $T_{\max}=598$ К происходит необратимое увеличение l_{100} , I_{100} , K , сопровождающееся необратимым уменьшением g_{100} , $I_a^{\text{мер}}$, $\Delta\varphi_{100}$. Мы связываем эти необратимые структурные изменения со статическими дефектами.

Измерения во втором и последующих циклах указывают на обратимые температурные изменения l_{100} , I_{100} и $\Delta\varphi_{100}$. Как отмечалось выше, обратимое увеличение l_{100} с ростом T в повторных циклах связано с тепловым расширением кристаллической решетки. Незначительное обратимое уменьшение I_{100} (рис. 3, б) обусловлено, по-видимому, обратным ухудшением ориентации (рис. 2). Об этом свидетельствует неизменность K в интервале $T=295-553$ К, вычисленной из интегральной интенсивности рефлекса 100 (в азимутальном направлении). Это соответствует данным работы [14], согласно которым интегральная интенсивность рефлекса 100 не зависит от T в интервале $T=293-473$ К, и на основании которых авторы считают, что температурный фактор в направлении, перпендикулярном молекулярным цепям, не зависит от T .

Рис. 5. Изменение $I_a^{\text{мер}}(T)/I_a^{\text{мер}}(25^\circ)$ в двух циклах нагревание — охлаждение (а) и $I_a^{\text{экв}}(T)/I_a^{\text{экв}}(25^\circ)$ во втором цикле (б) в зависимости от температуры съемки

Рис. 6. Зависимость Δ_{0015} (а), $I_{0015}(T)/I_{0015}(25^\circ)$ (б) и $\Delta\Phi_{0015}$ (в) от температуры съемки

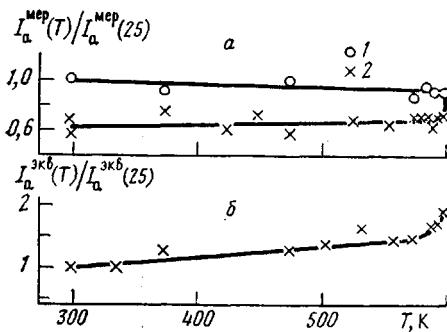


Рис. 5

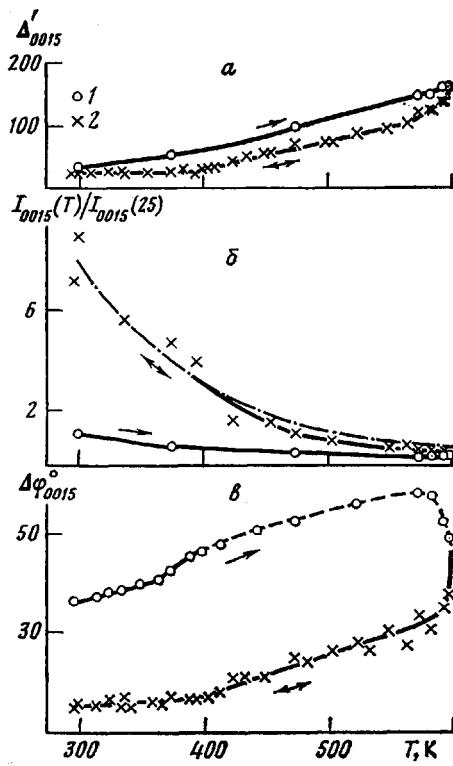


Рис. 6

Интенсивность аморфного гало на экваторе в обратимых циклах увеличивается с T (рис. 5, б); интенсивность аморфного гало на меридиане почти не изменяется (рис. 5, а). Это свидетельствует о том, что с ростом T усиливается молекулярное движение в направлении, перпендикулярном молекулярным цепям. В работе [8] методом ЯМР установлено, что в кристаллических областях молекулярное движение анизотропно вплоть до температуры плавления и обусловлено главным образом ротационными колебаниями участков макромолекул вокруг осей молекул. В аморфных областях при низких T преобладает движение вокруг молекулярных цепей, при более высоких T — перпендикулярно оси цепи и вблизи T плавления — изотропное движение. Следовательно, в обратимое температурное увеличение интенсивности аморфного гало на экваторе во втором цикле вносят вклад колебания молекул паракристаллической фазы, ориентированных, как и кристаллиты, вдоль оси растяжения. Этим, по-видимому, можно объяснить различное поведение интенсивности аморфного гало на экваторе и меридиане. Такое предположение соотносится с данными работы [10], согласно которым релаксационный α -переход при $T=403$ К сопровождается усилением броуновского движения молекул паракристаллической фазы в направлении, перпендикулярном направлению молекулярных цепей.

Как было показано выше, обратимые изменения I_{100} , I_{100} , $\Delta\Phi_{100}$ связаны с тепловым движением молекул — температурными дефектами и проявляются слабо, поскольку проекции спиральных молекул ПТФЭ на экваториальную плоскость представляют собой круги и не должны изменяться при ротационных колебаниях молекул [15].

Рассмотрим, как проявляются статические и температурные дефекты в продольном направлении. На рис. 6 показаны температурные зависимости линейной полуширины радиального распределения меридионального рефлекса 0015 — Δ_{0015} , интенсивности в максимуме рефлекса I_{0015} и линейной полуширины азимутального распределения интенсивности — $\Delta\Phi_{0015}$. Вследствие больших продольных размеров кристаллитов и большого угла дифракции ($2\theta \sim 73^\circ$) при комнатной температуре наблюдается

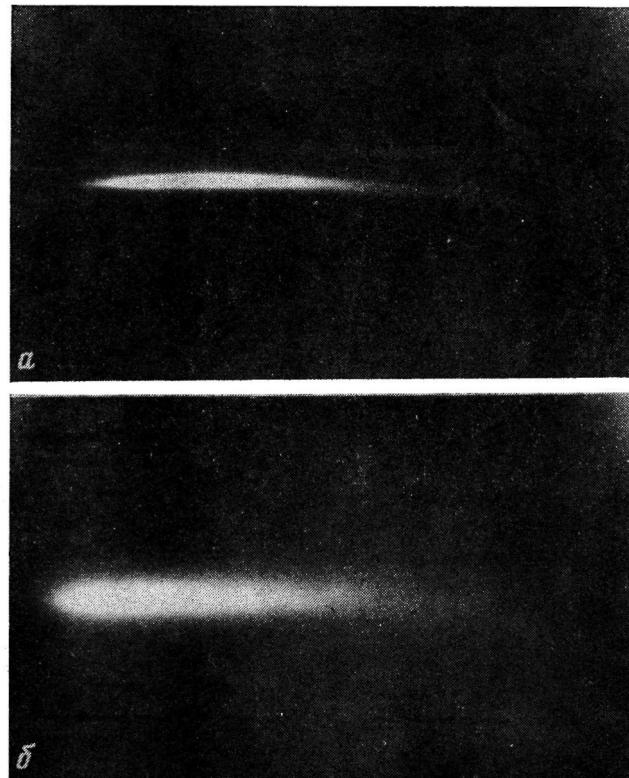


Рис. 7. Фоторентгенограммы ориентированного ПТФЭ, рефлекс 0015. Температура съемки 298 (а), 593 К (б), время экспозиции 3 (а) и 8 ч (б)

разрешение K_{α_1, α_2} -дублета. Поскольку при высоких T α_1, α_2 -компоненты разделяются с трудом, то для единобразия за Δ_{0015} принимали суммарную полуширину K_{α_1, α_2} -дублета. Из-за ограничений, связанных с конструкцией высокотемпературной приставки, все значения $\Delta\varphi_{0015} > 47^\circ$ занижены и указаны на рис. 6, в штриховой линией. Как видно из рис. 6, первый цикл отжига приводит к таким же, как в поперечном направлении, необратимым изменениям в продольном направлении. В результате отжига при $T_{\max}=598$ К необратимо уменьшается Δ_{0015} , а следовательно, необратимо увеличивается продольный размер кристаллитов l_{0015} (до отжига $l_{0015}=36$ нм, после отжига $l_{0015}=65$ нм). С необратимым увеличением l_{0015} , а также с увеличением числа таких кристаллитов в связи с упорядочением паракристаллической фазы связано необратимое увеличение I_{0015} . Кроме того, в результате отжига происходит необратимое улучшение ориентации, которое выражается в уменьшении $\Delta\varphi_{0015}$. По аналогии с поперечным направлением все необратимые изменения Δ_{0015} , I_{0015} и $\Delta\varphi_{0015}$ в продольном направлении связываем со статическими дефектами.

Температурно-динамические дефекты особенно отчетливо проявляются во втором и последующих циклах. Все температурные изменения I_{0015} в последующих циклах нагревание – охлаждение при $T < 598$ К обратимы и довольно хорошо согласуются с теоретической зависимостью $I_{0015}(T)$, вычисленной с учетом температурного фактора согласно работе [16] при $\theta_D=83$ К [17] (рис. 6, б). Изменения Δ_{0015} во втором цикле обратимы и совпадают с первым циклом охлаждения. Характер этой зависимости совпадает с приведенной в работе [14]. Как видно из рис. 6, а Δ_{0015} почти не изменяется в интервале $T=293$ – 388 К, а при $T > 388$ К начинает линейно увеличиваться с T , причем при $T > 563$ К Δ_{0015} возрастает более резко. На зависимости $\Delta\varphi_{0015}(T)$ (рис. 6, в) также имеется излом, и при $T > 388$ К ориентация кристаллитов начинает ухудшаться с увеличением T , а после отжига в первом цикле эти изменения обратимы.

Наблюдаемые при $T > 388$ К увеличение Δ_{0015} , $\Delta\Phi_{0015}$, уменьшение I_{0015} свидетельствуют о том, что распределение дифракционной интенсивности в меридиональном направлении принимает одномерный характер (дифракция на отдельных молекулах). Иллюстрацией этого могут служить фоторентгенограммы рефлекса 0015, снятые при $T = 298$ К и $T = 593$ К (рис. 7, а, б), из которых видно, что при высокой T исчезает рефлекс 1015 и увеличивается ширина рефлекса 0015. В то же время на экваторе, как видно из поведения I_{100} , $\Delta\Phi_{100}$, I_{100} (рис. 1, а, 2, 3, б), сохраняется трехмерная дифракция. Следовательно, наблюдаемое температурное разупорядочение на 15-й слоевой линии вызвано сдвиговыми нарушениями вдоль молекулярных цепей, и можно сделать заключение, что при $T > 388$ К ПТФЭ переходит в ротационно-кристаллическое состояние, когда оси молекул образуют правильную сетку, тогда как проекции молекул на плоскость, перпендикулярную их осям, расположены произвольно [18]. Как указывается в работе [19], ротационно-кристаллическое состояние проявляется не только структурно, но и во многих других отношениях. В частности, ротационно-кристаллическое состояние должно приводить к сужению линий ЯМР, которое наблюдали в ПТФЭ при $T = 388$ К в работе [20]. Это свидетельствует об усилении молекулярных сдвигов вдоль оси. Кроме того, наличие ротационно-кристаллического состояния обнаруживается измерением диэлектрического коэффициента [19]. Действительно, на температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь в ПТФЭ, приведенной в работе [10], имеется пик в области $T = 403$ К. На основании приведенных данных можно сделать вывод, что действительно при $T > 388$ К ПТФЭ переходит в ротационно-кристаллическое состояние, структурно характеризующееся явлением одномерной дифракции.

Таким образом, в ориентированном ПТФЭ имеются большие дефектные кристаллы. Дефекты, ограничивающие размеры областей когерентного рассеяния монохроматического рентгеновского излучения — кристаллитов, можно разделить на две группы — статические и динамические. Отжиг статических дефектов в первом цикле нагревания при $T \geq 573$ К сопровождается уменьшением g_{100} и приводит к необратимому увеличению продольных и поперечных размеров кристаллитов l_{0015} и l_{100} и их ориентации. Температурно-динамические дефекты особенно отчетливо проявляются во втором и последующих циклах нагревания — охлаждение и вызывают явление одномерной дифракции.

ЛИТЕРАТУРА

- Ширина Н. Г., Озерин А. Н., Селихова В. И., Константинопольская М. Б., Федорович Е. А., Сорокина Н. А., Рыжкин Г. А., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 10, с. 2197.
- Зубов Ю. А., Селихова В. И., Щирец В. С., Озерин А. Н. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 7, с. 1681.
- Зубов Ю. А., Селихова В. И., Каргин В. А. Докл. АН СССР, 1969, т. 187, № 1, с. 126.
- Starkweather H. W., Jr. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1979, v. 17, № 1, p. 73.
- Wilke W. Colloid and Polymer Sci., 1983, v. 261, № 8, p. 656.
- Clark E. S., Muus L. T. Z. für Kristallogr., 1962, B. 117, № 2, S. 108, 119.
- Зубов Ю. А., Чевалун С. Н., Озерин А. Н., Щирец В. С., Селихова В. И., Озерина Л. А., Чичагов А. В., Аулов В. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 8, с. 1766.
- English A. D., Vega A. J. Macromolecules, 1979, v. 12, № 2, p. 353.
- Watanabe Y., Takenaga M., Yamagata K. Repts Progr. Polymer Phys. Japan, 1980, v. 23, p. 591.
- Ohzawa Y., Wada Y. Japan. J. Appl. Phys., 1964, v. 3, № 8, p. 436.
- Pinkerton D. M., Thompson K. R. L. J. Polymer Sci. A-2, 1972, v. 10, № 3, p. 473.
- Iwayanagi S., Sakurai I. J. Polymer Sci. C, 1966, № 15, p. 29.
- Bernier G. A., Kline D. E., Sauer J. A. J. Macromolec. Sci. B, 1967, v. 1, № 2, p. 335.
- Yamamoto T., Hara T. Polymer, 1982, v. 23, № 4, p. 521.
- Bunn C. W., Howells E. R. Nature, 1954, v. 174, № 4429, p. 549.
- Миркин Л. И. Справочник по рентгеновскому анализу поликристаллов. М.: Физматиз, 1961. 863 с.
- Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972. 238 с.

18. Китайгородский А. И., Цванкин Д. Я. Высокомолек. соед., 1959, т. 1, № 2, с. 279.
19. Китайгородский А. И. Докл. АН СССР, 1959, т. 124, № 4, с. 861.
20. Matsushige K., Enoshita R., Ide T., Yamauchi N., Taki S., Takemura T. J. Appl. Phys., 1977, v. 16, № 5, p. 681.

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

Поступила в редакцию
25.VIII.1984

X-RAY STUDY OF THE STRUCTURE OF ORIENTED
POLYTETRAFLUOROETHYLENE AT ELEVATED TEMPERATURES

Shirina N. G., Zubov Yu. A., Kostromina S. V., Bakeev N. F.

S u m m a r y

The temperature dependences of crystallites dimensions, their orientation and reflexes intensity in the maximum of the radial distribution have been studied by measuring of radial and azimuthal distribution of intensity of 100 and 0015 reflexes. The results are explained from the view-point of existence of defects of structural-static and temperature-dynamic nature in oriented PTFE.