

УДК 541.64:539.3

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА ПРИ ОТЖИГЕ

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

По изменению углового положения максимумов экваториального (100) и меридионального (0015) рентгенографических рефлексов определены температурные зависимости параметров кристаллической ячейки a и c и линейных коэффициентов расширения кристаллической решетки ПТФЭ в интервале 298–598 К. При нагревании до 373 К решетка расширяется в направлении молекулярных цепей, а при более высоких температурах сжимается. Полученные результаты обсуждены с точки зрения динамики решетки ПТФЭ.

В работах [1, 2] рассмотрены рекристаллизационные процессы при изометрическом отжиге ориентированного ПТФЭ. Было исследовано влияние температуры отжига на размеры областей когерентного рассеяния монохроматического рентгеновского излучения — кристаллитов — и продольные размеры кристаллов, определенные электронно-микроскопическим методом, а также изменения с температурой радиального и азимутального распределения интенсивностей рефлексов 100 и 0015 и определяемых ими структурных характеристик (поперечных и продольных размеров кристаллитов, ориентации, степени кристалличности). В настоящей работе с помощью большеголовой рентгеновской дифракции изучено тепловое расширение кристаллической решетки ориентированного ПТФЭ в области 298–598 К.

Объектом исследования служили образцы ПТФЭ марки Ф-4Д с кратностью растяжения, равной двум. Методика приготовления образцов и рентгенодифракционных измерений описаны в работах [1, 2]. Параметры кристаллической ячейки определяли с помощью общеизвестной формулы Брагга – Вульфа при длине волн характеристического рентгеновского излучения $\lambda=0,1542$ нм. Из квадратичных форм для гексагональной фазы ПТФЭ следует, что параметры кристаллической решетки $a = \sqrt[4]{4/3d_{100}}$, $c = 15d_{0015}$. С учетом колебаний температуры на ± 1 К среднеквадратичная ошибка определения a составляет $\pm 3 \cdot 10^{-4}$, $c \pm 2 \cdot 10^{-4}$ нм. Как видно из рис. 1, б, рефлекс 0015 при комнатной температуре вследствие больших продольных размеров кристаллитов расщепляется на $\alpha 1$ и $\alpha 2$ — компоненты рентгеновского излучения $CuK\alpha$. При измерении положения максимума кристаллического рефлекса 0015 в случае высоких температур (>398 К) наблюдается значительное увеличение ширины рефлекса (рис. 1, б). Согласно работе [3], такое увеличение затрудняет определение точного положения максимума рефлекса. Однако легко убедиться, что в этом случае максимальная ошибка, обусловленная наложением $\alpha 1$ и $\alpha 2$ -компонентов не может быть больше половины междублетного расстояния (8,3'). В пересчете на ошибку определения c это составляет $3 \cdot 10^{-3}$ нм. По нашим экспериментальным данным в области высоких температур разность между максимальным и минимальным значениями c в 3 раза больше и составляет $9 \cdot 10^{-3}$ нм, и не может быть обусловлена ошибкой определения положения максимума рефлекса 0015. Объем кристаллической ячейки вычисляли по формуле $V = a^2 c \sin 120^\circ$. Линейные коэффициенты расширения кристаллической решетки определяли по формулам $\alpha_{100} = \frac{1}{a} \cdot \frac{da}{dT}$ и

$$\alpha_{0015} = \frac{1}{c} \cdot \frac{dc}{dT}.$$

На рис. 1 показаны профили рефлексов 100 и 0015, измеренные при различных температурах. При увеличении T экваториальный и меридиональный рефлексы ведут себя по-разному: рефлекс 100 сильно смещается в сторону меньших углов, тогда как температурные смещения рефлекса

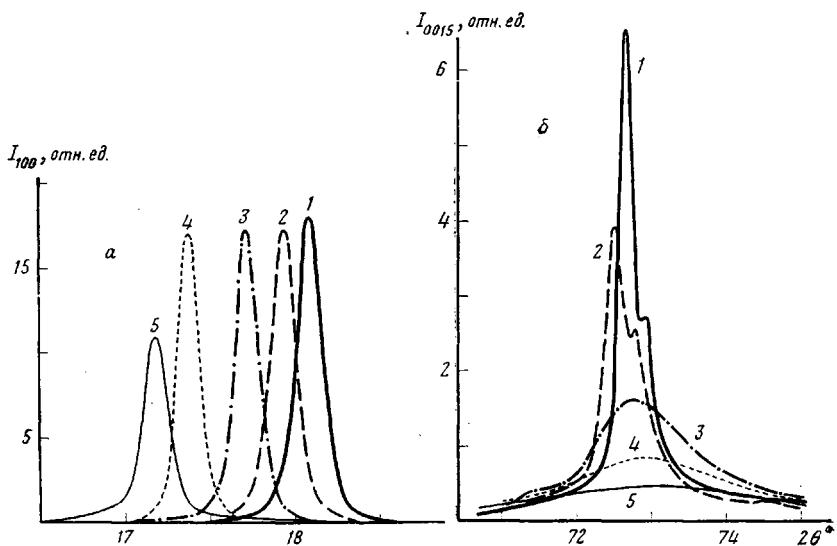


Рис. 1. Профили экваториального 100 (а) и меридионального 0015 рефлексов (б) при 298 (1), 373 (2), 473 (3), 573 (4) и 598 К (5)

0015 незначительны по сравнению с рефлексом 100. При нагревании до 373 К максимум рефлекса 0015 смещается в сторону меньших углов, а при более высоких T — в сторону больших. С увеличением T рефлекс 0015 становится асимметричным со стороны больших углов, а при $T > 388$ К ширина его увеличивается вследствие одномерной дифракции [2].

На рис. 2 представлены температурные зависимости параметров кристаллической ячейки a и c в нескольких циклах нагревание — охлаждение, а на рис. 3 — линейные коэффициенты расширения кристаллической решетки, вычисленные из графиков $a(T)$ и $c(T)$ по указанным выше формулам. Как видно из рис. 2, а, при повышении T кристаллическая решетка расширяется в поперечном направлении, причем температурные изменения a полностью обратимы и одинаковы для всех образцов независимо от способа приготовления (ориентированных и изотропных, закристаллизованных из расплава и полимеризата). Значения a хорошо согласуются с данными работ [4, 5] с той лишь разницей, что область увеличения наклона зависимости $a(T)$ охватывает более широкий интервал температур (473–573 К). Вблизи 423 К не наблюдалось изменения наклона зависимости $a(T)$ и соответственно значений $\alpha_{100}(T)$, отмеченных в работе [3].

Из рис. 2, б и 3, б следует, что при повышении T до 373 К происходит продольное расширение, а при $T > 398$ К — продольное сжатие кристаллической решетки. Отметим, что при нагревании в первом цикле высокотемпературная часть зависимости $c(T)$ лежит ниже кривой $c(T)$, полученной после отжига при $T_{\text{макс}} = 598$ К. Полученная температурная зависимость $c(T)$ отличается от результатов, приведенных в работах других авторов. Так, в работе [6] отмечено некоторое смещение максимума интенсивности рефлекса 0015 в сторону больших углов, а следовательно, уменьшение d_{0015} и c в области 293–500 К. Согласно данным работы [3], d_{0015} увеличивается в области 293–443 К. В цитируемой работе при $T > 443$ К d_{0015} не определяли, опасаясь экспериментальных ошибок вследствие большой ширины рефлекса 0015, но эти опасения неоправданы. В работе [5] параметр c , определенный из положения рефлекса 1015 увеличивается при повышении T , при $T = 473$ К достигает максимального значения и остается постоянным вплоть до 593 К. Как видно из рис. 4, несмотря на различное температурное поведение параметра c , температурные зависимости объема кристаллической ячейки, вычисленные с использованием значений a и c , определенных в данной работе экспериментально и взятых из работы [5], по своему характеру одинаковы. Очевидно, это связано с тем, что уменьшение c при $T > 398$ К нивелируется значительным ростом параметра a .

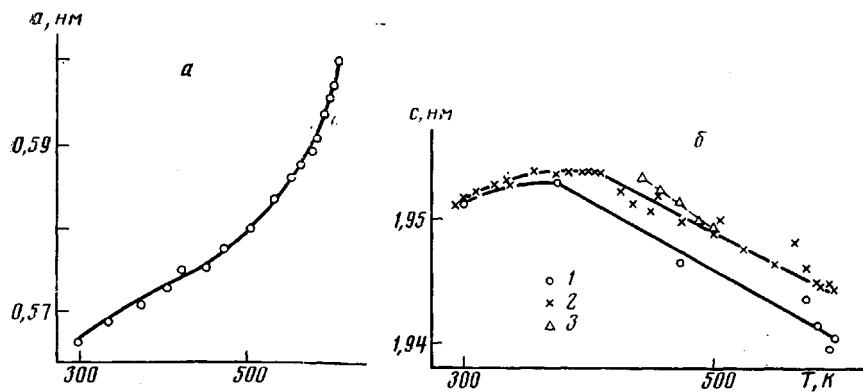


Рис. 2. Температурные зависимости параметров кристаллической решетки ПТФЭ
а (а) и с (б); 1 – первый цикл – нагревание; 2 – первый цикл – охлаждение, второй
цикл – нагревание – охлаждение; 3 – величины с, вычисленные с использованием
значений ω_g из работы [3]

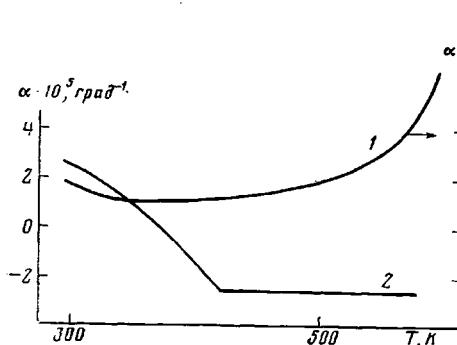


Рис. 3

Рис. 3. Температурные зависимости линейных коэффициентов расширения кристаллической решетки ПТФЭ α_{100} (1) и α_{0015} (2)

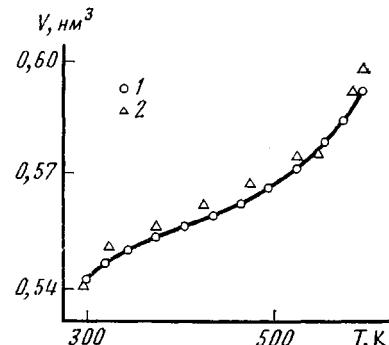


Рис. 4

Рис. 4. Температурная зависимость объема кристаллической ячейки ПТФЭ V ; 1 –
значения V вычислены с использованием величин a и c , полученных в данной ра-
боте; 2 – значения a и c заимствованы из работы [5]

Рассмотрим последовательно возможные причины, вызывающие увеличение c в интервале 298–373 К и уменьшение при $T > 398$ К. Известно, что макромолекула ПТФЭ в кристаллической решетке имеет спиральную конформацию. Геликоидальное строение молекулы ПТФЭ обусловлено большими ван-дер-ваальсовыми радиусами атомов фтора, которые не могут быть упакованы в конформацию плоского зигзага подобно атомам водорода в ПЭ [7]. Закручивание плоского зигзага в спираль вызвано необходимостью увеличения расстояния между атомами фтора. На рис. 5 приведена фазовая диаграмма ПТФЭ, взятая из работы [8]. Согласно этой диаграмме, при атмосферном давлении ПТФЭ в зависимости от T имеет три фазовые модификации: триклиновую (фаза II), гексагональную (фаза IV) и псевдо-гексагональную (фаза I'), в которой выделена область I'', где макромолекулы имеют конформацию плоского зигзага. В фазе II макромолекула представляет собой спираль 13₆ [9]. В соответствии с данными последних работ [10, 11], спираль 13₆ слегка раскручена, и в низкотемпературной фазе II имеются спирали вида 54₂₅, 473₂₁₉, 948₄₃₉ и в зависимости от T могут быть найдены другие типы спиралей. Согласно данным ЯМР [8, 12] и рентгенографическим измерениям [9], фазовый переход при 292 К обусловлен небольшими согласованными торсионными колебаниями сегментов макромолекул [13]. В результате спираль 13₆ разворачивается в спираль 15₇. При $T > 303$ К (рис. 5, фаза I') торсионные колебания усиливаются, становятся несогласованными, и ПТФЭ переходит в конформационно-разупорядоченное состояние (condis – кристалл) [14]. Амплитуды и углы вращения сегментов возрастают с T . Это приводит к отталкиванию

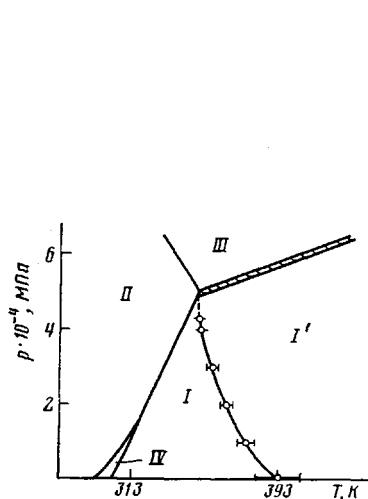


Рис. 5

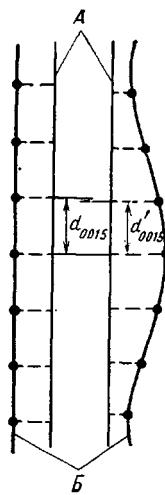


Рис. 6

Рис. 5. Фазовая диаграмма ПТФЭ [8]

Рис. 6. Схематическое изображение уменьшения межплоскостных расстояний d_{0015} вследствие поперечных (изгибных) колебаний. d_{0015} — расстояние между плоскостями (0015) в неподвижной макромолекуле, d'_{0015} — при изгибных колебаниях. А — ось текстуры, Б — ось молекулы

соседних атомов фтора, что вызывает деформацию спирали. Согласно терминологии, введенной в работе [3], это эквивалентно появлению возбужденного *t*-конформера, который соответствует плоскому зигзагу — спирали 2₁. В работе [15] показано, что на кривой конформационной энергии вращения изолированной молекулы ПТФЭ имеются два глубоких минимума, соответствующие *t*⁺- и *t*⁻-изомерам, т. е. правым и левым спиральям. Они разделены небольшим потенциальным барьером, соответствующим спирали 2₁. Когда энергия теплового движения становится достаточной для перехода через потенциальный барьер, в макромолекуле появляются возбужденные *t*-конформеры (точки переворота спирали [13]). При увеличении *T* до 388 К число точек переворота или возбужденных *t*-конформеров растет, что соответствует наблюдавшемуся увеличению параметра *c*, который достигает максимума в области 373–393 К. На фазовой диаграмме (рис. 5) этот интервал лежит вблизи перехода в область I', в которой макромолекулы имеют конформацию возбужденного плоского зигзага. Переход I–I' не является фазовым переходом первого или второго рода, а связан с изменениями молекулярного движения [8]. В работе [8] подчеркнуто, что при атмосферном давлении указанный переход происходит столь постепенно, что точную температуру перехода установить трудно, она распределена в некотором интервале температур. Это нашло свое отражение в поведении параметра *c*, который при 373 К достигает максимального значения, а затем в интервале 373–398 К практически не изменяется (рис. 2, б).

Можно предположить, что при $T > 398$ К торсионные колебания с большими амплитудами приводят к образованию *g*-конформеров, число их невелико, согласно данным работы [3], при 487 К концентрация *g*-конформеров составляет 0,75 %. Поскольку длины проекций *g*- и *t*-конформеров (d_g и d_t) на ось текстуры известны, зная количество *g*-конформеров, можно рассчитать период идентичности *c*: $c = 15(\omega_g d_g + \omega_t d_t)$, где ω_g и ω_t — соответственно доли *g* и возбужденных *t*-конформеров, $d_g = 0,096$ [3], $d_t = -0,13026$ нм. Результаты расчетов приведены на графике зависимости *c*(*T*) (рис. 2, б). Видно, что величины *c* вычисленные таким образом, уменьшаются с повышением *T*, однако наклон этой зависимости несколько больше, чем у полученной экспериментальной прямой *c*(*T*), т. е. наличие *g*-конформеров в кристаллических областях должно приводить к большему изменению *c*. Наряду с этим авторы работы [4] утверждают, что в ПТФЭ

g-конформеры могут присутствовать только в расплаве или в аморфных областях. На основании указанных фактов полагаем, что появление *g*-конформеров в кристаллитах маловероятно.

В соответствии с работой [17], колебательные моды ПТФЭ качественно не отличаются от ПЭ, и скелетные колебания макромолекул ПТФЭ представляют собой торсионные или изгибные колебания. Поэтому считаем, что главную роль в уменьшении *c* играют независимые поперечные (изгибные) колебания макромолекул, которые проявляются при $T > 388$ К и, согласно рис. 6, приводят к уменьшению периода идентичности *c*. В пользу такого предположения свидетельствует также то, что продольное сжатие решетки ПТФЭ начинается при $T > 398$ К, когда макромолекулы имеют конформацию плоского зигзага. Аналогичное явление происходит и в ряде других полимеров, имеющих конформацию плоского *t*-зигзага (ПЭ, ПА-6, ПВС) [16].

Появление в области $T > 388$ К наряду с торсионными изгибными колебаниями, сопровождающихся уменьшением *c*, приводит к асимметрии рефлекса 0015 со стороны больших углов (рис. 1, б, кривая 3). При дальнейшем повышении *T*, когда начинают преобладать изгибные колебания, широкий рефлекс 0015 становится более симметричным (рис. 1, б, кривая 4). Кроме того, несогласованные изгибные колебания должны приводить к возникновению одномерной дифракции на 15-й слоевой линии, что и наблюдалось в работе [2].

Ранее упоминалось, что при повышенных *T* значения *c*(*T*) в первом цикле нагревания меньше соответствующих значений *c*(*T*), полученных после отжига при $T_{\max} = 598$ К (рис. 2, б). Такой характер зависимости *c*(*T*) можно связать с отжигом статических дефектов [2], которые облегчали изгибные колебания макромолекул, приводя к более сильному уменьшению параметра *c*. Все температурные изменения *c* после отжига при $T_{\max} = 598$ К полностью обратимы.

Таким образом, необычное температурное поведение параметра *c* связано с особенностями строения макромолекулы ПТФЭ, определяющими динамику кристаллической решетки ПТФЭ. При $T \leq 388$ К, когда молекула имеет спиральную конформацию, торсионные колебания разворачивают спираль в возбужденный плоский зигзаг, при этом *c* увеличивается. При $T > 388$ К изгибные колебания макромолекул, имеющих конформацию плоского зигзага, приводят к уменьшению параметра *c*.

Литература

1. 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. Высокомолек. соед. А., 1983, т. 25, № 10, с. 2197.
2. Ширина Н. Г., Зубов Ю. А., Костромина С. В., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А., 1986, т. 28, № 5.
3. Yamamoto T., Hara T. Polymer, 1982, v. 23, № 4, p. 521.
4. Starkweather H. W., Jr. J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 1979, v. 17, № 1, p. 73.
5. Starkweather H. W., Jr., Zoller P., Jones G. A., Vega A. J. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1982, v. 20, № 4, p. 751.
6. Тараханов Б. М. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 10, с. 753.
7. Bunn C. W., Howells E. R. Nature, 1954, v. 174, № 4429, p. 549.
8. Matsushige K., Enoshita R., Ide T., Yamauchi N., Takemura T., Taki S. Japan J. Appl. Phys., 1977, v. 16, № 5, p. 681.
9. Clark E. S., Muus L. T. Z. für Kristallogr., 1962, B. 117, № 2, S. 108, 119.
10. Weeks J. J., Clark E. S., Eby R. K. Polymer, 1981, v. 22, № 11, p. 1480.
11. Farmer B. L., Eby R. K. Polymer, 1981, v. 22, № 11, p. 1487.
12. Hyndman D., Origlio G. F. J. Appl. Phys., 1960, v. 31, № 11, p. 17.
13. Muus L. T., Clark E. S. Polymer Preprints, 1964, v. 5, p. 17.
14. Wunderlich B., Grebowicz J. Polymer Preprints, 1983, v. 24, № 2, p. 290.
15. De Santis P., Giglio E., Liquori A. M., Ripamonti A. J. Polymer Sci. A-1, 1963, v. 1, № 4, p. 1383.
16. Дадобаев Г., Слуцкер А. И. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 1616.
17. Lau S. F., Suzuki H., Wunderlich B. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1984, v. 22, № 3, p. 379.

**TEMPERATURE BEHAVIOUR OF THE CRYSTALLINE LATTICE
OF ORIENTED POLYTETRAFLUOROETHYLENE
DURING ANNEALING**

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

S u m m a r y

Temperature dependences of parameters of the crystalline cell and linear coefficients of expansion of the crystalline lattice of PTFE have been determined for the 298-598 K range from the change of the angle position of maxima of equatorial (100) and meridional (0015) X-ray reflexes. Heating up to 373 K results in expansion of the lattice in the direction of disposition of molecular chains while at higher temperatures the lattice is compressed. These results are discussed from the view-point of dynamics of the PTFE lattice.