

**МОЛЕКУЛЯРНОЕ ДВИЖЕНИЕ В ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНЕ
ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

Тараканов Б. М.

Продольные скоррелированные смещения макромолекул являются, по-видимому, важной составной частью молекулярного движения в мезоморфном состоянии [1], которое характерно для ПТФЭ [2–6]. Изучение закономерностей теплового движения цепей в кристаллитах необходимо для выяснения роли молекулярного движения при определении свойств полимера при повышенных температурах. Цель настоящей работы – исследование структурных изменений в ПТФЭ, связанных с движением

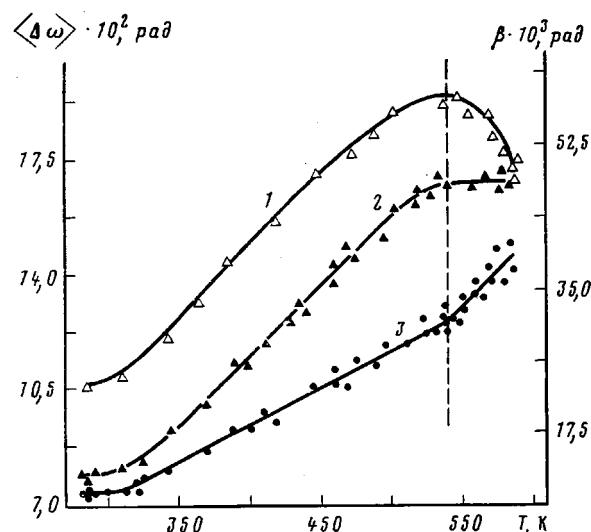


Рис. 1. Зависимости угла разориентации $\langle \Delta\omega \rangle$ отражающих плоскостей (0015) (1, 2) и интегральной ширины β меридионального рефлекса (0015) (3) от температуры для исходного волокна ПТФЭ (1) и для отожженных образцов (2, 3). Данные получены на серии из семи образцов

макроцепей вблизи температуры плавления, где, как известно [7], происходят основные изменения в надмолекулярной структуре полимеров.

Исследовали волокна ПТФЭ [8], а также неориентированные образцы, полученные прессованием и спеканием дисперсного ПТФЭ марки Ф-4Д. Волокна в фиксированном состоянии и неориентированные образцы отжигали в вакууме при 588 К в течение 10 ч. Рентгенодифракционные измерения при различных температурах на образцах в свободном состоянии проводились так же, как и в работе [1]. Кроме того, в работе определяли зависимость межцепочных расстояний от температуры с использованием уравнения Вульфа – Брэгга [9]. Динамические механические испытания проводили на установке, подобной описанной в работе [10].

На рис. 1 приведены зависимости $\langle \Delta\omega \rangle - T$ и $\beta - T$, полученные из анализа распределения интенсивности в меридиональном рефлексе (0015). Видно, что β и $\langle \Delta\omega \rangle$ начинают заметно возрастать в области 303 К. Резкое изменение хода графиков $\langle \Delta\omega \rangle - T$ и $\beta - T$ наблюдается в области 540–545 К, что несколько неожиданно, так как в этой температурной области, по имеющимся литературным данным [2–6, 11, 12], не обнаружено переходов в ПТФЭ.

Как видно из рис. 1, некоторое уменьшение угла наклона графика $\langle\Delta\omega\rangle-T$ начинается в области 520–540 К. При $T \sim 540$ –545 К рост $\langle\Delta\omega\rangle$ прекращается. Для зависимости $\beta-T$, наоборот, видно увеличение угла наклона. При этом наблюдается значительное ослабление интегральной интенсивности с повышением температуры в рефлексе (0015). В хорошо отожженных образцах изменения $\langle\Delta\omega\rangle$, β и интенсивности при увеличении температуры полностью обратимы. В неотожженных волокнах при $T \sim 540$ –545 К происходит резкое необратимое уменьшение $\langle\Delta\omega\rangle$ на 1,5–3°, а также уменьшение микродеформаций в кристаллитах и увеличение их размеров [1].

Для объяснения полученных зависимостей $\langle\Delta\omega\rangle-T$ и $\beta-T$ в области 540–545 К были проведены измерения межцепных расстояний при раз-

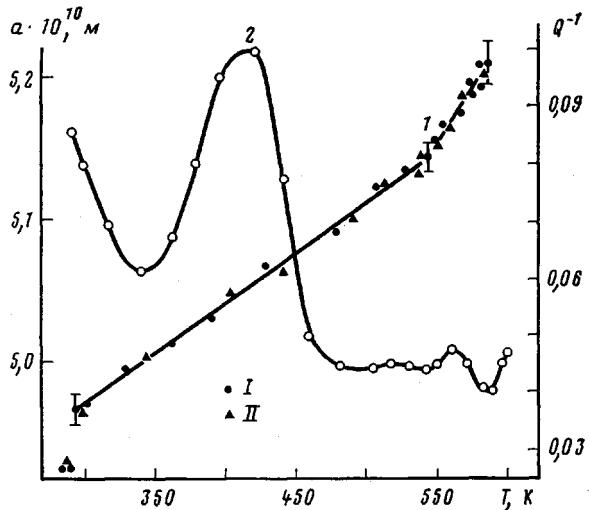


Рис. 2. Зависимости межцепных расстояний a (I) (I – для волокон ПТФЭ, II – для неориентированного ПТФЭ) и внутреннего трения Q^{-1} (2) от температуры

личных температурах для волокон и неориентированных образцов (рис. 2). На графике обнаруживается скачкообразное изменение параметра решетки при $T \sim 292$ К [2]. Виден линейный рост a с температурой. При $T \sim 543$ К резко возрастает линейный коэффициент термического расширения (от $1,2 \cdot 10^{-4}$ до $2,8 \cdot 10^{-4}$ К $^{-1}$). Волокна и неориентированные образцы показывают идентичный ход графика $a-T$. Кроме зависимости $a-T$ на рис. 2 приведена температурная зависимость механических потерь, на которой можно обнаружить возрастание потерь в области 540 К.

Таким образом, полученные в работе данные свидетельствуют о резких изменениях в поведении кристаллитов ПТФЭ в области 540–545 К. Суть изменений заключается в переходе к новой фазе динамического беспорядка, связанной с уменьшением корреляции продольных смещений макромолекул. Этот вывод следует из анализа зависимости $\langle\Delta\omega\rangle-T$ (рис. 1). Резкое уменьшение угла наклона графика $\langle\Delta\omega\rangle-T$ и интегральной интенсивности рефлекса (0015), согласно схеме [1] и расчетам [13], связано с уменьшением взаимосвязанности в движении цепей, т. е. с возрастанием роли беспорядочных нескоррелированных продольных сдвигов. Прекращение роста $\langle\Delta\omega\rangle$ в области 543 К свидетельствует о «проскальзывании» макроцепей, т. е. о диффузии в продольном направлении. Косвенным доказательством этого является и то, что основные перестройки в надмолекулярной структуре (рост размеров кристаллитов, уменьшение их дефектности [1] и угла разориентации) происходят при температурах

выше 540—545 К. При этих же температурах резко увеличивается амплитуда колебаний поперечного типа, о чем можно судить по возрастанию угла наклона зависимости $a-T$ (рис. 2). Итак, ослабление корреляции в продольных смещениях макроцепей, появление беспорядочных сдвигов связано с уменьшением межцепного взаимодействия. Механические потери в области 540—550 К (рис. 2) определяются, по-видимому, пластической деформацией кристаллитов ПТФЭ.

Увеличение угла наклона графика $\beta-T$ (рис. 1) при 540—545 К уже не может быть связано с искривлением отражающих плоскостей (0015). Следовательно, причиной роста служит появление конформационных дефектов в спирали ПТФЭ, возможно, типа указанных в работе [12], концентрация которых увеличивается с температурой.

Для выяснения характера конформационных изменений в спирали ПТФЭ необходимы дальнейшие исследования.

Результаты настоящей работы указывают на наличие еще одного перехода в кристаллитах ПТФЭ при ~ 543 К помимо переходов при 298, 303 и 393 [2—4, 11]. Это — высокотемпературный переход, соответствующий α_c -релаксационному процессу [14]. Увеличение молекулярной подвижности в области α_c -перехода приводит к радикальной перестройке надмолекулярной структуры. Кроме того, создаются благоприятные условия для термоориентационного вытягивания волокон.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тараканов Б. М. Высокомолек. соед. Б., 1983, т. 25, № 10, с. 753.
2. Bunn C. W., Howells E. R. Nature, 1954, v. 174, № 4429, p. 549.
3. Clark E. S. Bull. Amer. Phys. Soc., 1973, v. 18, № 2, p. 317.
4. Clark E. S., Muus L. T. Z. Kristallogr., 1962, B. 117, № 1, S. 119.
5. Starkweather H. W. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1979, v. 17, № 1, p. 73.
6. Starkweather H. W., Zoller P., Jones G. A. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1984, v. 22, № 8, p. 1431.
7. Джейл Ф. Х. Полимерные монокристаллы. Л.: Химия, 1968, с. 552.
8. Дрейзеншток Г. С., Галь А. Э., Сорокин Е. Я., Перепелкин К. Е. Хим. волокна, 1983, № 3, с. 33.
9. Уманский Я. С. Рентгенография металлов и полупроводников. М.: Металлургия, 1969, с. 496.
10. Берштейн В. А., Емельянов Ю. А., Степанов В. А. Физика твердого тела, 1980, т. 22, № 2, с. 399.
11. Matsushige K., Enoshita R., Ide T., Yamauchi N., Taki S., Takemura T. J. Appl. Phys. Japan, 1977, v. 16, № 5, p. 681.
12. Фторполимеры/Под ред. Уолла А. М.: Мир, 1975, с. 415.
13. Китайгородский А. И., Цванкин Д. Я. Высокомолек. соед., 1959, т. 1, № 2, с. 269.
14. Переходы и релаксационные явления в полимерах/Под ред. Бойера Р. М.: Мир, 1968, с. 384.

Ленинградский институт текстильной
и легкой промышленности им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
18.III.1985