

УДК 541.64:539.2

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В ОБЛАСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО α_c -ПЕРЕХОДА

© 1999 г. Б. М. Тараканов

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна
191186 Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18

Поступила в редакцию 10.03.98 г.

Принята в печать 03.03.99 г.

Изучено изменение структуры и механических свойств волокон из сополимера тетрафторэтилена с перфторпропилвиниловым эфиrom при повышении температуры. Установлено, что в области $T \sim 480\text{--}485$ К при первом цикле нагревания происходит кардинальная перестройка исходной структуры, связанная с резким ростом интенсивности молекулярного движения в кристаллитах. Эта перестройка заключается в увеличении размеров кристаллитов, уменьшении их разориентации относительно оси текстуры с одновременным улучшением укладки цепей за счет вытеснения из кристаллитов фрагментов, содержащих объемные боковые группы, и дефектов упаковки. Кроме того, в этой же температурной области наблюдается переход от первой стадии продольного разупорядочения, заключающейся в скоррелированном продольном движении соседних цепей в кристаллитах, ко второй стадии, характеризующейся началом независимого смещения цепей в продольном направлении. Обнаруженный в работе переход, находящийся между температурой стеклования аморфных областей и температурой плавления кристаллитов, отнесен к так называемому α_c -переходу. Выше T_{α_c} резко уменьшается роль кристаллитов как физических узлов, фиксирующих структуру полимера. Сделанный вывод подтверждается результатами механических испытаний волокон. В частности, при $T > T_{\alpha_c}$ в значительной степени увеличивается деформативность образцов, что позволяет эффективно проводить термоориентационную вытяжку в этой области температур.

В работах [1–3] при помощи рентгеновского анализа показано, что между температурой стеклования и плавления в кристаллических областях полимера можно обнаружить переход, который, по-видимому, играет не менее важную роль в формировании комплекса физико-механических свойств, чем основной релаксационный переход, а также плавление кристаллитов.

В литературе [4, 5] переходы в кристаллитах, предшествующие плавлению, часто называют α_c -переходами, хотя их отнесение к переходам в кристаллических областях нередко делается только на основании интегральных методов исследования, таких как механический, динамический, диэлектрический, ЯМР и т.д. [6]. Это затрудняет правильное отнесение и интерпретацию переходов, в связи с чем предпочтительным является одновременное использование интегральных и дифференциальных методов исследования [2], которые дают

возможность “наблюдать” отдельно за аморфными областями и кристаллитами. Наиболее достоверным и удобным для анализа переходов в кристаллитах является рентгеновский метод, который позволяет контролировать изменения различных параметров их структуры при нагревании [7–12].

Цель настоящей работы – изучение механизма α_c -перехода и его роли в формировании механических свойств полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования служили ориентированные образцы из сополимера тетрафторэтилена (ТФЭ) с перфторпропилвиниловым эфиrom (3.5 мол. %) (ПФПВЭ) [13] в виде моноволокон с диаметром 110 мкм, предельно ориентированных при 523 К с кратностью вытяжки $\lambda \sim 3.8$.

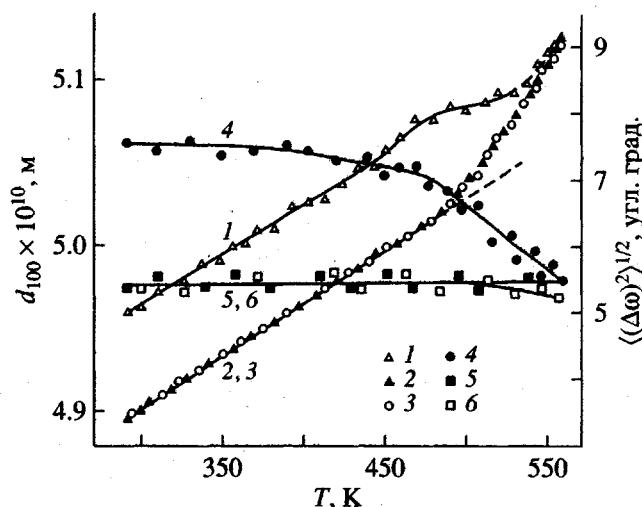


Рис. 1. Температурные зависимости d_{100} (1–3) и $\langle(\Delta\omega)^2\rangle^{1/2}$ (4–6) для волокон из сополимера ТФЭ–ПФПВЭ: 1, 4 – нагревание исходного волокна; 2, 5 – охлаждение; 3, 6 – повторный цикл нагревания.

Сополимер имел следующие характеристики: показатель текучести расплава при 643 К и нагрузке 50 Н составлял 10 г/10 мин, температура плавления (585 ± 2) К.

Для кристаллитов исследуемого сополимера характерна гексагональная упаковка макроцепей с параметрами $a = 0.573$ нм, $c = 1.95$ нм. Величина большого перехода L в отожженных волокнах ~ 27 нм, а степень кристалличности, оцениваемая рентгеновским методом, $\sim 80\%$ [13].

В обоснование выбора образцов для изучения α_c -перехода и выявления его роли в формировании механических свойств полимеров следует отметить, что в сополимере, содержащем в цепи эфирную боковую группу, можно было варьировать состояние структуры и молекулярной подвижности по сравнению с гомополимером, т.е. с ПТФЭ. Это давало дополнительную возможность для исследования механизма α_c -перехода. В частности, в сополимере при отжиге в отличие от ПТФЭ хорошо проявлялась большепериодная структура, что позволяло определять температуру резкого увеличения молекулярной подвижности в кристаллитах, а также начала основных рекристаллизационных процессов с помощью анализа рассеяния рентгеновских лучей в малых углах при различных температурах.

Изучение структурных изменений в волокнах при нагревании проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 с температурной приставкой УВД-2000

и комплексом регистрации РКД-1, а также с помощью рентгеновской малоугловой камеры КРМ-1.

Деформационные кривые волокон при различных температурах получали на универсальной механической установке, описанной в работе [14].

Для дополнительного анализа температурных переходов применяли метод лазерного сканирования [15]. При этом нагревание волокон производили CO_2 -лазером ИЛГН-701; плотность потока энергии измеряли прибором ИМО-4С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены температурные зависимости межплоскостных расстояний d_{100} , определяемых из углового положения основного экваториального дифракционного рефлекса 100 по известной формуле Вульфа–Брэгга [16].

Ход графиков $d_{100}(T)$, полученных при нагревании исходных и отожженных волокон, несколько отличается друг от друга. При первом нагревании термоориентированных волокон из сополимера ТФЭ–ПФПВЭ можно обнаружить, что в области 450–540 К после небольшого увеличения линейного коэффициента термического расширения (ЛКТР) в направлении вектора обратной решетки $\mathbf{H}(100)$ происходит его уменьшение. При охлаждении от 560 К и повторном нагревании значения d_{100} ложатся на график 2, линейный участок которого с ЛКТР $\alpha = 1.31 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ простирается до ~ 483 К. При $T > 483$ К обнаруживается резкое увеличение d_{100} , характерное для ПТФЭ при $T > 540$ К [1] и сополимера ТФЭ–этilen при $T > 465$ К [17].

Из рис. 1 видно, что нагревание до ~ 560 К приводит к значительному уменьшению d_{100} , определенному при 295 К, что отражает факт уплотнения кристаллитов за счет упорядочения их структуры. Одновременно отжиг при повышении T до ~ 560 К обнаруживал появление малоуглового рентгеновского рефлекса, отсутствующего на дифрактограммах от исходных волокон, что указывало на возникновение гетерофазной большепериодной структуры. Из полученных данных можно сделать заключение о том, что при нагревании объемные эфирные группы, которые в исходном состоянии за счет термоориентационного вытягивания были включены в структуру кристаллитов, разрывляя ее и препятствуя плотнейшей упаковке, при отжиге в области $T > 483$ К выталкиваются из кристаллитов в аморфные области.

Кроме этого, при первом нагревании исходных образцов выше ~ 483 К можно обнаружить и более существенные изменения надмолекуляр-

ной структуры, проявляющиеся в необратимом уменьшении разориентации кристаллитов относительно оси текстуры (рис. 1), а также увеличении поперечных, т.е. вдоль $H(100)$, размеров кристаллитов $\langle l_{100} \rangle$ (рис. 2). Эти результаты свидетельствуют, по-видимому, о том, что в ориентированных образцах при нагревании в области ~ 483 К резко активируются процессы перестройки исходной фибрillярной структуры в ламелярную [18].

Полученные данные дают основание заключить, что в температурной области на несколько десятков градусов ниже температуры плавления происходит кардинальная перестройка структуры, связанная с размораживанием нового типа молекулярной подвижности. Соответствующий процесс в кристаллитах мы и будем называть α_c -процессом или переходом, а соответствующую температуру активации перехода – T_{α_c} . На резкое увеличение интенсивности молекулярного движения при $T > T_{\alpha_c}$ указывает не только резкий рост ЛКТР в области перехода, но и обратимое уменьшение интегральной интенсивности рентгеновских большеугловых рефлексов, связанное с появлением термических дефектов в структуре кристаллитов. На рис. 2 приведена зависимость интегральной интенсивности экваториального рефлекса 100 от температуры, из которой видно, что в области $T \sim 480$ –485 К происходит обратимое уменьшение J_{100} . Кроме того, анализ интегральной интенсивности малоугловых рентгеновских рефлексов показал, что при $T > T_{\alpha_c}$ она начинает резко уменьшаться, что свидетельствует о более существенном уменьшении плотности кристаллитов с температурой, связанном с термическим расширением в поперечном направлении и увеличением их дефектности.

Методика, разработанная в работе [17], позволила получить дополнительные доказательства ослабления межмолекулярного взаимодействия при $T > T_{\alpha_c}$. На рис. 3 представлена зависимость среднего угла искривления плоскостей (0015) от температуры, т.е. $\langle (\Delta\alpha)^2 \rangle^{1/2}(T)$, из которой видно, что увеличение $\langle (\Delta\alpha)^2 \rangle^{1/2}$ с ростом T приостанавливается в области $T > T_{\alpha_c}$. Как показано в работе [17], появление при нагревании искривления отражающих кристаллографических плоскостей, пересекающих макроцепи, указывает на скоррелированное смещение молекул в продольном направлении, что характерно для первой стадии продольного разупорядочения в полимерах, переходящих в мезоморфное состояние. Уменьшение

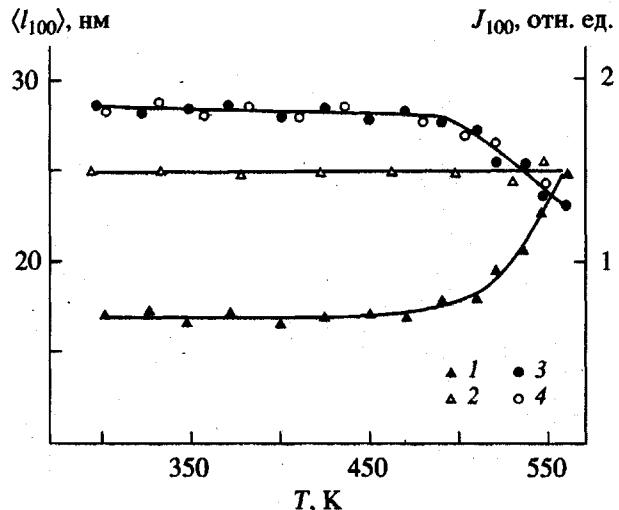


Рис. 2. Температурные зависимости $\langle l_{100} \rangle$ (1, 2) и J_{100} (3, 4) для волокон из сополимера ТФЭ–ПФПВЭ: 1 – нагревание исходных волокон, 2 – последующее охлаждение, 3 – нагревание отожженных волокон, 4 – последующее охлаждение.

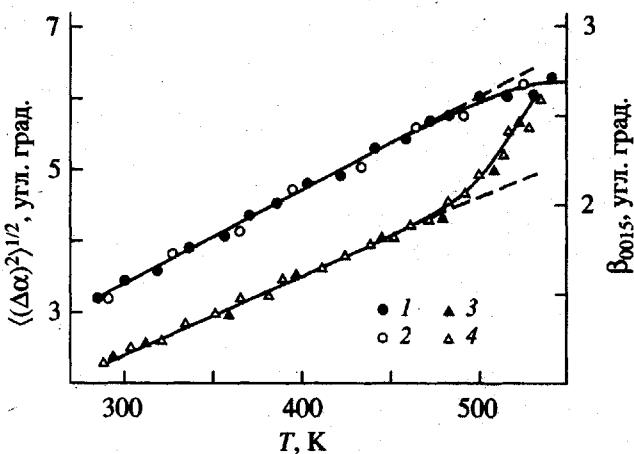


Рис. 3. Температурные зависимости $\langle (\Delta\alpha)^2 \rangle^{1/2}$ (1, 2) и β_{0015} (3, 4) для отожженных волокон из сополимера ТФЭ–ПФПВЭ при нагревании (1, 3) и при охлаждении (2, 4).

скорости роста функции $\langle (\Delta\alpha)^2 \rangle^{1/2}(T)$ в области T_{α_c} свидетельствует о частичной потере согласованности продольных сдвигов соседних макроцепей, включенных в кристаллиты, и переходе ко второй стадии продольного разупорядочения. На этой стадии из-за ослабления межцепных взаимодействий, обеспечивающих корреляцию смещений на первой стадии разупорядочения, происходит потеря согласованности смещений соседних цепей, и продольные сдвиги приобретают с повышением температуры все более случайный харак-

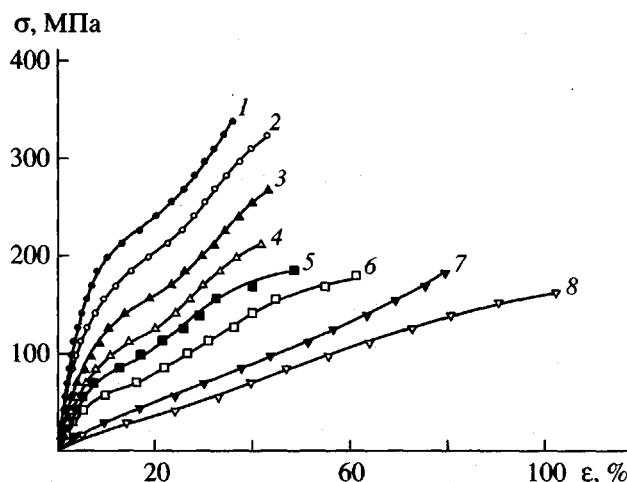


Рис. 4. Диаграммы растяжения волокон из сополимера ТФЭ-ПФПВЭ при 293 (1), 307 (2), 341 (3), 383 (4), 413 (5), 463 (6), 503 (7) и 523 К (8).

тер. Случайные, а не согласованные продольные смещения цепей даже при увеличении амплитуды подобных сдвигов с повышением температуры не приводят к росту угла искривления отражающих плоскостей, что и обнаруживается экспериментально. Аналогичные результаты наблюдали и в других полимерах, для которых характерен переход в мезоморфное состояние [1, 3, 17]. Изучение таких полимеров дает возможность получить дополнительное подтверждение существования α_c -процесса и важности этого процесса в формировании свойств полимеров при повышенных температурах.

Полученные в настоящей работе результаты показывают, что помимо межмолекулярного разупорядочения в кристаллитах при $T > T_{\alpha_c}$ обнаруживается и внутримолекулярное, связанное с изменением динамики макроцепей в кристаллитах. Внутримолекулярное разупорядочение, также обратимое, фиксируется по увеличению интегральной ширины β в меридиональных рефлексах, записываемых по схеме 2θ-сканирования [17] (рис. 3). Об этом свидетельствуют и результаты спектроскопических исследований, проведенных при $T > T_{\alpha_c}$ [2].

Таким образом, детальный анализ структурных изменений при нагревании показывает, что при $T > T_{\alpha_c}$ в кристаллитах активируются процессы изменения молекулярной и надмолекулярной структуры, причиной которых является, по всей видимости, активация при $T > T_{\alpha_c}$ в цепи полимера колебаний поперечного типа (торсионных или

изгибных) [2, 10]. С увеличением амплитуды колебаний и ослаблением межмолекулярных взаимодействий все более вероятным становится появление в цепи конформационных изменений, аналогичных переходам в аморфных областях [19].

Активация нового вида молекулярной подвижности при $T > T_{\alpha_c}$ в кристаллитах и ослабление межмолекулярных взаимодействий приводит к ослаблению роли кристаллитов как физических узлов, фиксирующих надмолекулярную структуру и формирующих комплекс физико-механических свойств.

Косвенным подтверждением подобной точки зрения является резкая интенсификация перестройки исходной структуры при $T > T_{\alpha_c}$, т.е. рекристаллизация, о которой шла речь выше и которая проявляется в необратимом увеличении размеров кристаллитов, уменьшении их дефектности и разориентации относительно оси текстуры за счет перекристаллизации сильно разориентированных кристаллитов на слабо разориентированных, служащих в качестве подложки. Действительно, подобная перестройка требует активации диффузии цепей через кристаллиты, вытеснения из них дефектов упаковки, концов цепей, объемных боковых групп, молекул пластификатора и т.д., что невозможно без резкого ослабления межцепочных взаимодействий. Об этом же свидетельствует и наблюдаемый переход ко второй стадии продольного разупорядочения в мезоморфном состоянии.

Резкое уменьшение роли кристаллитов, как физических узлов, при $T > T_{\alpha_c}$ (но ниже T_{pl}) должно отразиться и на механических свойствах волокон. Это предположение нашло экспериментальное подтверждение при анализе деформационных кривых (рис. 4), полученных при различных температурах; наблюдается очевидная зависимость от температуры основных параметров кривых: текущего модуля деформации, определяемого как $E = d\sigma/d\epsilon$ [20], разрывной деформации ϵ_p и напряжения σ_p . Температурные зависимости E_n (E_n – начальный модуль деформации) и ϵ_p представлены на рис. 5, из которого видно, что при $T > 470$ К резко падает E_n и возрастает ϵ_p , что отражает факт изменения характера молекулярной подвижности в полимере при $T > T_{\alpha_c}$. При этом увеличение деформативности волокон можно связать с резким ослаблением межмолекулярных взаимодействий в кристаллитах, приводящем к их разупорядочению, и потере устойчивости при действии сдвиговых напряжений. В этой связи механизм деформирования ориентированных поли-

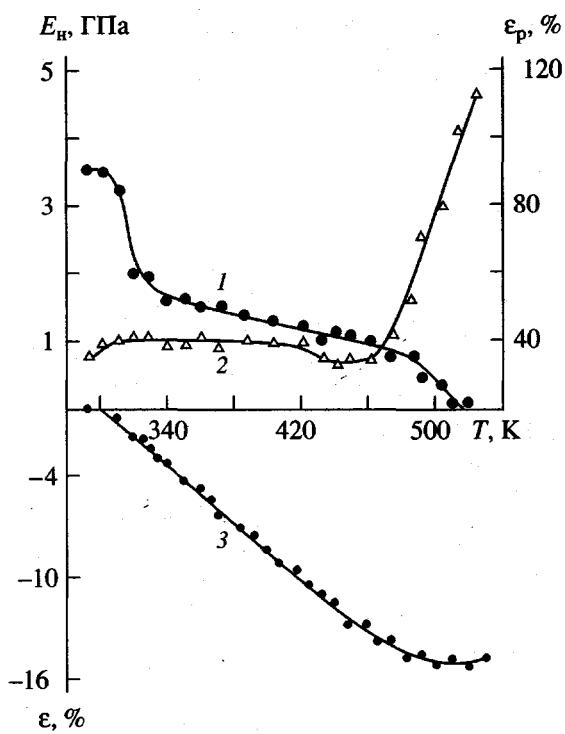


Рис. 5. Температурные зависимости E_h (1), ϵ_p (2) и ϵ (3) для волокон из сополимера ТФЭ-ПФПВЭ.

меров, рассматриваемый, например, в работе [20], необходимо, по-видимому, в случае $T > T_\alpha$ дополнить механизмом сдвиговых деформаций кристаллитов, что, вероятно, приводит к дальнейшему уменьшению диаметра микрофибрилл, т.е. углублению процесса фибрillизации структуры волокна.

Резкое падение E_h с ростом T в области ~ 310 К связано, вероятно, с размораживанием сегментальной подвижности, что подтверждается термомеханической кривой 3, приведенной на рис. 5. Как видно, при нагревании исходных волокон в области $T > 310$ К начинаются процессы усадки, свидетельствующие о расстекловывании полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тараканов Б.М. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 2. С. 134.
2. Тараканов Б.М., Андреева О.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2405.
3. Тараканов Б.М. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 3. С. 196.
4. Переходы и релаксационные явления в полимерах / Под ред. Бойера Р. М.: Мир, 1968.
5. Boyer R. // Polymer. 1976. V. 17. № 11. P. 996.
6. Андрианова Г.П. Физикохимия полиолефинов. М.: Химия, 1974.
7. Takayanagi M., Aramaki T., Yooshino M., Hoashi K. // J. Polym. Sci. 1960. V. 46. № 148. P. 531.
8. Ли Ли-Шен, Андреева Н.С., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1238.
9. Hinrichsen G. // J. Polym. Sci. C. 1972. № 38. P. 303.
10. Дадобаев Г., Слуцкер А.И. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1616.
11. Тараканов Б.М. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 10. С. 753.
12. Ширяна Н.Г., Зубов Ю.А., Костромина С.В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 6. С. 1304.
13. Кронфельд А.М., Тараканов Б.М., Безпрозванных А.В., Логинова Н.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 6. С. 441.
14. Гусев Г.В., Пастухов А.Ю., Соколов Ю.И. Универсальная термомеханическая установка. Информ. листок № 168-91. Ленинградский центр науч.-техн. информации, 1991.
15. Тараканов Б.М. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 1. С. 44.
16. Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М.: Изд-во иностр. лит., 1950.
17. Тараканов Б.М. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 3. С. 425.
18. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977.
19. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
20. Пахомов П.М., Шаблыгин М.В., Цобкалло Е.С., Чеголя А.С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 558.

Changes in the Structure and Mechanical Properties of a Tetrafluoroethylene-Based Copolymer in the Region of a High-Temperature α_c -Transition

B. M. Tarakanov

*State University of Technology and Design,
ul. Bol'shaya Morskaya 18, St. Petersburg, 191186 Russia*

Abstract—Temperature-induced variations of the structure and mechanical properties of a tetrafluoroethylene-perfluoropropyl vinyl ester copolymer were studied. In the first cycle of heating to $T = 485\text{--}485$ K, the initial structure exhibits a significant transformation caused by a sharp increase in intensity of the molecular motions in crystallites. The reconstruction leads to an increase in the size of crystallites and a decrease in their misorientation relative to the axis of texture. Simultaneously, the polymer chain package becomes more perfect because the fragments containing bulky side chains and stacking faults are displaced from the crystallites. The same temperature interval features a transition from the first stage of longitudinal disordering, involving a correlated longitudinal motion of the neighboring chains in crystallites, to the second stage, which is characterized by the onset of independent motions of chains in the longitudinal direction. The transition, occurring between the glass transition temperature of amorphous regions and the melting temperature of crystallites, is classified as the α_c -transition. Above T_{α_c} , the role of crystallites as the physical network junctions fixing the polymer structure markedly decreases. This conclusion is confirmed by the results of mechanical tests on the polymer fibers. At $T > T_{\alpha_c}$, the fiber samples exhibit a significantly increased deformation ability to provide for the effective thermal-orientational drawing at these temperatures.