

Фазовые и релаксационные переходы в политетрафторэтилене

© В.М. Егоров, П.Н. Якушев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: victor_egorov1@inbox.ru

(Поступила в Редакцию 12 марта 2018 г.)

Проведен сравнительный анализ фазовых и релаксационных переходов в политетрафторэтилене методами дифференциальной сканирующей калориметрии и динамического механического анализа. Устранение методических погрешностей в первом случае позволило получить истинные значения термодинамических параметров фазовых переходов и выявить их природу. Проведен количественный анализ профиля пика теплоемкости на основе теории размытых фазовых переходов первого рода, а также охарактеризован релаксационный переход стеклования.

DOI: 10.21883/FTT.2018.09.46405.060

Выяснение природы и эволюции фазовых (ФП) и релаксационных переходов (РП) в твердых телах, включая полимеры, составляет один из важнейших разделов физики твердого тела. Оба типа переходов в полимерах — обычное явление, т.к. большинство из них находится в двухфазном состоянии — частично кристаллическом, в котором наблюдаются термодинамические фазовые переходы, и аморфном (термодинамически — жидком), в котором наблюдаются релаксационные переходы. Оба типа переходов могут быть инициированы различными внешними воздействиями, включая температуру, механические напряжения, гидростатическое давление, электрические и магнитные поля, то есть реализуются практически во всех процессах получения и переработки полимерных материалов.

Значительная дисперсия характеристик полимеров как на молекулярном уровне, так и на различных иерархических уровнях надмолекулярной организации приводит к заметному размытию параметров, характеризующих ФП. Это существенно затрудняет выявление природы ФП в кристаллической части полимеров и затрудняет анализ экспериментальных данных на основе имеющихся в настоящее время теорий фазовых переходов I и II рода.

Не менее важными с точки зрения понимания механизма молекулярной подвижности в полимерах и их практического применения являются так называемые релаксационные переходы. Основным релаксационным переходом в полимерах — α -переходом стеклования, в температурном интервале которого происходит наиболее кардинальные изменения физических свойств полимеров. Явление стеклования (размягчения) рассматривают в основном на языке кинетических представлений [1–3]. Однако в теории существуют предположения о существовании термодинамического ФП, ответственного за проявления релаксационного перехода стеклования. Этот переход должен предшествовать по температуре реально наблюдаемой температуре стеклования (T_g) и являться температурным пределом для нее [4–7].

В настоящей работе исследуется политетрафторэтилен (ПТФЭ), в котором наблюдается сочетание ФП и РП. Наряду с традиционными для полимеров (стеклование, т.н. „вторичный“ β -переход), в нем, помимо плавления, наблюдаются твердотельные фазовые переходы. В качестве образцов для исследования использовался промышленный ПТФЭ марки Ф-4Д производства ОАО „Галоген“. Динамический механический анализ проводился на модуле DMS6100 рабочей станции EXSTAR6000 фирмы Seiko Instruments. Образцы в виде цилиндров диаметром 3 мм и длиной 6 мм испытывались в режиме синусоидального приложения нагрузки сжатия с частотой 1 Hz при нагревании со скоростью 2 K/min в том же интервале температур, что и в методе дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). На рис. 1 представлены полученные в работе зависимости $\tan \delta = F(T)$. Наибольшие динамические потери, проявляющиеся в виде пиков на кривой $\tan \delta = F(T)$, наблюдаются в температурных диапазонах как фазовых

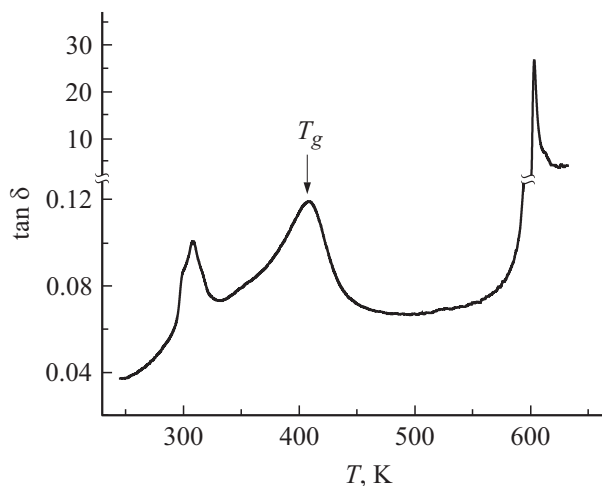


Рис. 1. Зависимость величины динамических потерь ($\tan \delta$) ПТФЭ от температуры.

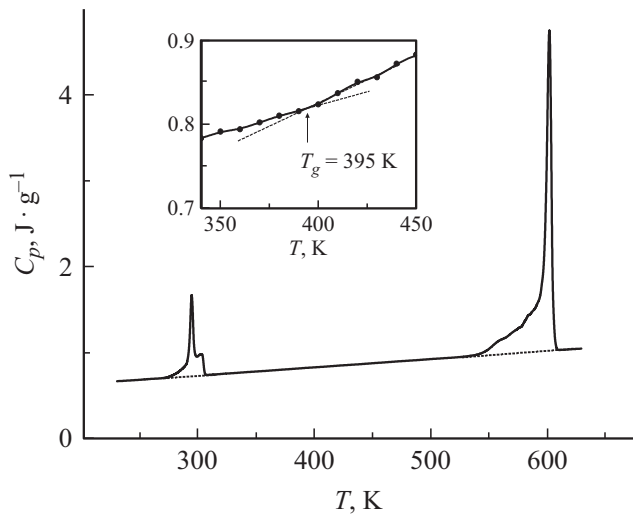


Рис. 2. Зависимость теплоемкости C_p ПТФЭ от температуры.

переходов — твердотельного (~ 300 К) и плавления (~ 600 К), так и релаксационного перехода стеклования (~ 400 К).

В отличие от данных по динамическим потерям, полученным при активном воздействии на полимер механической нагрузки, на зависимости теплоемкости от температуры $C_p(T)$ (рис. 2) релаксационный переход стеклования при $T = 395$ К выражен очень слабо (см. вкладку к рис. 2). На зависимости $C_p(T)$ четко различимы только эндотермические пики, отвечающие твердофазному переходу (дублет при ~ 300 К) и плавлению (~ 600 К). Обусловлено это, по-видимому, тем, что сегментальное движение в ПТФЭ затруднено жесткостью цепи, статистический сегмент которой (~ 18 групп — CF_2) аномально высок для гибкоцепных полимеров. Поэтому для проявления кооперативного движения сегментов, характерного для стеклования, необходимо внешнее воздействие, в данном случае, механическим полем.

По площади пиков на зависимости $C_p(T)$ определены энтальпия (ΔH) и энтропия (ΔS) переходов, которые в методе ДСК не зависят от скорости сканирования по температуре и определяются по соотношениям $\Delta H_{\text{exp}} = \int C_p(T)dT$ и $\Delta S_{\text{exp}} = \int C_p(T)d(\ln T)$. Значения этих параметров для твердофазного ФП составили $\Delta H_{\text{exp}} = 8.5 \text{ Jg}^{-1}$ и $S_{\text{exp}} = 0.028 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$. Степень кристалличности (χ), определенная по соотношению $\chi = 100\Delta H_m/\Delta H_m^0$, где $H_m = 35 \text{ Jg}^{-1}$ — экспериментально измеренная энтальпия плавления; $\Delta H_m^0 = 69 \text{ Jg}^{-1}$ — энтальпия плавления совершенного кристалла ПТФЭ [8], оказалась равна 51%. Дополнительные calorиметрические измерения теплоемкости, приведенные далее, позволили охарактеризовать эндотермический дублет в температурном диапазоне 230–330 К как сумму твердофазных термодинамических переходов первого и второго рода. Однако перед изложением этих данных необходимо сделать предварительное замечание.

Во многих опубликованных работах приводятся данные по температурным характеристикам тех или иных экзо- и эндо-эффектов, в которых не были устранены методические погрешности, связанные с эффектом термосопротивления при ДСК измерениях. Это может приводить к существенным искажениям значений термодинамических характеристик изучаемых материалов. Кроме того, как правило не проводятся и не анализируются ДСК измерения в циклах нагревание–охлаждение, которые, как будет показано в данной работе, позволяют выявить природу фазовых переходов.

На рис. 3 в качестве примера приведены кривые ДСК, полученные при нагревании и охлаждении образцов ПТФЭ при одной скорости сканирования $V = 1.25 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Эти кривые показывают относительное изменение теплоемкости в температурном интервале переходов $\Delta C_p(T) = C_p(T) - C_{\text{ref}}$, где $C_p(T)$ — теплоемкость образца (см. рис. 2); C_{ref} — теплоемкость эталона, экстраполируемая линейной зависимостью $C_{\text{ref}} = a \cdot T + b$, при значениях $a = 9.58 \cdot 10^{-4}$ и $b = 0.45$. При нагревании на кривых видны эндотермические, а при охлаждении — экзотермические пики твердотельного ФП.

Видно, что процесс изменения фазового состояния происходит в два этапа (температуры максимумов и минимумов соответствующих им эндотермических и экзотермических пиков $T_{\text{max}1}$, $T_{\text{max}2}$ и $T_{\text{min}1}$, $T_{\text{min}2}$). Для понимания физической природы регистрируемых на термограммах переходов необходимо прояснить картину с наблюдаемым температурным несовпадением пиков: на кривых ДСК видны смещения относительных положений максимумов эндо- и экзо-пиков в циклах нагревание–охлаждение $\{(T_{\text{max}1} - T_{\text{min}1})$ и $(T_{\text{max}2} - T_{\text{min}2})\}$. Оказалось, что смещения (так называ-

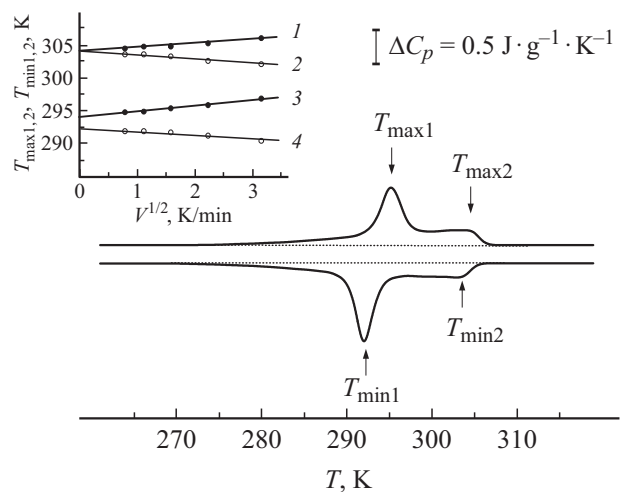


Рис. 3. Кривые ДСК нагревания и охлаждения ПТФЭ; скорость сканирования $V = 1.25 \text{ K/min}$. На вставке — зависимости температур $T_{\text{max}1}$ (3), $T_{\text{max}2}$ (1), $T_{\text{min}1}$ (4) и $T_{\text{min}2}$ (2) твердофазных переходов от скорости нагревания (1, 3) и охлаждения (2, 4).

емый эффект гистерезиса) имеют для каждого из пиков дублета свою природу, обусловленную как методической, так и физической причинами.

Известно [9], что при использовании метода ДСК возникают методические погрешности (смещение пиков), связанные с наличием термосопротивления испытываемого образца в калориметрической ячейке, которое существенно зависит от массы образца и скорости сканирования. В работе [10] показано, что эти методические погрешности могут быть устранены следующим образом: по экспериментальным данным при вариации скоростей сканирования V (нагрева или охлаждения) строятся зависимости $T_{\max, \min} = f(V^{1/2})$, которые при отсутствии каких-либо структурных трансформаций должны быть линейными. Экстраполяция линейных зависимостей к $V \rightarrow 0$ позволяет получить истинные, методически неискаженные значения температур переходов. В настоящей работе были получены подобные зависимости в циклах нагревание–охлаждение (см. вставку к рис. 3) и определены экстраполяционные (истинные значения) температур фазовых переходов $T_{\max 1} = 294.3 \pm 0.2$ К и $T_{\min 1} = 292.3 \pm 0.2$ К, а также $T_{\max 2} = T_{\min 2} = 304.4 \pm 0.2$ К. Величина температурного гистерезиса для более низкотемпературного пика составила $\Delta T = T_{\max 1} - T_{\min 1} = 2 \pm 0.2$ К.

На основании этих данных можно заключить, что в действительности для высокотемпературных максимумов температурный гистерезис в циклах нагревание–охлаждение либо отсутствует, либо представляет собой незначительную величину ($\Delta T < 0.2$ К), а наблюдаемая на экспериментальных кривых ДСК разница в их положении на температурной шкале обусловлена методическими причинами. В то же время даже после устранения методической погрешности в этих образцах наблюдается эффект гистерезиса для низкотемпературного перехода.

Как известно [11], наличие или отсутствие температурного гистерезиса какого-либо физического свойства, в том числе для пиков на температурной зависимости теплоемкости, является одним из признаков, по которым фазовые переходы относят соответственно к переходам первого или второго рода. Поэтому отсутствие гистерезиса для вторых максимумов прямо указывает на принадлежность высокотемпературных пиков в дублете к переходам второго рода. Если не использовать экстраполяционные зависимости $T_{\max, \min} = f(V^{1/2})$, применяемые в настоящей работе, а пользоваться лишь данными, полученными при одной скорости сканирования по температуре, то высокотемпературные пики можно ошибочно также отнести к переходам первого рода. С другой стороны, наличие истинного гистерезиса для низкотемпературного пика позволяет на основании данных ДСК отнести этот переход к твердофазному (структурному) переходу I рода.

Ранее [8,12], методом рентгеновской дифракции было показано, что в кристаллической части ППФЭ при нагревании происходит фазовый переход первого рода

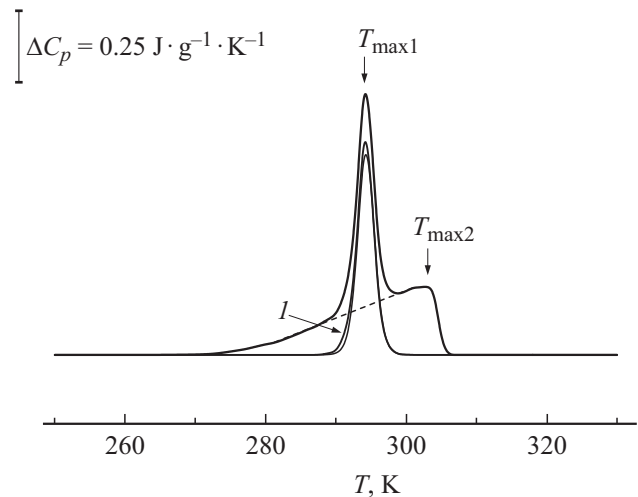


Рис. 4. Эндотермические пики, отвечающие твердофазным переходам. Жирные линии — экспериментальные данные, тонкая линия — результат расчета по зависимости (I).

при $T_{\max 1}$ из структуры с триклинной элементарной ячейкой в структуру, поперечная упаковка молекул в которой близка к гексагональной. При температурах выше $T_{\max 1}$, вплоть до температуры плавления, эта поперечная упаковка молекул сохраняется, то есть сохраняется дальний порядок. Такое строение структуры можно охарактеризовать как жидкокристаллическое.

Важная дополнительная информация о физической природе этого фазового перехода может быть получена при анализе формы пика теплоемкости на основе теории самосогласованного поля применительно к Λ -образным размытым переходам I рода [13–15].

На рис. 4 пик теплоемкости ФП первого рода выделен из дублета путем линейной экстраполяции, связывающей низкотемпературную и более высокотемпературную части ФП второго рода. Прямая, отвечающая этой экстраполяции, обозначена штриховой линией. Выделенный таким образом пик по форме напоминает так называемый Λ -образный пик (кривая I).

Тот факт, что переход становится размытым, означает, что изменение фазового состояния происходит не внезапно, но постепенно, и осуществляется в пределах определенного температурного интервала. Образование зародышей-доменов новой фазы объемом ω требует изменения температуры на малую величину, которая определяется энергией, необходимой на возникновение таких областей. Это и приводит к размытию перехода по температуре. Например, для сегнетоэлектрических материалов было показано, что элементарные объемы превращения ω сопоставимы с объемом так называемой области Кенцига ($\sim 10^{-18} - 10^{-17}$ см³) и по своему масштабу находятся на мезоскопическом уровне [16,17].

Оказалось, что размеры устойчивых зародышей ω можно определить из формы пиков теплоемкости, соответствующих переходам I рода. В работе [18] получено

соотношение для температурной зависимости теплоемкости при размытом фазовом переходе в виде

$$\Delta C_p(T) = 4\Delta C_m \cdot \exp[B(T - T_0)/T_0] \times [1 + \exp[B(T - T_0)/T_0]]^{-2}, \quad (1)$$

где T_0 — температура фазового перехода первого рода; ΔC_m — максимальное значение теплоемкости при $T = T_0$; B — атермический параметр.

Расчет теплоемкости по соотношению (1) производился по значениям T_0 и ΔC_{\max} , соответствующим температуре и амплитуде максимума пика. Результат расчета приведен на рис. 4 в виде тонкой линии. Наилучшее совпадение расчетных и экспериментальных зависимостей наблюдалось при значении параметра $B = 450$.

Параметр B в приведенном выше соотношении содержит наиболее интересную информацию о физической природе фазового перехода, поскольку он связан с величиной пика теплоемкости ΔC_m соотношением

$$\Delta C_m = q_0 B / 4T_0, \quad (2)$$

где q_0 — теплота превращения, и элементарным объемом превращения ω

$$B = \omega \rho q_0 / kT_0, \quad (3)$$

где k — постоянная Больцмана, ρ — плотность. Параметр B оказывается структурно чувствительным параметром, поскольку определяет в материалах с размытыми фазовыми переходами объемы зародышей новой фазы. Из соотношений (2) и (3) был определен элементарный объем фазового превращения в кристаллической фазе полимера $\omega = 185 \text{ nm}^3$ (плотность кристаллов ПТФЭ $\rho = 2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ [19]). Оценка числа отрезков макромолекул, сопоставимых с размером статистического сегмента, участвующих в образовании зародыша новой фазы, показывает, что в элементарных объемах превращения их содержание составляет $\sim 15 - 16$ единиц, то есть область превращения захватывает весьма большой домен.

Возвращаясь к ФП второго рода, частично охарактеризованному выше, следует отметить, что он связан с потерей спиральной хиральности длинноцепочечной молекулы кристалла ПТФЭ, то есть с потерей элемента симметрии кристалла. Известно [8], что при повышении температуры в температурном диапазоне перехода спираль молекулы ПТФЭ с повторяющимся звеном из 6 витков и 13 групп $-\text{CF}_2-$ „раскручивается“ и повторяющееся звено увеличивается до 7 витков и 15 групп $-\text{CF}_2-$, приближаясь к размеру статистического клубка. Выше $\sim 303 \text{ K}$ возрастает свобода внутренних вращений, вследствие чего определить наличие спирали и повторяющихся звеньев экспериментально определить не удастся.

Потеря спиральной хиральности кристалла ПТФЭ приводит к увеличению конформационной энтропии на

величину ΔS . Этот процесс на молекулярном уровне можно рассматривать как переход элементарных независимых групп, состоящих из Z звеньев $-\text{CF}_2-$, из одного состояния в другое, то есть до и после перехода. Изменение конформационной энтропии для одного моля звеньев $-\text{CF}_2-$ кристалла (Na) тогда можно представить в виде соотношения $\Delta S = (N_a/Z)k \ln 2$ [7]. Исходя из экспериментально определенной энтропии фазового перехода II рода, равной $\Delta S_{\text{exp}} = 0.016 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}$, можно оценить величину Z . Она оказалась равна $\sim 14 - 15$ звеньям $-\text{CF}_2-$, то есть величиной, сопоставимой с периодом спирали молекулы ПТФЭ.

Обсуждаемый твердофазный переход II рода в ПТФЭ может активировать продолжение длительной дискуссии о термодинамической природе релаксационного перехода стеклования. Впервые стеклование как фазовый переход второго рода предложили рассматривать Гиббс и Ди Марцио [6]. По выдвинутой ими теории предполагается, что при приближении к температуре стеклования (при охлаждении) равновесным способом жидкость должна претерпеть фазовый переход второго рода, вследствие чего конфигурационная энтропия жидкости должна приблизиться к энтропии кристалла. Этот переход можно считать практически ненаблюдаемым, поскольку при приближении к температуре этого гипотетического перехода время релаксации экспоненциально растет и происходит переход в неравновесное стеклообразное состояние. Однако, если предположить, что при охлаждении удастся равновесно приблизиться к точке гипотетического перехода и конфигурационная энтропия жидкости вследствие этого перехода станет близкой конфигурационной энтропии кристалла, то нагревание такого кристалла должно сопровождаться вначале обратным фазовым переходом II рода при той же температуре, а затем, при дальнейшем нагревании, плавлением кристалла. В этом случае энтропия плавления должна содержать только конфигурационную часть, а ее изменение при плавлении будет определяться энтропией „смешения“ $\Delta S_{\text{mix}} = R \ln 2$, равной для моля звеньев $-\text{CF}_2-$ $\Delta S_{\text{mix}} = 0.10 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, где $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Экспериментально определяемая энтропия плавления ПЭТФ составляет $\Delta S_f = 0.115 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Таким образом, оказывается, что большая часть энтропии плавления ПТФЭ составляет энтропия „смешения“, и предположение о том, что гипотетический фазовый переход стеклования может реально существовать, имеет реальное обоснование.

Список литературы

- [1] П.П. Кобеко. Аморфные вещества. Изд-во. АН СССР, М.-Л. (1952). 431 с.
- [2] E. Donth. Glasübergang. Akademie Verlag, Berlin (1981). 202 p.
- [3] О.В. Мазурин. Стеклование. Наука, Л. (1986). 156 с.
- [4] J.H. Gibbs. J. Chem. Phys. **25**, 185 (1956).
- [5] J.H. Gibbs, E.A. DiMarzio. J. Chem. Phys. **28**, 373 (1958).

- [6] E.A. DiMarzio, J.H. Gibbs. J. Chem. Phys. **28**, 807 (1958).
- [7] G.A. Adam, J.H. Gibbs. J. Chem. Phys. **43**, 139 (1965).
- [8] Б. Вундерлих. Физика макромолекул. Мир, М. (1984) Т. 3. 479 с.
- [9] K. Illers. Eur. Polym. J. **10**, 911 (1974).
- [10] V.A. Bershtein, V.M. Egorov. Differential Scanning Calorimetry of Polymers: Physics, Chemistry, Analysis, Technology. Ellis Horwood, N.Y. (1994). 253 p.
- [11] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1976). 584 с.
- [12] Polymer Handbook / Eds J. Brandrup, E. Immergut. Willey, N.Y. (1975). 452 p.
- [13] М. Фишер. Природа критического состояния. Мир, М. (1973). 260 с.
- [14] Б.Н. Ролов, В.Э. Юркевич. Физика размытых фазовых переходов. Изд-во Рост. ун-та, Ростов (1983). 310 с.
- [15] Г.А. Малыгин. Успехи физ. наук **171**, 187 (2001).
- [16] В. Кенциг. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. ИЛ, М. (1960). 324 с.
- [17] В.Я. Фрицберг. Изв. АН СССР. Сер. физ. **47**, 698 (1983).
- [18] Г.А. Малыгин. ФТТ. **43**, 1911 (2001).
- [19] D.M. Small. The Physical Chemistry of Lipids. Plenum., N.Y.–London. (1986). 420 p.

Редактор К.В. Емцев