

Zum kalorischen Verhalten von Polytetrafluoräthylen (Teflon) zwischen 16° und 34° C

Von

G. H. Findenegg, E. Wilhelm und Friedrich Kohler

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 15. Oktober 1965)

Die spezifische Wärme von Polytetrafluoräthylen wird im Bereich der beiden Umwandlungen bei 20° und 30° C gemessen (für Temperaturintervalle von 0,6° C). Aus der c_p -Kurve werden die Umwandlungsenthalpien und Umwandlungsentropien berechnet und mit den Ergebnissen anderer Autoren verglichen. Die beste Übereinstimmung erhalten wir mit der Arbeit von *Yasuda und Araki*¹, doch ist unser Wert für die Umwandlungswärme der 30°-Umwandlung höher.

The heat capacity of polytetrafluoroethylene has been measured in the temperature range of the two transformations at 20° and 30° C (for temperature intervals of 0,6° C). From the c_p -curve the enthalpy and entropy changes of the two transformations have been calculated, and compared with the results of other authors. The best agreement is obtained with the work of *Yasuda and Araki*¹, though our value of the heat of transformation of the 30°-transformation is higher.

Polytetrafluoräthylen zeigt im Bereich der Raumtemperatur zwei reversible Umwandlungen, und zwar bei etwa 20° und 30° C. Die spezif. Wärme, c_p , wurde in diesem Temperaturbereich von mehreren Autoren gemessen¹⁻⁴. Um den genauen Temperaturverlauf der c_p -Kurve zu erhalten, muß man die Wärmeaufnahme für genügend kleine Temperatur-

¹ *T. Yasuda und Y. Araki*, J. Appl. Polymer Sci. **5**, 331 (1961).

² *G. T. Furukawa, R. E. McCoskey und G. J. King*, J. Res. Nat. Bur. Stand. **49**, 273 (1962).

³ *P. Marx und M. Dole*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 4771 (1955).

⁴ *H. Martin und F. H. Müller*, Kolloid-Z. & Z. Polymere **188**, 19 (1963).

intervalle messen. *Furukawa*, *McCoskey* und *King*² sowie *Marx* und *Dole*³ haben bei ihren Messungen die mittlere spezif. Wärme für Temperaturintervalle von 3—5° bestimmt; *Martin* und *Müller*⁴ benützten für ihre mehr qualitative Untersuchung ein Zwillingskalorimeter, welches nach dem Prinzip der Differential-Thermoanalyse arbeitet. *Yasuda* und *Araki* konnten auch mittels adiabatischer Kalorimetrie den Temperaturverlauf der c_p -Kurve gut auflösen.

In der vorliegenden Arbeit wird die spezif. Wärme von Polytetrafluoräthylen im Temperaturbereich der beiden Umwandlungen aus Temperaturintervallen von etwa 0,6° C ermittelt. Die angewandte Meßmethode gewährleistet auch eine rasche Einstellung des Temperaturgleichgewichtes in der Probe.

Durchführung der Messung

Als Probestanz wurde handelsübliches Teflon verwendet; die Probe wurde von uns thermisch nicht vorbehandelt. Zu ihrer Charakterisierung bestimmten wir ihre Dichte durch Verdrängung von n-Dodekan; sie beträgt bei 20° C 2,207 g/cm³. Die Messung der spezif. Wärme wurde in einem adiabatisch arbeitenden Kalorimeter durchgeführt, dessen Aufbau und Wirkungsweise in einer früheren Arbeit⁵ beschrieben worden ist. Die Teflon-Probe bestand aus einem kompakten Stück geringer Dicke (Gewicht 22 g); der verbleibende Raum im Kalorimetergefäß wurde mit Cyclohexan ausgefüllt. Die Teflon-Probe war am Hubrührer starr befestigt und bewegte sich im Kalorimetergefäß auf und ab. Während der Messung wurde kontinuierlich Heizenergie bekannter Leistung zugeführt und die Temperaturerhöhung im Kalorimeter als Funktion der Zeit bestimmt; diese betrug rund 0,2 Grad/min. Die Heizenergie verteilt sich durch Konvektion rasch auf die Flüssigkeit, so daß die Oberflächentemperatur der Probe stets völlig gleichmäßig war und mit der angezeigten Temperatur übereinstimmte. Wegen der geringen Wärmeleitfähigkeit von Polytetrafluoräthylen⁶ ist jedoch mit einem gewissen Nachhinken der Temperatur der von der Oberfläche entfernteren Teile der Probe zu rechnen. Die Wärmekapazität des Kalorimeters ergibt sich aus der Temperatur—Zeit-Funktion und der zugeführten Energie. Die Rührwärme bestimmten wir in Vorversuchen bei abgeschalteter Kalorimeterheizung; sie betrug $0,9 \pm 0,1$ J/min, das sind 3% der gesamten zugeführten Wärmemenge. Die Leerkapazität des Kalorimeters wurde durch Eichmessungen mit Cyclohexan⁷ festgelegt.

Die Ungleichmäßigkeit der Rührwärme sowie die Unsicherheit, mit welcher der Wert der Leerkapazität des Kalorimeters behaftet ist⁵, bewirkten einen Fehler in der Wärmekapazität der Anordnung bis 0,8%. Der Beitrag der untersuchten Teflon-Probe betrug rund $\frac{1}{4}$ der Wärmekapazität der gesamten Anordnung (bei 300° K); der absolute Fehler bezüglich der c_p -Werte von Teflon liegt demnach bei 3%.

⁵ G. H. Findenegg, K. Gruber, J. F. Pereira und F. Kohler, Mh. Chem. **96**, 669 (1965).

⁶ M. Hattori, Kolloid-Z. & Z. Polymere **185**, 27 (1962).

⁷ R. A. Ruehrwein und H. M. Huffman, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 1620 (1943).

Ergebnisse

Es wurden drei Messungen zwischen 16° und 34° C durchgeführt; die spezif. Wärme wurde dabei aus vorgegebenen, bei allen Meßreihen gleichen Temperaturintervallen berechnet. Die für gleiche Temperaturbereiche erhaltenen c_P -Werte stimmten innerhalb der angegebenen Meßgenauigkeit überein und wurden gemittelt. Die resultierenden Werte

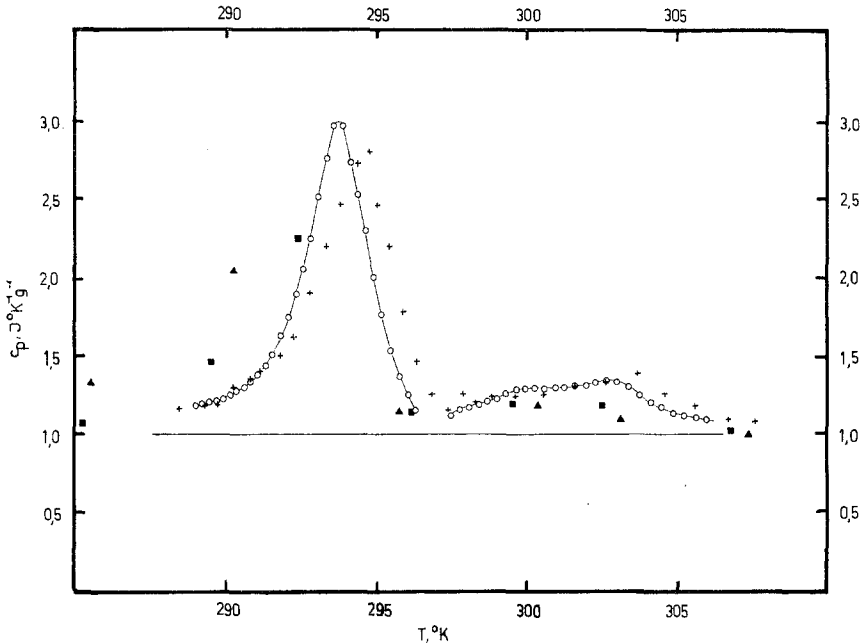


Abb. 1. Die spezif. Wärme, c_P , von Polytetrafluoräthylen: \circ ... diese Arbeit; $+$... nach Yasuda und Araki¹ (Polyflon); \blacktriangle , \blacksquare ... Marx und Dole² (Teflonpulver bzw. gezogene Teflonfasern). Die Werte von Furukawa et al. lassen sich aus den in ihrer Arbeit³ gegebenen Abbildungen nicht genügend genau ablesen, um hier wiedergegeben zu werden; ihre Maximalwerte liegen für verschiedene Teflon-Proben zwischen 1,6 und 2,2 $J/^\circ K$, g.

sind in Abb. 1 gegen die Temperatur aufgetragen. Jeder Punkt entspricht der mittleren Wärmekapazität von Teflon im Temperaturintervall zwischen dem vorhergehenden und dem nachfolgenden Punkt.

Die erste Umwandlung ist durch eine Spitze in der c_P -Kurve bei $293,7^\circ$ K charakterisiert. Bei Vorversuchen mit einer kleineren Teflon-Probe, bei der das Nachhinken der Temperatur in den von der Oberfläche entfernten Teilen der Probe noch weniger ins Gewicht fällt, fanden wir den höchsten c_P -Wert bei einer etwas tieferen Temperatur; ähnliches ergab eine Messung, bei der die halbe Aufheizgeschwindigkeit angewendet wurde. Versucht man danach, auf thermisches Gleichgewicht in der ganzen Probe zu extrapolieren, so liegt der höchste c_P -Wert bei $293,3^\circ$ K. Die zweite Umwandlung ist viel weniger scharf ausgeprägt.

In der Abb. sind auch die Meßpunkte anderer Autoren eingetragen. Unsere Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit jenen von *Yasuda* und *Araki*; die in jener Arbeit¹ gefundenen höheren Umwandlungstemperaturen und ebenso das weniger scharf ausgeprägte Minimum von c_P zwischen den Umwandlungen beruhen wahrscheinlich auf der von den Autoren selbst vermuteten verzögerten Gleichgewichtseinstellung.

Die graphische Integration unserer $c_P(T)$ -Fläche ergibt für den Temperaturbereich 289—297° K eine Enthalpiezunahme von 14,0 J/g, für den Bereich 297—306° K 11,1 J/g. Die entsprechenden Entropieänderungen sind 0,082 bzw. 0,051 J/° K, g. Die Aufteilung dieser Beträge auf die durch eine normale Wärmekapazität, c_P^0 , verursachten Enthalpie- bzw. Entropiezunahmen und auf die Umwandlungseffekte ist mit einer gewissen Willkür behaftet und erfordert die Berücksichtigung der c_P -Kurve über einen großen Temperaturbereich. Dafür liegen nur die Messungen von *Furukawa et al.*² vor, die schon 50° unterhalb des ersten Umwandlungspunktes einen zusätzlichen Anstieg in c_P gefunden haben. Diese Autoren setzen zwischen 280° und 310° K für $c_P^0 = 1,00$ J/° K, g. Wir haben nach dieser Annahme⁸ unsere c_P -Kurve linear auf jeweils 1,00 J/° K, g bei 280° und 310° K extrapoliert und aus der Fläche zwischen der c_P -Kurve und $c_P^0 = 1$ J/° K, g die Umwandlungseffekte berechnet. Wir haben ferner angenommen, daß die erste Umwandlung bei 297° K abgeschlossen ist und die zweite Umwandlung erst bei dieser Temperatur einsetzt. In Tab. 1 sind die so erhaltenen Umwandlungsenthalpien mit

Tabelle 1. Vergleich der Umwandlungswärmen der beiden Umwandlungen bei 20° und 30° C mit den Ergebnissen anderer Autoren (Werte in J/g)

Autor	20° C-Umw.	30° C-Umw.	Gesamt-Umw.
Diese Arbeit	7,0	2,3	9,3
<i>Yasuda</i> und <i>Araki</i> ¹ (Polytetrafluoräthylen verschiedener Dichte) kalorimetrisch	4,0—7,7	0,9—1,7	4,9— 9,4
Ber. nach der <i>Clausius—Clapeyron</i> -Gl. <i>Furukawa et al.</i> ² (thermisch verschieden vorbehandelte Proben)	4,3—7,0		4,9— 8,5
<i>Marx</i> und <i>Dole</i> ³ (In Fasern gezogenes Teflon und Teflon- Pulver)	8,2—9,7	1,7—2,0	4,8— 8,0 9,9—11,7

⁸ In anderen Arbeiten wurden andere Annahmen getroffen. *Yasuda* und *Araki*¹ beginnen in der von ihnen gegebenen Abbildung mit der Extrapolation von c_P erst bei 288° K und rechnen dementsprechend mit einem höheren Wert für c_P^0 , nämlich 1,08 J/° K, g. *Marx* und *Dole*³ nehmen bei 293° K eine diskontinuierliche Zunahme von c_P^0 von 0,94 auf 0,97 J/° K, g an.

den Ergebnissen anderer Autoren verglichen. Unser Wert für die erste Umwandlung liegt um 0,3 bis 1,1 J/g höher als die Ergebnisse für Proben ähnlicher Dichte von *Yasuda* und *Araki*. Der Unterschied beruht hauptsächlich auf der verschiedenen Festsetzung von c_P^0 . Unter Zugrundelegung unseres Wertes $c_P^0 = 1,00 J/^\circ K$, g (statt $c_P^0 = 1,08 J/^\circ K$, g, vgl. ⁸) würden die (kalorimetrischen) Umwandlungsenthalpien von *Yasuda* und *Araki* größere Werte haben als in Tab. 1 angegeben, und zwar um 1,2 J/g für die erste und 0,9 J/g für die zweite Umwandlung. Diese Autoren haben auch die Volumszunahme ΔV im Bereich der Umwandlungen, sowie die Druckabhängigkeit der ersten Umwandlungstemperatur Θ , $dP/d\Theta$, gemessen. Daraus haben sie unter der Annahme, daß die *Clausius—Clapeyron*-Gleichung auf diese Umwandlung anwendbar ist, die Umwandlungswärme berechnet. Für Proben ähnlicher Dichte wie unsere Probe erhielten sie nach dieser Methode für die erste Umwandlung 5,2 bis 7,0 J/g . Die von *Marx* und *Dole*³ für die erste Umwandlung angegebenen Werte dürften selbst bei Berücksichtigung ihres niedrigeren c_P^0 -Wertes (s. ⁸) zu hoch sein⁹. Unser Wert für die Umwandlungswärme der zweiten Umwandlung ist höher als nach den Ergebnissen der anderen Autoren.

Für die Umwandlungsentropie der ersten Umwandlung erhalten wir 0,024 $J/^\circ K$, g oder etwa 0,3 cal/Grad pro Mol $—CF_2—$. Der entsprechende Wert für die zweite Umwandlung ist 0,008 $J/^\circ K$, g, das sind 0,1 cal/Grad pro Mol $—CF_2—$.

⁹ Diese Autoren haben die an verschiedenen Teflon-Proben gewonnenen experimentellen Meßpunkte zu einer Umwandlungskurve mit einem willkürlich angenommenen Maximalwert bei 291,5° K verbunden.