

УДК 534.8.081.7

## ИЗУЧЕНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНЕ АКУСТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

*Л. А. Квачеза, И. И. Перепечко*

Низкочастотным акустическим методом исследован политетрафторэтилен на двух частотах в области температур от  $-150^{\circ}\text{C}$  до  $200^{\circ}\text{C}$ . По изменению температурного коэффициента скорости звука и максимумам  $\text{tg}\delta$  в политетрафторэтилене обнаружено 6 температурных переходов. В низкотемпературной области обнаружено два релаксационных перехода, один из которых ( $-108^{\circ}\text{C}$ ) связан со стеклованием аморфных областей полимера, другой ( $-83^{\circ}\text{C}$ ) обусловлен подвижностью 4-х или более групп  $\text{CF}_2$  ( $\gamma$ -релаксация). Ниже температуры стеклования наблюдается дисперсия скорости звука. Рассчитаны значения энергии активации наблюдаемых в политетрафторэтилене релаксационных процессов.

Многочисленные экспериментальные данные, полученные до настоящего времени по изучению молекулярной подвижности в политетрафторэтилене очень противоречивы [1—10]. Для изучения молекулярного механизма релаксационных процессов в политетрафторэтилене необходимы дальнейшие исследования.

Нами была предпринята попытка изучить релаксационные процессы в политетрафторэтилене методом вынужденных резонансных изгибных колебаний консольно закрепленного образца [11] размерами  $35 \times 5 \times 1$  мм. В этом случае низкочастотная скорость звука (скорость

звуча в стержне) рассчитывается по формуле 
$$c = \sqrt{\frac{E'}{\rho}} = \frac{4\pi\sqrt{3}}{a_0^2} \frac{l^2}{d} f_r^2,$$

где  $E'$  — динамический модуль Юнга,  $\rho$  — плотность,  $l$  — длина образца,  $d$  — его толщина,  $f_r$  — резонансная частота,  $a_0$  — коэффициент, зависящий от номера выбранной моды колебаний. Нам удалось на одном и том же образце проводить измерения на двух частотах: на основной частоте  $f_{\text{осн.}}$  и гармонике  $f_1 \approx 6f_{\text{осн.}}$ . Частоты в процессе эксперимента при повышении температуры от  $-150^{\circ}\text{C}$  до  $200^{\circ}\text{C}$  соответственно изменялись от 350 гц до 90 гц и от 2500 гц до 600 гц.

Для исследования были выбраны образцы политетрафторэтилена с плотностью  $\rho = 2,175$  г/см<sup>3</sup> (что соответствует кристалличности 50%).

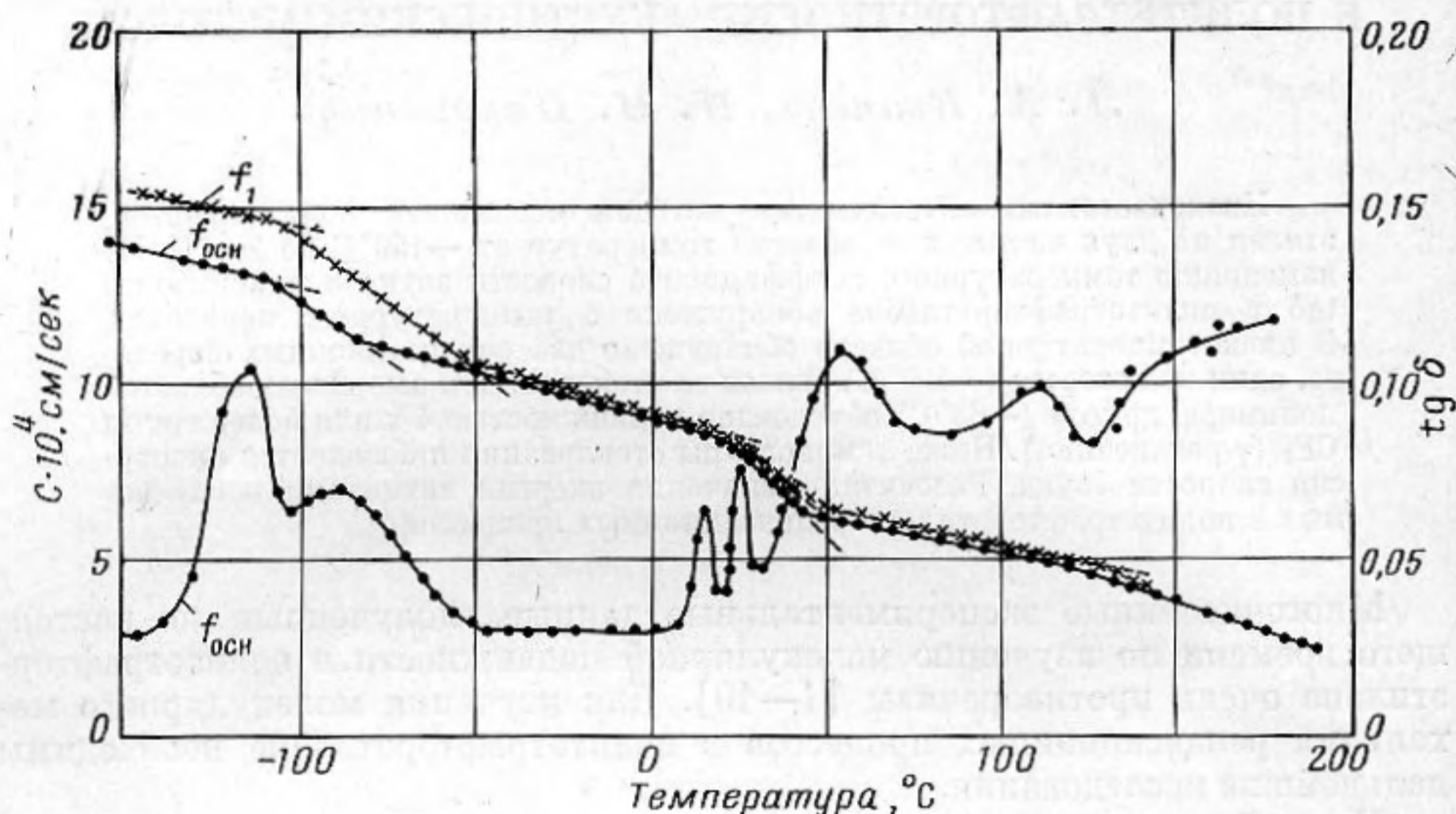
На фигуре представлена температурная зависимость скорости звука  $c$  на двух частотах и  $\text{tg}\delta$  на основной частоте. Интересно, что в политетрафторэтилене, как и во многих полимерах [11] наблюдается линейная зависимость скорости звука от температуры, а в точках, где изменяется характер молекулярной подвижности, изменяется температурный коэффициент скорости звука. Из графика фиг. видно, что в низкотемпературной области, особенно в стеклообразном состоянии (ниже температуры стеклования аморфной прослойки), наблюдается дисперсия скорости звука (зависимость скорости от частоты), а в высокотемпературной области дисперсия незначительна. Подобное явление мы наблюдали и на других

полимерах. Этот факт находится в противоречии с существующей точкой зрения о том, что в полимерах находящихся в стеклообразном состоянии дисперсия отсутствует.

Между тем, для скорости звука в полимерах может быть использовано следующее выражение [12]

$$\frac{1}{\rho c^2} = \frac{1}{E_q} + \int_0^{\infty} \frac{L(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2},$$

где  $E_q$  — статический, независимый от частоты модуль упругости,  $L(\tau)$  — плотность спектра времен запаздывания,  $\omega$  — круговая частота,  $\rho$  — плотность полимера. Из этой формулы видно, что в высокоэластическом со-



стоянии, когда для всех  $\tau_j$ , вносящих основной вклад в релаксационный спектр, выполняется условие  $\omega \tau_j \ll 1$ , скорость звука будет слабо зависеть от частоты и при дальнейшем повышении температуры (уменьшении  $\tau$ ), или понижении частоты скорость звука вообще не будет зависеть от частоты.

Стеклообразному состоянию соответствует условие  $\omega \tau_j \gg 1$ . Из приведенной формулы видно, что при повышении частоты или понижении температуры (увеличении  $\tau$ ) скорость звука должна возрастать. Именно такая зависимость скорости звука от частоты и наблюдалась нами для политетрафторэтилена.

На температурной зависимости скорости звука наблюдается 6 переходов, которые могут быть определены по изменению температурного коэффициента скорости звука [11]. Эти переходы были обнаружены при следующих температурах  $-108^\circ\text{C}$ ,  $-83^\circ\text{C}$ ,  $19^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$ ,  $48^\circ\text{C}$ ,  $118^\circ\text{C}$ .

По смещению температурных переходов в зависимости от частоты были рассчитаны значения энергии активации релаксационных процессов, наблюдаемых в политетрафторэтилене.

В низкотемпературной области нами были обнаружены два перехода ( $-108^\circ\text{C}$  и  $-83^\circ\text{C}$ ). Энергия активации этих релаксационных процессов оказалась равной, для перехода при  $-108^\circ\text{C}$  16 ккал/моль, для перехода при  $-83^\circ\text{C}$  — 5 ккал/моль. Этим температурным переходам соответствуют два максимума потерь на температурной зависимости  $\text{tg } \delta$  (фиг.).

Во всех прежних работах [1, 2, 3, 5], посвященных изучению релаксационных процессов в политетрафторэтилене, в низкотемпературной области наблюдался лишь один максимум потерь. Мак-Крум обнаружил

такой максимум на температурной зависимости логарифмического декремента затухания при  $-97^{\circ}\text{C}$ , проводя измерения на частоте  $\sim 1$  гц. Любопытно, что значение энергии активации, соответствующее этому температурному переходу, получалось различным в зависимости от способов расчета. Значение энергии активации, найденное Мак-Крумом по графику зависимости логарифма релаксационной частоты от обратной температуры, оказалось равным  $12,9$  ккал/моль [2]. Результаты расчета энергии активации по полуширине этого максимума потерь привели Мак-Крума к значению  $\sim 6$  ккал/моль [1].

Вудворд и Соьер [3] также дают два значения энергии активации для процесса  $\gamma$ -релаксации, рассчитанные различными методами. Одно из этих значений составляет  $18-20$  ккал/моль, второе —  $8$  ккал/моль. Пауэлс [4], используя метод ядерного магнитного резонанса, наблюдал  $\gamma$ -релаксацию при  $-80^{\circ}\text{C}$  и получил для этого релаксационного процесса значение энергии активации  $8$  ккал/моль.

Возможно, что расхождения между нашими экспериментальными данными и результатами работ [1-3] связаны с тем, что при понижении частоты (все эксперименты в работах [1-3] проводились на крутильном маятнике на частоте  $\sim 1$  гц) оба релаксационных максимума, обнаруженные нами, должны сместиться в сторону более низких температур. В этом случае при измерении на низких частотах может произойти наложение максимумов потерь. Такое предположение кажется вполне оправданным, если учесть, что энергия активации температурного перехода, обнаруженного нами при  $-83^{\circ}\text{C}$   $\sim$  в 3 раза меньше, чем энергия активации, соответствующая переходу при  $-108^{\circ}\text{C}$ .

В связи с этим мы попытались рассчитать положение релаксационных максимумов на шкале температур в том случае, если бы измерения проводились не на частоте  $300$  гц, как в наших экспериментах, а на частоте  $\sim 1$  гц, как это было в работах [1-3]. Оказалось, что переход, который мы наблюдали при  $-108^{\circ}\text{C}$ , обнаруживался бы на частоте  $1$  гц при температуре  $-126^{\circ}\text{C}$ , а переход, найденный нами при  $-83^{\circ}\text{C}$  оказался бы, при измерении на частоте  $1$  гц, при  $-136^{\circ}\text{C}$ . Различие в  $10$  градусов видимо недостаточно для того, чтобы разделить два релаксационных максимума на температурной зависимости. Вероятно, поэтому на низких частотах в политетрафторэтилене наблюдали лишь один максимум потерь [1-3]. Возможно, что два значения энергии активации, которые наблюдались в работах [2, 3] и связаны с наложением двух релаксационных максимумов.

Вопрос о температуре стеклования аморфных областей политетрафторэтилена до настоящего времени остается спорным. Одни полагают, что переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние проявляется в виде  $\gamma$ -релаксации [3], другие [2, 5, 7] полагают, что температура стеклования политетрафторэтилена находится в высокотемпературной области и составляет  $123^{\circ}\text{C}$ .

Естественно предположить, что температуре стеклования будет соответствовать наиболее резкое изменение температурного коэффициента скорости звука и наиболее интенсивный максимум потерь. В связи с этим мы полагаем, что переход, обнаруженный нами по изменению температурного коэффициента скорости звука при  $-108^{\circ}\text{C}$ , связан с возникновением молекулярной подвижности микроброуновского типа в аморфных областях полимера, т. е. с переходом из стеклообразного в высокоэластическое состояние.

Переход при  $-83^{\circ}\text{C}$  в политетрафторэтилене, по-видимому, является  $\gamma$ -релаксационным процессом и связан с подвижностью небольшого числа (4-х или более) алифатических атомов углерода. Вероятно поэтому, значение энергии активации, соответствующее температуре стеклования ( $16$  ккал/моль), существенно выше, чем энергия активации для  $\gamma$ -процесса ( $5$  ккал/моль).

Переход, обнаруженный нами по изменению температурного коэффициента скорости звука при  $19^{\circ}\text{C}$  обусловлен фазовым переходом первого рода. Известно [6], что он связан с переходом политетрафторэтилена из одной кристаллической модификации в другую. При изменении частоты  $\sim$  в 6 раз он не смещался по температурной шкале.

Температурный переход при  $30^{\circ}\text{C}$  связан с тем, что выше этой температуры конформации молекул политетрафторэтилена перестают быть регулярными и при этом нарушаются закономерные повороты макромолекул вокруг своих осей [2, 6].

Переход при  $47^{\circ}\text{C}$ , по-видимому, связан с возникновением молекулярной подвижности в кристаллических областях полимера. Кажущаяся энергия активации этого релаксационного процесса равна  $38$  ккал/моль. Вада [9] для этого перехода определил значение энергии активации  $70$  ккал/моль.

В политетрафторэтилене нами также наблюдался переход при  $118^{\circ}\text{C}$  ( $\alpha$ -релаксация), обусловленный возникновением молекулярной подвижности в паракристаллической фазе [3]. Энергия активации для этого перехода, найденная из наших измерений, оказалась равной  $53$  ккал/моль. Для этого перехода в [9] значение энергии активации составляет  $170$  ккал/моль.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. N. G. McCrum. The low Temperature Transition in Polytetrafluoroethylene. J. of Polymer Science, 1958, 27, 555—558.
2. N. G. McCrum. An Internal Friction Study of Polytetrafluoroethylene. J. of Polymer Science, 1959, 34, 355—369.
3. А. Вудворд и Дж. Сойер. Явления механической релаксации. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М., Мир, 1968, 329—421.
4. J. G. Powles, J. A. Kail. Nuclear Magnetic Resonance Absorption in Various Polytetrafluoroethylenes. J. of Polymer Science, 1958, 31, 122, 183—187.
5. F. Krum, H. Müller. Vorbehandlung und dielektrisches Verhalten Hochpolymerer Kolloid — Zeitschrift. 1959, 164, 2, V, 81—107.
6. C. W. Bunn, E. Howells. Structures of Molecules and crystals of fluorocarbons, Nature. 1954, 18, 549—551.
7. Araki Yosnio. Thermal Expansion Coefficient of Polytetrafluoroethylene in the Vicinity of Its class Transition at about  $400^{\circ}\text{K}$ . J. of Appl. Pol. Science, 1965, 9, 421—427.
8. Дж. О'Рейли, Ф. Е. Карац. Изучение переходов и релаксационных явлений в полимерах калориметрическим методом. Переходы и релаксационные явления в полимерах. М., «Мир», 1968, 60—85.
9. Wada Yasaku. Mechanical Dispersions and Transition Phenomena in Semicrystalline Polymers. J. of the Phys. Society of Japan. 1961, 16, 6, 1226—1234.
10. В. М. Кравцов. Температурная зависимость скорости звука в политетрафторэтилене. Акуст. ж., 1965, 2, 3, 400—401.
11. И. И. Перепечко, Л. А. Бодрова. Определение температурных переходов в полимерных материалах акустическим методом. Пластические массы, 1967, 7, 56—58.
12. И. И. Перепечко. Об распространении ультразвука в кристаллических полимерах. Акуст. ж., 1967, 13, 1, 143—144.

НИИПМ, Москва

Поступила в редакцию  
10 марта 1971 г.