

УДК 678.01:53+678.743

О ЗАВИСИМОСТИ ϵ' И $\operatorname{tg} \delta$ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА
ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЧАСТОТЕ $4,7 \cdot 10^8$ Гц

*Г. Н. Михайлов, А. М. Лобанов, В. А. Шевелев,
Т. Н. Орлова*

Результаты измерений при помощи описанной ранее [1] методики представлены на рис. 1. Кривые 1, 1', 5 и 6 — исходные отожженные образцы; 2 и 2' — закаленные; 3 и 3' — обработанные давлением; 4 и 4' — вырезанные из области «шейки», образовавшейся при растяжении политетрафторэтилена (ПТФЭ) при комнатной температуре. $\operatorname{tg} \delta$ ПТФЭ проходит через область максимума при 323° К, отсутствие которого на кривой 6 вызвано, вероятно, столь малой концентрацией полярных примесей, что обусловленные ими дипольные потери находятся за пределами чувствительности установки.

Возрастание $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ при закалке свидетельствует о том, что наблюдавшиеся потери связаны с ориентационными процессами в аморфных областях ПТФЭ. Температура области $\operatorname{tg} \delta_{\max}$, т. е. и наивероятнейшее время релаксации τ , не меняются при закалке и давлении. Растяжение и давление ПТФЭ практически не влияют на величину $\operatorname{tg} \delta_{\max}$. При закалке, давлении и растяжении значение ϵ' исследованных образцов ПТФЭ уменьшилось.

На рис. 2 представлена зависимость логарифма частоты от обратной температуры в $^\circ\text{К}$, при которых наблюдается $\operatorname{tg} \delta_{\max}$, построенная по данным диэлектрических измерений [2—7], динамических механических исследований [2, 3, 7—17], а также исследований методом ЯМР [17, 18]. Указанная зависимость представляется кривой с наклоном, меняющимся вблизи 248° К. Энергия активации, рассчитанная по прямолинейным участкам этой кривой, равна

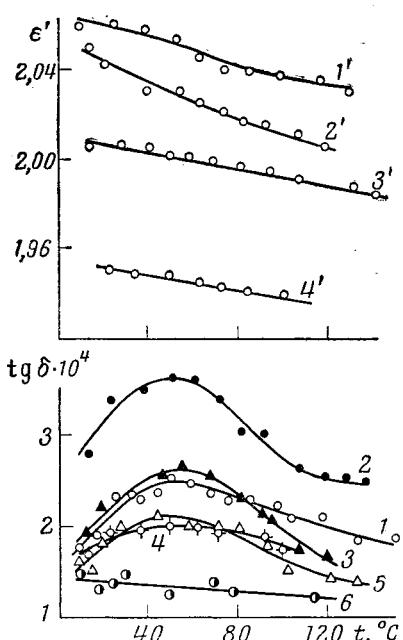


Рис. 1. Зависимость ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ политетрафторэтилена от температуры на частоте $4,7 \cdot 10^8$ Гц

18,5 ккал/моль в интервале от 173 до 248° К и 12 ккал/моль выше 248° К. Ранее показано [7, 9, 17], что в установлении рассматриваемого типа поляризации в ПТФЭ принимает участие кинетическая единица, включающая в себя несколько углеродных атомов основной цепи. Сравнительно большое значение энергии активации U , равное 18,5 ккал/моль, также указы-

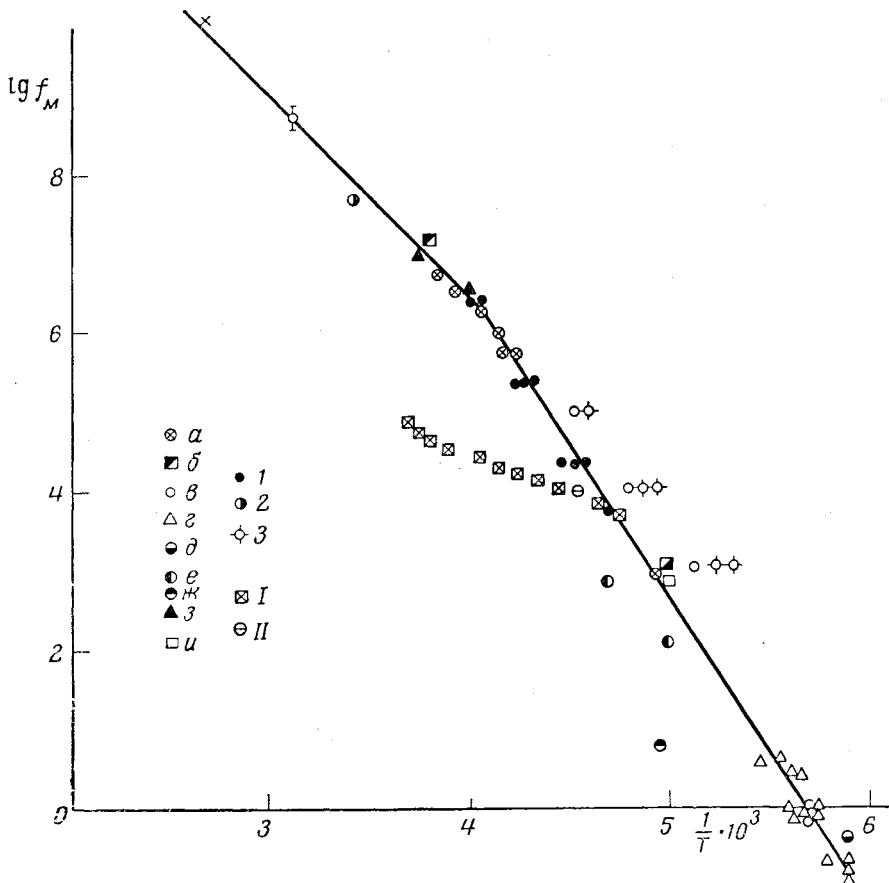


Рис. 2. Зависимость $\lg f_m$ от $1/T$ для политетрафторэтилена.

Механические измерения: а — [2, 3]; б — [7]; в — [8, 9]; г — [10, 12]; д — [13];
е — [14]; ж — [15]; з — [16]; и — [11].

Диэлектрические измерения: 1 — [2, 3]; 2 — [4]; 3 — [5, 6, 7].

Данные ЯМР: I — [17]; II — [18].

вает на то, что в этом процессе в интервале от 173 до 248° К участвует некоторая часть основной цепи. С другой стороны, выше 248° К значение U близко к величинам, характерным для дипольно-радикальной релаксации в полимерах.

Независимость τ от давления, при котором имеет место холодное течение ПТФЭ, и от растяжения свидетельствуют о том, что рассматриваемые дипольные потери выше 248° К связаны с ориентационными процессами, происходящими в относительно малых молекулярных объемах. Иными словами, выше 248° К кинетическая единица близка по размерам к химическому звену макромолекулы.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10 VI 1963

ЛИТЕРАТУРА

- Д. А. Дмитриченко, А. М. Лобанов, Г. П. Михайлов, В. А. Шевелев, Заводск. лаб., 1959, № 9, 1121.
- Г. П. Михайлов, С. П. Кабин, А. Л. Смолянский, Ж. техн. физ., 25, 2459, 1959.
- С. П. Кабин, Г. П. Михайлов, Изв. АН СССР, Сер. физ., 22, 325, 1958.
- E. B. Yelton, Trans. Electrochem. Soc., 90, 331, 1946.
- F. Krum, Kolloid-Z., 165, 79, 1959.

6. Tables of dielectric Materials, V. G., Techn. Report № 126, Lab. Ins. Res., Mass. Inst. Technology, 1958.
 7. R. K. Eby, F. C. Wilson, J. Appl. Phys., **33**, 2951, 1962.
 8. W. G. McCrum, J. Polymer Sci., **34**, 355, 1959.
 9. W. G. McCrum, Makromolek. Chem., **34**, 50, 1959.
 10. K. H. Illers, E. Jenckel, Kolloid-Z., **160**, 97, 1958.
 11. A. Sauer, D. E. Klaine, J. Polymer Sci., **18**, 491, 1955.
 12. K. H. Illers, E. Jenckel, Kolloid-Z., **165**, 84, 1959.
 13. A. K. Schultz, J. Chim. Phys., **53**, 933, 1956.
 14. D. W. Robinson, Disc. Faraday Soc., **19**, 207, 1955.
 15. K. Schmieder, K. Wolf, Ricerca Sci., **25**, 732, 1955.
 16. Y. Maeda, Chem. High. Polymers, Japan, **15**, 442, 1957.
 17. R. K. Eby, K. M. Sinnott, J. Appl. Phys., **32**, 1756, 1961.
 18. J. G. Powles, J. A. Kail, J. Polymer Sci., **31**, 183, 1958.
-

TEMPERATURE DEPENDENCE OF ϵ' AND $\operatorname{tg} \delta$ OF POLYFLUOROETHYLENE AT $4.7 \cdot 10^8$ c/s

G. P. Mikhailov, A. M. Lobanov, V. A. Shevelev, T. P. Orlova

Summary

In polyfluoroethylene dipole losses are observed at a frequency of 4.7×10^8 c/s, the $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ of which increases on annealing. This bears evidence of the fact that the losses are due to orientation processes taking place in the amorphous phase of the polymer. Comparison with data in the literature led to the conclusion that the dependence of $\lg f_m$ on $1/T$ for the above process is described by straight lines with differing slopes. The corresponding activation energies are 18.5 kcal/mole and 12 kcal/mole.