

УДК 541.64:536.7:539.893

## ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНЕ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Гольдман А. Я., Ханарин В. С., Сысоев И. В.

Различными методами исследованы фазовые переходы в ПТФЭ с разной плотностью и кристалличностью при давлении до 800 МПа. Данна интерпретация наблюдавшихся переходов и их сопоставление с литературными данными.

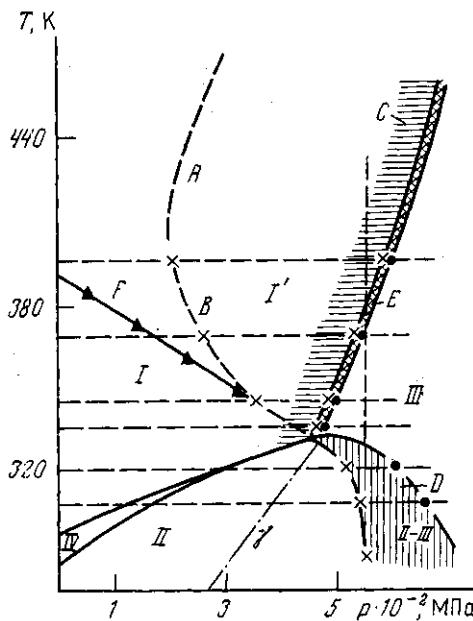
ПТФЭ — частично кристаллический полимер, кристаллические области которого могут находиться в различных фазах в зависимости от параметров состояния. В ряде работ [1—9] определяли как фазовую диаграмму ПТФЭ, так и свойства этих фаз и особенности фазовых переходов. Однако до сих пор остается открытым вопрос о природе фазовых переходов и самих фаз, особенно это касается фазы высокого давления. В настоящей работе приводятся новые экспериментальные данные, полученные под высоким давлением, которые позволяют выяснить природу фазовых переходов в ПТФЭ.

В ПТФЭ при атмосферном давлении известны два перехода первого рода (рис. 1). В работе [1] показано, что при переходе при 292 К макромолекулы раскручиваются от 13<sub>6</sub> до 15, витка спирали. Происходит переход от триклинической к гексагональной кристаллической решетке (переход II — IV). При втором кристаллическом переходе (303 К; переход IV — I) молекулы продолжают раскручиваться, их конформация становится нерегулярной, соответственно становится неопределенным и тип кристаллической решетки.

В работах [2, 3] впервые была обнаружена фаза высокого давления (293 К, 720 МПа; переход II — III). В работе [4] использовали акустические и объемные измерения, метод ДТА и рентгеновской дифракции при высоких гидростатических давлениях. Были выяснены значения параметра  $dp/dT$  на линии перехода, определены координаты тройной точки (348 К, 500 МПа). Установлено также, что переход III — I не сводится только к фазовому переходу первого рода, а имеет более сложную природу. В работе [5] для выяснения природы фазы III применяли метод ЯМР-спектроскопии. Установлено, что в фазе III межцепной потенциал является негармоническим и существует ротационное движение вдоль молекулярной оси. Константа Грюнайзена в фазе III выше, чем в фазе I, а теплоемкость ниже [6]. Методами рентгеновской дифракции и ЯМР было установлено, что молекулы в фазе III имеют конформацию в 2<sub>1</sub> спиральных витков (плоский зигзаг, подобно ПЭ) и орторомбическую кристаллическую решетку. В области I была обнаружена подобласть I', где конформация молекул та же, что и в фазе III (2<sub>1</sub>), но решетка, как и в фазе I, гексагональная. Была установлена достаточно широкая область существования орторомбических и гексагональных кристаллов (переход III — I') [7]. В работе [8] над переходом III — I' была установлена широкая область аномального поведения скорости звука (скорость звука растет с температурой) и определена граница подобласти I', однако она имеет вид дуги, а не прямой, в отличие от данных работы [7].

Акустическими методами были исследованы не только фазовые, но и релаксационные переходы [9]. Были установлены характеристики и координаты  $\gamma$ -,  $\beta$ -,  $\beta'$ -переходов ( $\beta - \beta'$ -релаксация в кристаллах). Отметим, что вопрос о стекловании аморфной фазы ПТФЭ является до сих пор открытым. Так, авторы работы [3] считают  $\gamma$ -переход стеклованием.

Рис. 1. Фазовая диаграмма ПТФЭ (образцы первой серии). А – граница подобласти I; В – область существования гексагональных и ортотромбических кристаллов; С – область аномального поведения скорости звука; D – область между переходами II–III и III–II (прямой и обратный ход по изотерме); Е – релаксационный переход в фазе II; F – граница области I–I' по данным работы [7]



В настоящей работе исследовали две серии образцов ПТФЭ. Образцы первой серии – отожженный с плотностью 2191 кг/м<sup>3</sup> и закаленный ПТФЭ, плотность которого 2086 кг/м<sup>3</sup>; их степень кристалличности соответственно 67 и 32%. Плотность образцов второй серии составляла 2165 кг/м<sup>3</sup>, степень кристалличности 58%. Плотность определяли при 310 К. Измеряли скорость распространения и поглощения ультразвуковых колебаний на частотах 660 кГц и 1,5 МГц, объем образцов в зависимости от давления при постоянной температуре с шагом 20 МПа. Средняя скорость изменения объема составляла 0,015 %/мин. Измерения проводили и при постоянном давлении с постоянной скоростью нагревания 0,3 град/мин. Интервал изменения температуры 283–483 К, давления 0,1–800 МПа. При измерениях по изобарам использовали метод ДТА. Погрешность измерения давления 0,2%, скорости УЗ-колебаний – 0,3%, поглощения – 10%, объема – 0,4%. Установка по созданию и измерению давления подробно описана в работе [10]. Скорость измеряли импульсно-фазовым методом, объем – при помощи ультразвукового дилатометра [11].

На рис. 2 представлена зависимость скорости ультразвука  $C$  от давления по изотермам 314, 348, 393 К для образцов второй серии. Отметим, что ход кривых  $C=f(p)$  для образцов первой серии качественно совпадает с таковым для образцов второй серии. Переход I – II по изотерме 314 К сопровождается скачком скорости УЗ и объема образца (объем уменьшается). При переходе образца в область III по изотермам 314, 348, 393 К скорость звука проходит через минимум, объем образца резко падает, растет поглощение. Минимум скорости УЗ более глубокий при переходе I' – III, чем при II – III, а при 293 К уже не наблюдается. Переход I – I' по изотермам 348 и 393 К сопровождается перегибом графика скорости УЗ (скорость не зависит от давления) и максимумом поглощения. Несовпадение границы подобласти I', определенной в работе [8], с данными работы [7] объясняется тем, что в работе были использованы ориентированные образцы ПТФЭ. Это повлияло на обычно наблюдавшуюся фазовую диаграмму для изотропного ПТФЭ. Отметим, что авторы работ [7, 12] не обнаружили границы I – I' при атмосферном давлении ( крайняя точка 373 К, 100 МПа; по работе [7] ).

На рис. 3 и 4 показана зависимость скорости УЗ и удельного объема ПТФЭ от температуры по изобарам 70, 310, 610 МПа. Переход II – I по изобарам 70 и 310 МПа сопровождается резким уменьшением скорости УЗ с температурой и скачком объема образца, фиксируется калориметрическими измерениями. Переход из I – I' по изобаре 310 МПа характеризуется тем, что после него скорость УЗ постоянна на широком интервале температур. На изобарах 400 и 480 МПа после перехода II–I скорость звука уже аномально растет с температурой.

Объем образца в области I' практически не зависит от температуры,

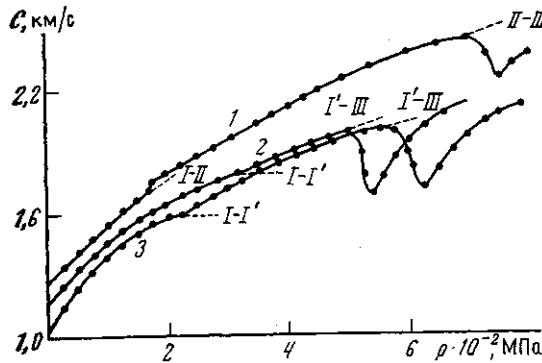


Рис. 2

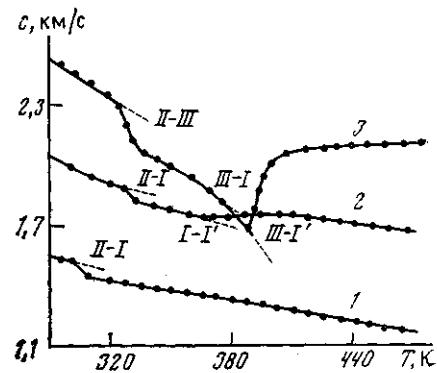


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость скорости ультразвука от давления для ПТФЭ при  $T=314$  (1),  $348$  (2) и  $393$  К (3)

Рис. 3. Зависимость скорости ультразвука от температуры для ПТФЭ при  $p=70$  (1),  $310$  (2) и  $610$  МПа (3)

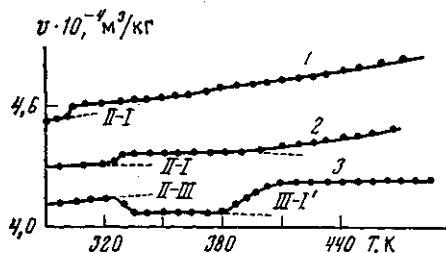


Рис. 4

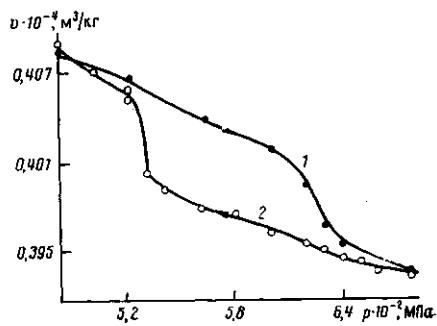


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость удельного объема ПТФЭ от температуры при  $p=70$  (1),  $310$  (2) и  $610$  МПа (3)

Рис. 5. Зависимость удельного объема ПТФЭ от давления при фазовом переходе II-III. 1 – прямой ход, 2 – обратный; 326 К; образцы первой серии с низкой степенью кристалличности

поглощение мало. В область I' попадаем и по изобаре 610 МПа, пройдя фазовые переходы первого рода II – III и III – I'. Переход II – III сопровождается резким падением скорости УЗ и объема образца, максимумом поглощения и тепловым эффектом. Область III обладает высоким коэффициентом поглощения УЗ. Переход III – I' проходит в два этапа: сначала скорость УЗ резко падает, а затем резко возрастает с температурой. Этот переход фиксируется по значительному росту объема образца, максимуму поглощения УЗ, тепловому эффекту. Переход занимает достаточно большую область температур (по изобаре) 6–8 К, в этой области возможно сосуществование кристаллов фаз I' и III. В области I' на изобаре 610 МПа скорость УЗ аномально растет с температурой, поглощение мало, объем практически не меняется на широком интервале температур (40–50 К).

Во всех трех образцах был обнаружен релаксационный низкотемпературный переход в фазе II. Он фиксируется как по изменению скорости УЗ, так и по максимуму поглощения. С ростом степени кристалличности при постоянной температуре, как показывают эксперименты, переход смещается в сторону низких давлений, что доказывает его принадлежность к аморфной области. Авторы работы [10] считают его стеклованием.

По результатам измерений были построены фазовые диаграммы для образцов первой и второй серий. Оказалось, что они значительно разли-

чаются. Координаты тройной точки для образцов второй серии (348 К, 500 МПа) совпадают с данными работ [4–7], а координаты тройной точки первой серии (337 К, 470 МПа) значительно отличаются от известных данных. Только в работе [3] координаты тройной точки были не 348 К и 500 МПа, а 341,5 К и 490 МПа. Таким образом, координаты тройной точки не зависят от степени кристалличности в пределах одной серии (фазовые диаграммы образцов с различными плотностями совпадают), но могут значительно изменяться в различных сериях. Видимо, существенную роль играет способ получения образцов, так как отжиг и закалка фазовую диаграмму ПТФЭ не изменили.

Новым экспериментальным фактом при изучении фазового перехода II – III оказалась зависимость координат перехода от способа его прохождения. На рис. 5 представлена зависимость удельного объема  $v$  образца от давления при прямом и обратном ходе. Резкое изменение объема соответствует переходу II – III при больших и III – II при малых давлениях. Действительно, при постоянной температуре, давление, при котором происходит переход, различается на 90 МПа (326 К; область II ↔ III), и этот интервал растет с понижением температуры (рис. 1). Качественно так же ведет себя и скорость УЗ-колебаний от давления. Но гистерезисные явления при переходе I' – III (прямой ход) и III – I' (обратный ход) оказались незначительными (несовпадение давлений на 10–15 МПа).

Переход II – III и III – II был осуществлен при различных скоростях нагружения, однако задержка по времени прохождения перехода не превышала 30 мин (это – время установления теплового равновесия). Кроме того, образец выдерживали в области II ↔ III после прохождения перехода II – III в течение 24 ч (изменения параметров при этом обнаружено не было). Таким образом, если здесь и имеют место релаксационные явления в смысле запаздывания обратного хода по времени, то с очень большими временами релаксации.

Анализ изложенных выше особенностей переходов III – I' и II – III приводит к выводу о том, что объяснить эти особенности в рамках только фазовых превращений в кристаллитах вряд ли возможно. Необходимо учитывать взаимное влияние кристаллических и аморфных областей при фазовых переходах. Действительно, если следовать работе [10] и считать низкотемпературный релаксационный переход (293 К, 320 МПа; ПТФЭ низкой степени кристалличности, образцы первой серии) стеклованием аморфных областей, после фазового перехода II – III объем кристаллических областей значительно уменьшится ( $>1\%$ ; это зависит от степени кристалличности), тогда аморфные области, граничащие с сжавшимися кристаллическими областями, должны оказаться в напряженном состоянии. Поскольку эти аморфные области застеклованы, времена релаксаций в них должны быть очень большими, поэтому кристаллические области оказываются замороженными, т. е. локальные давления и температуры мало зависят от внешней температуры и давления. Чтобы осуществить обратный фазовый переход, нужно увеличить подвижность в аморфной фазе. Только после этого внешнее давление и температура окажутся равными давлению и температуре фазового перехода на границе аморфная область – кристаллит. Ясно, что увеличение подвижности аморфной фазы можно осуществить только при более низких давлениях или при более высоких температурах. Если это так, получаем фазовую диаграмму, зависящую от того, каким образом совершен фазовый переход.

Природа перехода III – I', в котором практически не наблюдается гистерезисных явлений, была бы более понятной, если бы в момент перехода аморфные области оказались расстеклованными. Косвенным подтверждением этого является значительное поглощение акустических волн в фазе III, а также то, что переход III – I' имеет более сложную природу, чем просто фазовый переход первого рода [4, 8].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Clark E. S., Muss L. T. // Krist. Z. 1962. P. 117, 119.
2. Bridgman P. W. // Proc. Amer. Acad. Arts and Sci. 1948. V. 76. № 3. P. 71.
3. Weir C. E. // J. Res. Nat. Bur. Standards. 1953. V. 50. № 2. P. 95.
4. Hirakawa S., Takemura T. // J. Appl. Phys. Japan. 1969. V. 8. № 6. P. 635.
5. Nakafuku C., Taki S., Takemura T. // Polymer. 1973. V. 14. P. 559.
6. Matsushige K., Hirokawa S., Takemura T. // Mem. Fac. Engng, Kyushu Univ. 1972. V. 32. № 2. P. 77.
7. Matsushige K., Enoshita R., Ide T., Yamauchi N., Takemura T. // J. Appl. Phys. Japan. 1977. V. 16. № 4. P. 681.
8. Сысоев И. В., Ханарин В. С. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 8. № 3. С. 735.
9. Hirakawa S., Takemura T. // J. Appl. Phys. Japan. 1968. V. 7. № 8. P. 814.
10. Сысоев И. В., Ханарин В. С. // Ультразвук и термодинамические свойства вещества. Курск, 1983. С. 62.
11. Ханарин В. С., Фомин И. П., Сысоев И. В. // Ультразвук. Вильнюс, 1982. № 14. С. 102.
12. Ширина И. Г., Зубов Ю. А., Костромина С. В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 27. № 6. С. 1304.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
10.IX.1987

## PHASE TRANSITIONS IN POLYTETRAFLUOROETHYLENE UNDER HIGH PRESSURE

Gol'dman A. Ya., Khanarin V. S., Sysoev I. V.

### Summary

Phase transitions in PTFE of various density and crystallinity under pressure up to 800 MPa have been studied by various methods. The observed transitions are interpreted and compared with literature data.