

УДК: 548.75+539.23+578.742+548.0:535  
DOI: 10.26456/vtchem2024.1.5

## ФИЗИКОХИМИЯ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПРИ 19 °С В ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНЕ ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

**В.А. Рыжов**

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
г. Санкт-Петербург*

Получены и проанализированы спектры кристаллической решетки политетрафторэтилена при температурах близких к твердотельному фазовому переходу (ФП) в этом частично кристаллическом полимере. Повышенная чувствительность спектральных параметров полос внешних трансляционных и вращательных мод этих спектров к кристаллическим эффектам позволила связать ФП при 292К (19<sup>0</sup>С) не только со структурной реорганизацией, но и с последующим ориентационным разупорядочением кристаллической решетки при 304К.

**Ключевые слова:** *решеточный ИК спектр ПЭТФ, твердотельный фазовый переход, корреляция между фазовым переходом и колебательной динамикой.*

Выяснение природы и эволюции релаксационных процессов является одной из важнейших задач полимерной химии. Жесткость типичных термопластов может меняться в зависимости от температуры в несколько раз между низкой температурой и температурами обычного их использования. Особенно это относится к частично кристаллическим полимерам, которые кроме аморфной фазы содержат различные типы кристаллических форм. То есть, помимо релаксационных переходов в них могут проявляться ещё и термически индуцированные фазовые переходы. Изучение структурных фазовых переходов, их связь с релаксационными процессами актуально и потому, что по сравнению с аморфными частично кристаллические полимеры с упорядоченной структурой имеют четко температуру плавления, лучшую прочность и химическую стойкость.

Для изучения механизмов ФП в кристаллизующихся полимерах используются методы нейтронной и рентгеновской дифракции, Рамановской и ЯМР спектроскопии [1, 2], а также методы сканирующей калориметрии и динамического механического анализа [3]. В них, в частности, установлено, что природа ФП связана не только с конфигурационным возбуждением. В изменение энтропии при переходе существенный вклад дает тепловое движение атомов, т. е. колебательная динамика и статические колебательные свойства также являются

индикаторами для определения фаз и ФП на молекулярном уровне. Подобная информация содержится в зависимости частоты, интенсивности и полуширины полос поглощения в ИК диапазоне от температуры или давления. Ниже показано, что полосы мод кристаллической решетки являются наиболее чувствительными к ФП.

Целью настоящей работы являлось получение по ИК спектрам информации о происхождении твердотельного ФП при 19 °С [4] в политетрафторэтилене (ПТФЭ), приходящегося на температурный диапазон полезного пластического поведения этого пластика.

### Экспериментальная часть

В качестве образцов для исследования использовался промышленный ПТФЭ марки Ф-4Д производства ОАО «Галоген». Теплоемкость ПТФЭ исследовалась на калориметре DSC-2 «Perkin-Elmer» в атмосфере азота при варьировании скоростей нагревания и охлаждения в диапазоне 5–0.3К/min. Измерения теплоемкости методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводились на образцах малого веса (~ 5 mg), что уменьшало термосопротивление образца и соответственно методическую погрешность [5].

ИК спектры в терагерцовом диапазоне регистрировались на двух спектрометрах: в диапазоне 0.24 – 1.5 THz (8 – 50 cm<sup>-1</sup>) на приборе, разработанном в Ленинградском государственном университете [6] и модернизированном в ФТИ с помощью приёмника ОАП-7 и новой системы фильтрации, а в диапазоне 50–200 cm<sup>-1</sup> на спектрометре FIS-21 Hitachi. Спектры записывались с разрешением 1–2 cm<sup>-1</sup> при отношении сигнал/шум порядка 100. Погрешность измерения частоты составляла 1–2 cm<sup>-1</sup>. Погрешность измерения коэффициента поглощения  $k(\nu) = (t)^{-1} \cdot \ln(I_0/I)$ , где  $I_0$  и  $I$  — интенсивности падающего и прошедшего через образец толщиной  $t$  излучения соответственно, составляла 5–10%. Для измерения спектров при температуре 90 К использовалась кювета-криостат с окнами из кристаллического кварца.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена экспериментальная зависимость теплоемкости ПТФЭ от температуры  $\Delta C_p(T)$ , на которой видны пики с характерной для твердотельных ФП формой —  $\Lambda$ -образной для перехода первого рода с температурой перехода при 294.4К (21 °С) при нагревании (292.3К (19 °С) при охлаждении), и  $\lambda$ -образной, характерной для перехода второго рода, с максимумом при 304.4К (31 °С).

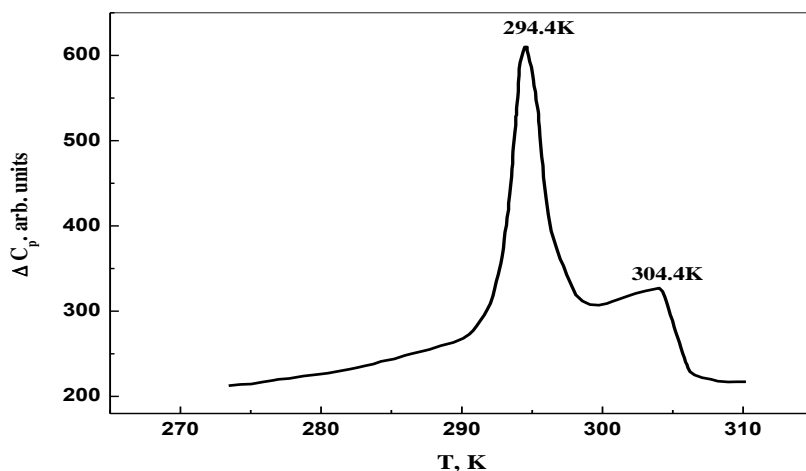


Рис. 1. Зависимость теплоемкости  $C_p$  ПТФЭ от температуры при нагревании в температурном диапазоне его твердотельных ФП

В настоящее время установлено, в частности методом рентгеновской дифракции [4, 7], что кристаллическая часть ПТФЭ при температурах ниже ФП имеет структуру с триклинной элементарной ячейкой, которая переходит при  $19^{\circ}\text{C}$  в структуру, поперечная упаковка молекул в которой близка к гексагональной. Причем изменение фазового состояния происходит не внезапно, но постепенно, и осуществляется в пределах температурного интервала  $\sim 19^{\circ}\text{C} - 21^{\circ}\text{C}$ .

Переход при  $304.4\text{K}$  ( $31^{\circ}\text{C}$ ) связан с потерей элемента симметрии молекулы кристалла ПТФЭ после изменения структуры с триклинной на гексагональную и «раскручивания» спирали молекулы ПТФЭ с повторяющимся звеном из 6 витков и 13 групп  $-\text{CF}_2-$  в повторяющееся звено их 7 витков и 15 групп  $-\text{CF}_2-$ . Выше  $304\text{K}$  в связи с увеличением амплитуды крутильно-колебательного движения происходит дальнейшее раскручивание спирали и разупорядочение кристаллической решетки.

Чтобы лучше понять и представить молекулярные механизмы и сценарии этих изменений, в данной работе использовалась ИК спектроскопия в диапазоне частот  $0.6 - 4 \text{ THz}$  ( $20 - 135 \text{ cm}^{-1}$ ), где проявляется поглощение, обусловленное внешними (трансляционными и вращательными) модами кристаллической решетки, наиболее чувствительными к ФП. ИК - спектры в области колебаний кристаллической решетки ПЭТФ при температурах 273, 292, 295 и 305K, т.е. до, во время и после ФП представлены на рис. 2. Здесь же представлен спектр ПЭТФ при 77K, в котором в работе [8] выполнено отнесение полос.

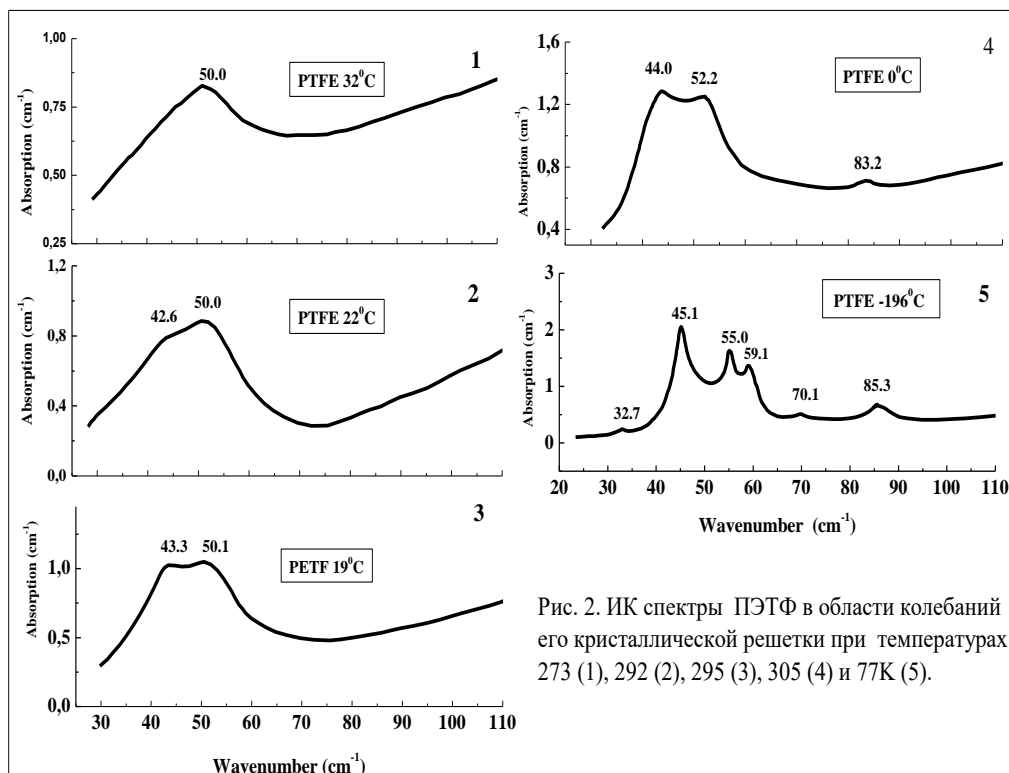


Рис. 2. ИК спектры ПЭТФ в области колебаний его кристаллической решетки при температурах 273 (1), 292 (2), 295 (3), 305 (4) и 77К (5).

Отнесение полос в решеточном спектре ПТФЭ выполненное в работах [8], а также в [9] основано на представлении, что элементарная ячейка ПТФЭ, при низких температурах принадлежащая к моноклинной кристаллической системе с пространственной группой  $P2_1$ , содержит 2 молекулярных сегмента. Для этой пространственной группы полное представление дает 5 активных в ИК решеточных мод:  $\Gamma = A_1 + 2A_2 + E_1 + E_2$ , где моды  $A_1$  и  $A_2$  соответствуют трансляционным модам  $T_z(A_1)$ ,  $T_z(A_2)$  и  $T_{xy}(E_1)$ , а моды  $E_1$  и  $E_2$  вращательным (либрационным) модам  $L_z(A_2)$  и  $L_{xy}(E_2)$ . В спектре ПТФЭ при 77К к трансляционным модам относятся полосы при 32.7, 45.1 и 70.5  $\text{cm}^{-1}$ , соответственно, а к вращательным полоса при 85.3  $\text{cm}^{-1}$  и дублетная полоса при  $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ , соответственно.

Из представленных на рис. 2 спектров видно, что начиная с 77К вплоть до ФП, основные изменения в спектрах касаются уширения и смещения полос, вызванных повышением с температурой амплитуды колебаний кристаллической решетки, ростом их ангармонизма и расфазировки. Температурное увеличение полуширин полос поглощения сглаживает спектры и при температурах близких к ФП они представлены только самыми интенсивными модами: трансляционной  $T_z(A_2)$  и двумя либрационными  $L_z(A_2)$  и  $L_{xy}(E_2)$ . Либрационные моды при температуре ФП при 19°C резко (скачкообразно) изменяют свои спектральные параметры: полуширина и красное смещение моды  $L_{xy}(E_2)$  достигает

значения сравнимого с её суммарным постепенным температурным смещением в интервале от  $-196^{\circ}\text{C}$  до  $0^{\circ}\text{C}$ , тогда как мода  $L_z(A_2)$  перестает проявляться отдельной полосой.

Мода  $L_z(A_2)$  – крутильные колебания звена спиральной цепи из  $\text{CF}_2$  групп относительно кристаллографической оси, по-видимому, и представляет то неустойчивое колебание, амплитуда которого при температуре  $19^{\circ}\text{C}$  достигает критической величины (по критерию Линдемана), инициируя твердотельный ФП от триклинной структуры к гексагональной в ПТФЭ. Повторяющееся звено полимерной цепи, состоящее из 13  $\text{CF}_2$  групп в 6 витках спирали в триклинной кристаллической структуре после ФП увеличивается до 7 витков и 15 групп  $\text{CF}_2$ , приближаясь к размеру статистического сегмента. В перестроившейся системе либрационную степень свободы представляет мода  $L_{xy}(E_2)$  либрации участка цепи вокруг наклоненной к прежней кристаллографической оси.

Структурная реорганизация триклинной элементарной ячейки кристаллической части ПЭТФ в гексагональную обеспечивает менее плотную упаковку молекул и их дальнейшее «раскручивание» за счет термически активированных либрационных движений звеньев цепи. При вовлечении в это движение 18  $\text{CF}_2$  групп (статсегмент ПЭТФ) спираль получает возможность изменять свою конформацию, а статистический сегмент приобретает статус кинетической единицы в релаксационной динамике [10]. Этот переход при 304К, в отличие от перехода при 292К, является фазовым переходом II рода [3], его также называют переходом типа «ориентационного плавления» поскольку он предшествует ориентационному разупорядочению кристаллической решетки.

Спектр ПЭТФ при 305К (рис.3 (график 1)) представлен лишь одной аномально широкой полосой поглощения с максимумом при  $\sim 50 \text{ см}^{-1}$ . Свидетельствуя о полной, в том числе трансляционной (отсутствие моды  $T_z(A_2)$ ), разупорядоченности кристаллической структуры полимера при этой температуре.

### **Заключение**

Представленные здесь данные по ИК спектроскопии в области проявления колебаний кристаллической решетки частично кристаллического ПТФЭ позволяют сделать следующие общие выводы. Во-первых, относительно корреляции между механизмами ФП и колебательными свойствами внешних мод кристаллической решетки, и во-вторых о взаимосвязи между фазовыми и релаксационными переходами, заключающейся в том, что первые зачастую предшествуют и являются ответственными за проявление вторых.

Проведенное исследование иллюстрирует эту взаимосвязь, используя температурную зависимости спектральных параметров полос

внешних колебательных мод кристаллической решетки, которые особенно чувствительны к кристаллическим эффектам.

Коррелированность между фазовыми и релаксационными переходами, хорошо прослеживается в случае твердотельного ФП в ПЭТФ при 19<sup>0</sup>С (292К). При ФП упорядоченная триклинная структура элементарной ячейки кристаллической части ПЭТФ изменяется на гексагональную, обеспечивающую менее плотную упаковку молекул и их «раскручивание» за счет термически активированных либрационных движений звеньев цепи. Когда в это движение вовлекается участок цепи длиной в статсегмент, спиральная молекула ПЭТФ получает способность изменять свою конформацию, отвечающую включению локальной сегментальной подвижности.

Проведенные исследования показывают, что ИК спектры в области проявления колебаний кристаллических решеток частично кристаллических полимеров несут полезную информацию о природе фазовых и релаксационных переходов и их взаимосвязи на молекулярном уровне.

*В заключение автор выражает благодарность В.М. Егорову за любезно предоставленные данные по дифференциальной сканирующей калориметрии ПЭТФ.*

#### **Список литературы**

1. Ratri P. J., Tashiro K. // *Polymer Journal*. 2013. V. 45, №1, P.1107–1114.
2. Берри Р.С., Смирнов Б.М. // *УФН* 2005. Т. 175, №4, С. 368-411.
3. Егоров В.М., Якушев П.Н. // *ФТТ* 2018. Т. 60, № 9, С. 1824-1828.
4. Вундерлих Б. *Физика макромолекул*. Мир, М. 1984. Т. 3. 479 с.
5. Егоров В.М., Якушев П.Н. // *ФТТ* 2017. Т. 59, № 12, С. 2468-2472.
6. Рыжов В. А., Тонков М. В. // *В сб.: Молекулярная спектроскопия / Под ред. Буланина, М.О. Изд-во ЛГУ, Л. 1973. С. 103-119.*
7. *Polymer Handbook / Eds. Brandrup J., Immergut E. Willey, N. Y. 1975. 452 p.*
8. Jonson K.W., Rabolt J.F. // *J. Chem. Phys.* 1973. V. 58. P. 4536-4538.
9. Chantry G.W., Fleming J., Nicol E. A., Willis H.A., Cudby M.E.A. and Boerio F.J. // *Polymer*, 1974, V. 15. P. 69-73.
10. Bershtein V.A., Egorov V.M. *Differential Scanning Calorimetry of Polymers: Physics, Chemistry, Analysis, Technology*. Ellis Horwood, N. Y. 1994. 253 p.

*Об авторах:*

РЫЖОВ Валерий Александрович – кандидат физико-математических наук,

**PHYSICOCHEMISTRY OF PHASE TRANSITION AT 19 °C  
IN POLYTETRAFLUOROETHYLENE BY IR SPECTROSCOPY DATA**

**V.A. Ryzhov**

Ioffe Physicotechnical Institute, RAS, St. Petersburg

Spectra of the crystal lattice of polytetrafluoroethylene were obtained and analyzed at temperatures close to the solid-state phase transition in this partially crystalline polymer. The increased sensitivity of the spectral parameters of the bands of the external translational and rotational modes of these spectra to crystalline effects made it possible to associate the phase transition at 292K (19°C) not only with structural reorganization, but also with the orientational disorder of the crystal lattice at 304K.

**Keywords:** *IR spectra of the crystal lattice of PTFE, solid state phase transition, correlation between phase transition and vibrational dynamics.*

Дата поступления в редакцию: 03.12.2023.

Дата принятия в печать: 27.12.2023.