

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1974

Том (A) XVI

№ 7

УДК 541.64 : 639.3

ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ  
В ОБЛАСТИ ГЕЛИЕВЫХ ТЕМПЕРАТУР

*B. E. Сорокин, И. И. Перепечко*

Проведено изучение вязкоупругих свойств ряда фторсодержащих полимеров в интервале температур 4,2–240° К в мегагерцовом диапазоне частот. Исследовано влияние химического строения и структуры на вязкоупругие свойства фторсодержащих полимеров при низких температурах.

Параметры, характеризующие вязкоупругое поведение фторсодержащих полимеров, изучались ранее на частотах  $\sim 1 \text{ Гц}$  [1]. Мак-Крум, изучая с помощью крутильного маятника поведение политетрафторэтилена (ПТФЭ) в интервале температур 4,2–600° К, не обнаружил никаких релаксационных максимумов потерь на зависимости  $Q^{-1}=f(T)$  вблизи 4,2° К. Однако на температурной зависимости модуля сдвига наблюдалось монотонное возрастание этого параметра вплоть до 4,2° К. Такое возрастание динамического модуля сдвига в известной степени может быть вызвано подвижностью каких-то малых кинетических элементов, которые при таких низких частотах ( $\sim 1 \text{ Гц}$ ) вносят вклад в механическое поведение ПТФЭ при гелиевых температурах. С этой точки зрения большой интерес представляет изучение релаксационных свойств полимеров на высоких частотах, превышающих исследованные на несколько порядков.

Цель работы – изучение вязкоупрого поведения фторсодержащих полимеров в области гелиевых температур на высоких частотах. В работе был использован метод, основанный на исследовании скорости распространения продольных ультразвуковых волн в полимерах в мегагерцовом диапазоне частот (1 и 5 Мгц).

Экспериментальная часть

Измерение скорости звука проводили импульсно-фазовым компенсационным методом. Погрешность измерения, оцениваемая по экспериментальному разбросу, не превышала 0,5%. Измерения проводили в интервале температур 4,2–240° К. Терморегулирование и терmostатирование образца осуществляли с помощью автоматического регулятора температуры [2] с точностью  $\pm 0,1^\circ \text{K}$ .

В качестве объектов исследования были взяты образцы ПТФЭ со степенью кристалличности 39 и 50%, политрифтоторхлорэтилена (ПТФХЭ) со степенью кристалличности 40 и 50%, сополимер тетрафторэтилена и этилена (СТФЭ) и сополимер тетрафторэтилена и винилиденфторида (СТВФ).

Результаты и их обсуждение

Анализируя температурные зависимости скорости продольных волн с указанных полимерах на частотах 1 и 5 Мгц (рис. 1), можно проследить влияние химического строения на вязкоупругое поведение фторсодержащих полимеров в области гелиевых температур.

Для ПТФЭ (кривые 7, 8), характеризующегося симметричным потенциальным барьером, препятствующим движению малых элементов цепи

вблизи гелиевых температур, была обнаружена область, в которой скорость ультразвука не зависит от температуры. Температура  $T_n$ , ниже которой скорость звука постоянна, составляет для ПТФЭ на частоте 5 Мгц 80° К.

Наличие плато на температурной зависимости скорости звука при таких низких температурах наводит на мысль о том, что в этой области ПТФЭ находится в весьма специфичном состоянии, при котором «выморожены» все релаксационные процессы, вносящие существенный вклад

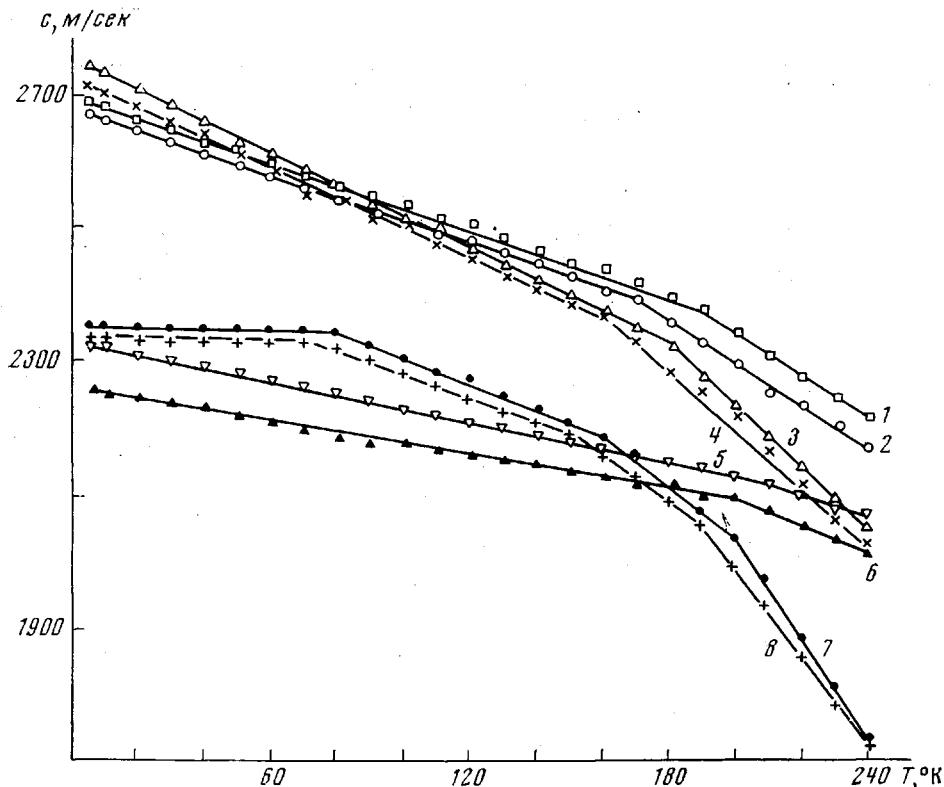


Рис. 1. Температурная зависимость скорости продольных волн для СТВФ (1, 2), СТФЭ (3, 4), ПТФХЭ (5, 6) и ПТФЭ (7, 8) на частотах 1 (2, 4, 6, 8) и 5 Мгц (1, 3, 5, 7)

в вязкоупругое поведение (выполнимость условия  $\omega\tau \rightarrow \infty$ , где  $\omega$  — частота,  $\tau$  — время релаксации). Заметим, что ранее при измерениях в ПТФЭ на частоте  $\sim 1$  гц [1] модуль упругости, а следовательно, и скорость звука возрастили вплоть до 4,2° К. Видимо, это связано с тем, что на более низких частотах не выполняется соотношение  $\omega\tau \rightarrow \infty$  (или, по крайней мере,  $\omega\tau \gg 1$ ).

Мы заметили, что при повышении частоты  $T_n$  смещается в сторону более высоких температур. Так, в ПТФЭ на частоте 5 и 1 Мгц  $T_n = 80$  и 70° К соответственно.

В отличие от ПТФЭ скорость звука в ПТФХЭ, СТФЭ, СТВФ линейно растет вплоть до 4,2° К. Подобное возрастание скорости звука можно понять, если учесть следующие факторы.

Известно [3], что чередование разных атомов в качестве боковых привесков полимерной цепи, как это имеет место в ПТФХЭ, СТФЭ, СТВФ, ведет, как правило, к возникновению асимметричного барьера, препятствующего переходу элементов цепи в новое состояние равновесия. Асимметричность барьера характеризуется наличием двух (для случая линейных неразветвленных полимеров) минимумов энергии, причем величины по-

тенциальной энергии в одном минимуме  $U_1$  больше величины энергии  $U_2$  в другом. Повороты звеньев и переход их от расположения, соответствующего одному минимуму энергии, к расположению, соответствующему другому минимуму энергии, могут происходить только при наличии определенного запаса энергии. Однако если макромолекула не обладает необходимой энергией (как это имеет место, по всей видимости, при гелиевых температурах), то поворотов звеньев не происходит, а наблюдается своеобразное тепловое движение отдельных асимметричных атомов, проявляющееся в их крутых или каких-либо иных, например маятниковых, колебаниях [4] относительно положения с минимальной энергией (в данном случае  $U_2$ ). Эти колебания, вероятно, и обусловливают монотонное возрастание скорости звука вблизи гелиевых температур, которое наблюдалось в указанных выше полимерах.

Известно [5, 6], что по температурной зависимости скорости звука можно судить о молекулярной подвижности в полимере и об изменении характера этой подвижности с изменением температуры [6, 7]. Было показано, что скорость звука линейно зависит от температуры, а при изменении вида молекулярной подвижности меняется температурный коэффициент скорости звука. Таким образом, по изложму на температурной зависимости скорости звука можно судить о «размораживании» того или иного типа молекулярной подвижности и о появлении релаксационного процесса, обусловленного этой подвижностью. Так как измерения проводили на двух частотах, то это позволило по смещению температурных переходов определить энергию активации соответствующих релаксационных процессов по формуле

$$U = \frac{RT_2 T_1 \ln \frac{\omega_1}{\omega_2}}{T_1 - T_2},$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $\omega_1$  и  $\omega_2$  — частоты ультразвука;  $T_1$  — соответствующие температуры переходов.

При исследовании температурной зависимости скорости звука в ПТФЭ нами были обнаружены три температурных перехода, расположенных около 80, 160 и 200° К при измерениях на продольных волнах с частотой 5 Мгц (рис. 1, кривая 7). Энергии активации этих переходов, определенные по приведенной выше формуле, соответственно равны 1,8; 7,7 и 12 ккал/моль. Наибольший по абсолютной величине температурный коэффициент скорости звука  $|\Delta c/\Delta T|=8,1$  м/сек·град наблюдался при температуре выше 200° К. Этому переходу соответствует и наибольшая величина энергии активации. Естественно предположить, что температура 200° К соответствует температуре стеклования  $T_c$  ПТФЭ на частоте 5 Мгц.

Мак-Крум [1], который наиболее детально исследовал ПТФЭ в интервале температур 4,2–600° К, обнаружил в низкотемпературной области на частоте 1 Гц лишь один температурный переход ( $\gamma$ -релаксация), связанный с движением нескольких групп  $\text{CF}_2$ . Не исключено, что переход при 160° К, обнаруженный нами в ПТФЭ, связан с  $\gamma$ -релаксацией этого полимера. По предположению Мак-Крума, аморфная прослойка ПТФЭ может находиться в трех состояниях. Из состояния, близкого к состоянию жидкости, которое наблюдается в интервале 600–400° К, аморфная прослойка ПТФЭ ниже 400° К переходит, по мнению Мак-Крума, в аморфное твердое тело. Ниже температуры  $\gamma$ -релаксации аморфные области переходят в третье состояние, которое стабилизируется к 4,2° К. Можно предполагать, что это третье стабильное состояние аморфных областей при быстрых ультразвуковых воздействиях проявляется при более высоких температурах, нежели те, о которых упоминает Мак-Крум. Возможно, что  $T_a=80$ ° К для ПТФЭ на частоте 5 Мгц и соответствует переходу в это состояние.

Данные по исследованию влияния кристалличности на распространение ультразвуковых волн в образцах ПТФЭ с кристалличностью 39 и 50% (рис. 2) практически совпадают в пределах погрешности эксперимента. Можно сделать предположение, что независимость скорости звука от кристалличности вызвана тем, что энергия межмолекулярного взаимодействия в аморфной и кристаллической областях в низкотемпературной области, по всей видимости,— величины одного порядка, что и приводит к указанной нечувствительности скорости звука к изменению кристалличности.

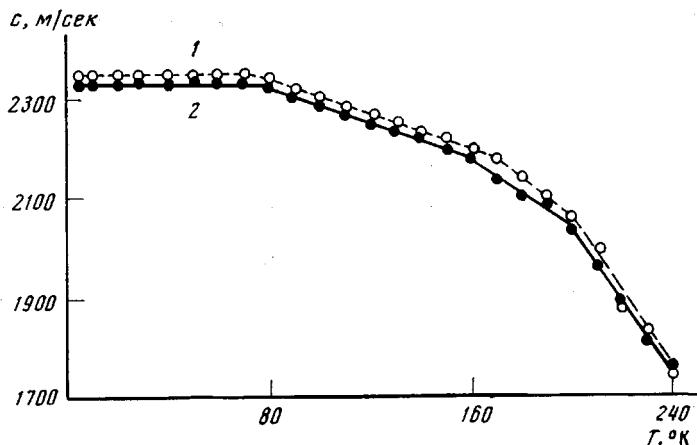


Рис. 2. Скорость продольных волн в ПТФЭ со степенью кристалличности 50 (1) и 39% (2) на частоте 5 Мгц

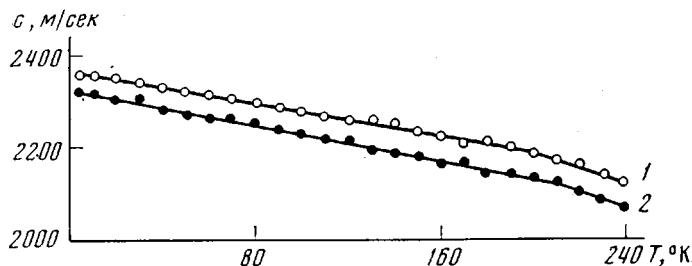


Рис. 3. Скорость продольных волн в ПТФХЭ со степенью кристалличности 40 (1) и 50% (2) на частоте 5 Мгц

В отличие от ПТФЭ в ПТФХЭ было обнаружено «аномальное» влияние кристалличности на скорость звука в исследуемом интервале температур: в закаленном образце, имеющем кристалличность 40% (рис. 3, кривая 1), скорость звука выше, чем в исходном образце с кристалличностью 50% (кривая 2).

«Аномальную» зависимость скорости звука от степени кристалличности ПТФХЭ можно трактовать следующим образом. Предположим, что она является результатом конкуренции двух явлений. С одной стороны, при увеличении степени кристалличности возрастает общая доля кристаллических областей в полимере и происходит некоторое упорядочение в расположении цепей внутри кристаллитов. Этот процесс должен приводить к увеличению скорости звука. С другой стороны, при увеличении степени кристалличности уменьшается плотность аморфной части, а также эффективность межмолекулярного взаимодействия в ней, что должно приводить к уменьшению скорости звука. Особенно сильно это будет проявляться тогда, когда эффективность межмолекулярного взаимодействия в

аморфной части достаточно высока, т. е. в области очень низких температур. Следует заметить, что указанное явление было обнаружено ранее в полиэтилене (ПЭ) [8]. В отличие от ПЭ, у которого точка «инверсии» расположена в низкотемпературной области, у ПТФХЭ она смещена в сторону более высоких температур и расположена выше 240° К, что, по всей видимости, вызвано уменьшением гибкости полимерной цепи при переходе от ПЭ к ПТФХЭ. Макроскопическим проявлением этого эффекта является то, что температура стеклования ПТФХЭ, по дилатометрическим измерениям, составляет 325° К [9]. Так как область «инверсии», в которой изменяется характер зависимости скорости звука от кристалличности, обычно расположена вблизи  $T_c$ , то не удивительно, что «аномальную» зависимость скорости звука от кристалличности в ПТФХЭ мы наблюдали во всем интервале температур.

На температурной зависимости скорости звука в ПТФХЭ нами обнаружен один температурный переход с энергией активации 13,5 ккал/моль при 210° К на частоте 5 Мгц в случае продольных волн (рис. 1, кривая 5). Скотт [10], исследуя механические потери в ПТФХЭ, обнаружил существование  $\gamma$ -максимума при 240° К с энергией активации 17 ккал/моль. Так как релаксационные процессы, определяемые по различным вязкоупругим параметрам, не совпадают [11], а температуры переходов, обнаруживаемые на температурной зависимости скорости звука, обычно оказываются ниже на несколько десятков градусов, найденных из зависимости  $\text{tg } \delta = f(T)$ , то не исключено, что обнаруженный нами переход при 210° К в ПТФХЭ соответствует процессу  $\gamma$ -релаксации. Интересно, что замена атома фтора на атом хлора при переходе от ПТФЭ к ПТФХЭ смещает температуру  $\gamma$ -перехода на 50° К в сторону более высоких температур.

Температурные переходы, которые были найдены в СТФЭ при 180° К с энергией активации 9,2 ккал/моль (рис. 1, кривая 3) и СТВФ при 190° К с энергией активации ~11 ккал/моль (рис. 1, кривая 1), обусловлены, вероятно, также процессом  $\gamma$ -релаксации, т. е. движением коротких элементов полимерной цепи, включающей несколько групп  $\text{CF}_2$ .

Научно-исследовательский  
институт пластических масс

Поступила в редакцию  
22 XII 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. N. G. McCrum, J. Polymer Sci., 34, 355, 1959.
2. Я. Г. Пономарев, Приборы и техника эксперимента, 1966, № 6, 218.
3. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
4. А. А. Газер, Физико-химия полимеров, «Химия», 1963.
5. И. И. Перепечко, Л. А. Бодрова, Высокомолек. соед., Б9, 116, 1967.
6. И. И. Перепечко, Л. И. Трепелкова, Л. А. Бодрова, Л. О. Бунина, Высокомолек. соед., Б10, 507, 1968.
7. И. И. Перепечко, Л. А. Бодрова, Сб. Применение ультраакустики к исследованию вещества, вып. 22, МОПИ, 1967, стр. 62.
8. И. И. Перепечко, Л. А. Квачева, Высокомолек. соед., Б12, 484, 1970.
9. Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. Бойера, «Мир», 1968.
10. A. H. Scott, D. J. Scheiber, A. J. Curtis, J. J. Souritzen, J. D. Hoffman, J. Res. Nat. Bur. Standards, A66, 269, 1962.
11. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.