

3. *Paralinkar K. M.* // *J. Polymer Sci. Polymer Letters*. 1986. V. 24. № 2. P. 419.
 4. *Лаврентьев В. В.* А. с. 1013836 СССР // Б. И. 1983. № 45.
 5. *Мухаммадзева А. М., Нарзуллаев Б. Н., Рахматов А. Ш., Ястребинский А. А.* //
 Изв. АН ТаджССР. Отд-ние физ.-мат., хим. и геол. наук. 1970. № 4 (38). С. 24.

Таджикский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
03.02.89

Душанбинский государственный педагогический
институт им. Т. Г. Шевченко

УДК 541.64:536.7:539.199

© 1989 А. В. Семаков, Е. К. Борисенкова, Б. С. Ходырев, Д. Р. Тур,
В. Г. Куличихин

ВЛИЯНИЕ ПРЕДЫСТОРИИ НА ФАЗОВЫЕ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОЛИ-бис-ТРИФТОРЭТОКСИФОСФАЗЕНЕ

Исследованы вязкоупругие свойства образцов поли-бис-трифторэтоксифосфазена с различной предысторией получения. Показано, что возникающие различия в структуре отражаются на сдвиге температур стеклования, точек вторичного (низкотемпературного) релаксационного перехода и на температурах плавления кристаллических фаз.

Поли-бис-трифторэтоксифосфазен (**ПФ**) имеет чрезвычайно лабильную структуру, подвергающуюся трансформациям на молекулярном и надмолекулярном уровнях. Так, для этого полимера обнаружены следующие переходы по шкале температур: стеклование ~ 213 К, переход из кристаллического в мезофазное состояние T_1 , 343–363 К, плавление мезофазы ~ 523 К [1, 2]. Кроме того, буквально в последнее время для ПФ был зарегистрирован еще один переход при ~ 453 К из одного типа мезофазы в другую [3].

О лабильности структуры ПФ свидетельствует и тот факт, что предыстория получения и термической обработки приводит не только к изменению степени кристалличности полимеров, но и типа структурной решетки. Так, полимер, выделенный из реакционного раствора, имеет неравновесную α -орторомбическую структуру и степень кристалличности, не превышающую 30–40 %. Образец ПФ, прогретый хотя бы один раз выше температуры T_1 , при охлаждении кристаллизуется с образованием γ -орторомбической структуры, причем степень кристалличности такого образца будет зависеть от глубины прогревания и существенно превышать соответствующую величину для исходного образца [4, 5]. Ожидая, что столь сильное изменение структуры ПФ скажется и на механических свойствах полимера, в настоящей работе в широком интервале температур 83–453 К исследовали вязкоупругие свойства двух образцов ПФ. ПФ-1, отлит из раствора в виде пленки, толщиной $3,7 \cdot 10^{-4}$ м. ПФ-2 получен экструзией образца ПФ-1 при $T=498$ К (диаметр экструдата $1,5 \cdot 10^{-3}$ м). ПФ-1 был синтезирован по методу, описанному в работе [6], имел $M=2,3 \cdot 10^7$ и узкое ММР ($\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,3$).

Экспериментальная установка для исследования твердых образцов полимеров представляла собой обратный крутильный маятник, работающий в режиме автогенератора с постоянной малой амплитудой деформации [7]. Модернизация способа крепления образцов позволяла осуществлять относительную деформацию растяжения – сжатия на уровне 10^{-3} – 10^{-4} . Скорость подъема температуры образца $\sim 1,5$ град/мин.

На рис. 1 представлены температурные зависимости модуля потерь E'' для ПФ-2, а также тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ для ПФ-1 и ПФ-2. Проанализируем эти зависимости начиная с области низких тем-

ператур. Первая релаксационная область локализована при температурах 83–133 К, причем она более интенсивно проявляется для ПФ-1. По-видимому, в этом диапазоне температур размогающаяся релаксационная подвижность фрагментов цепи, возможно, трифтортоксигрупп в аморфной части ПФ. Ранее [8] было получено экспериментальное свидетельство существования низкотемпературной релаксационной области в ПФ-1 при 153 К. В настоящей работе наличие низкотемпературного перехода получило еще одно экспериментальное подтверждение. Сохранение фрагментарной подвижности макромолекул ПФ при столь низких температурах позволяет ожидать от изделий из него сохранения монолитности в этих условиях.

Основной релаксационный переход (стеклование) происходит в области температур 189–272 К. Оценка температуры стеклования T_c по перегибу зависимостей $E''-T$, максимумам функций $E''-T$ и $\text{tg } \delta-T$ позволяет считать, что T_c для ПФ-1 равна 234 К, что хорошо совпадает с приводимыми в литературе данными. Что же касается образца ПФ-2, то для него при сохранении небольшой дисперсии модулей в этой области температур (показано стрелкой) наблюдается сдвиг релаксационного перехода до температуры ~ 266 К. Такое своеобразное «расщепление» процесса стеклования у высококристаллического ПФ может быть обусловлено существованием двух видов неупорядоченных образований. Если вдали от кристаллитов аморфная фаза в ПФ-2 ведет себя так же, как и в ПФ-1, то вблизи кристаллита крупномасштабная подвижность цепей снижена, вследствие чего и повышается температура основного релаксационного перехода от 234 до 266 К. При обсуждении данного вопроса не следует забывать и о существенном различии морфологии ПФ-1 и ПФ-2. Пленка ПФ-1 является монолитной системой со сферолитными надмолекулярными образованиями. В то же время экструдат ПФ-2 представляет собой фибрillизованную самоармированную систему [8, 9] с весьма вероятными тонкими прослойками с промежуточным уровнем организации между высокоориентированными фибрillами.

Интересным и в какой-то степени необычным экспериментальным фактом является инверсия модуля упругости для образцов ПФ-1 и ПФ-2, наблюдавшаяся в области стеклования (рис. 2). Другими словами, ПФ-1, имеющий α -орторомбическую структуру и низкую степень кристалличности, до T_c является более жестким, чем ПФ-2 – образец с γ -орторомбической структурой и степенью кристалличности выше 80 %. Это обстоятельство позволяет говорить о том, что застеклованная аморфная фаза ПФ-1 имеет более высокую гуковскую упругость, чем охлажденная кристаллическая фаза, преобладающая в ПФ-2.

По достижении T_c ситуация меняется на обратную, т. е. при $T > T_c$ определяющий вклад в жесткость системы вносит уже степень кристалличности, более высокая у ПФ-2. В какой-то мере структуру ПФ-2 в этой области температур можно сравнивать со структурой высокоорганизованных кристаллитов со сравнительно малым числом проходных цепей, для которых аналогичная инверсия модуля отмечалась в зависимости от отжига [10].

Переходя в область высоких температур, отметим неоспоримый факт различий температур переходов T_1 , составляющих 348 К для ПФ-1 и 372 К для ПФ-2 (рис. 1 и 2). Масштаб различий в величинах T_1 близок к полученному раньше [1, 4] и подтверждает факт более равновесной и совершенной структуры γ -фазы по сравнению с α -фазой. Однако и в этой области температур существует новый момент в трактовке перехода кристалл – мезофаза. Дело в том, что для ПФ-2 наряду с основной дисперсией модулей и тангенса угла механических потерь при 372 К отмечается несимметричность анализируемых функций и при температуре 348 К (показано стрелкой). Обнаруженный факт может быть обусловлен сохранением небольшой доли α -фазы и после прогревания ПФ выше T_1 . В литературе

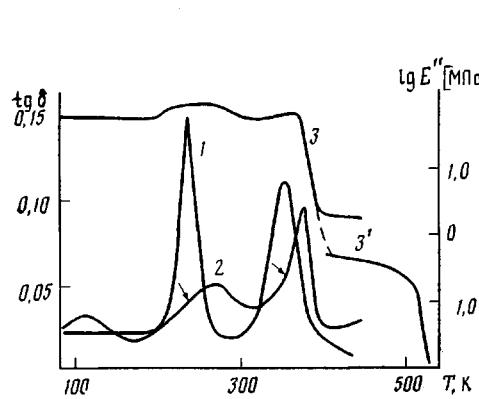


Рис. 1

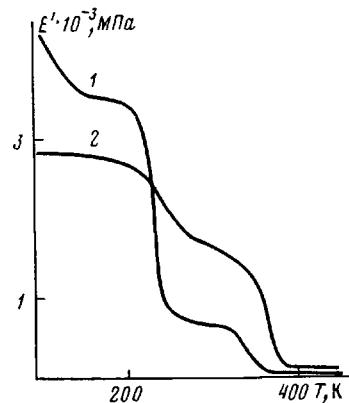


Рис. 2

Рис. 1. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ для образцов ПФ-1 (1) и ПФ-2 (2), а также E'' для ПФ-2 (3). Кривая 3' относится к данным, пересчитанным из результатов капиллярной вискозиметрии. Пояснения в тексте

Рис. 2. Температурная зависимость E' для ПФ-1 (1) и ПФ-2 (2)

нам не удалось найти указаний на существование двух типов орторомбических ячеек при $T < T_1$. Но если это так, то не исключено и наличие в мезофазе двух сортов макромолекул или их доменов (один из них, естественно, превалирует), при охлаждении которых образуется либо γ -, либо α -фаза.

При более высоких температурах образцы в виде экструдата и пленки становятся пластичными и теряют первоначальную форму, поэтому для составления общей картины переходов по механическим характеристикам зависимости $E'' - T$ были дополнены до температур 523 К данными реологических экспериментов (рис. 1, кривые 3 и 3'). Наблюдаемая при этом нестыковка кривых 3 и 3' обусловлена различием напряжений и видов деформирования, а также необходимостью не совсем корректного пересчета модулей.

Резкое падение напряжения сдвига, связанное с плавлением мезофазы, происходит при температурах выше 503 К. Для этого перехода уже не ощущается разницы предыстории получения ПФ, которая снята отжигом образцов в состоянии мезофазы.

Таким образом, вязкоупругие характеристики «чувствуют» различия в структуре ПФ, вызванные условиями получения и термообработки. Это отражается на сдвиге температур стеклования, точек вторичного (низкотемпературного) релаксационного перехода и плавления кристаллических фаз.

Авторы выражают искреннюю признательность Е. М. Антипову за участие в обсуждении этой работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Masuko T., Simeone R. L., Magill J. M., Plazek D. J.* // *Macromolecules*. 1984. V. 17. № 12. P. 2857.
2. *Kojima M.; Magill J. H.* // *Makromolek. Chem.* 1985. B. 186. № 3. S. 649.
3. *Антипов Е. М., Куличихин В. Г., Борисенкова Е. К., Баранчевева В. В., Тур Д. Р., Платэ Н. А.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1.
4. *Антипов Е. М., Куличихин В. Г., Борисенкова Е. К., Тур Д. Р., Платэ Н. А.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С.
5. *Литвинов В. М., Папков В. С., Тур Д. Р.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 289.
6. *Тур Д. Р., Коршак В. В., Виноградова С. В., Доброва Н. Б., Новикова С. П., Ильина М. Б., Сидоренко Е. С.* // *Acta Polymerica*. 1985. B. 36. № 11. P. 627.
7. *Ходырев Б. С., Семаков А. В., Труфакин В. А., Питерина О. Н. М.*, 1985. 134 с.–Деп. в ВНИТИ. 02.85. № 0033728.

8. Куличихин В. Г., Борисенкова Е. К., Тур Д. Р., Баранчева В. В., Константинов И. И., Антипов Е. М., Древаль В. Е., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1636.
9. Куличихин В. Г., Борисенкова Е. К., Антипов Е. М., Тур Д. Р., Виноградова С. В., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 7. С. 484.
10. Ходырев Б. С., Зеленев Ю. В. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Механизмы релаксационных явлений в твердых телах». Воронеж, 1981. С. 248.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
16.02.89

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Кировский государственный педагогический
институт им. В. И. Ленина

УДК 541.64:539.199

© 1989 А. В. Максимов, В. П. Кузьмин, И. И. Перепечко

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОЛИМЕРАХ

Получено соотношение, связывающее энергию активации различных релаксационных процессов с температурами начала и окончания процессов, определенными по изломам на температурной зависимости скорости звука. Предложен способ идентификации различных видов молекулярного движения по величине отношения времен релаксации в температурных точках начала и окончания соответствующих релаксационных процессов.

При исследовании релаксационных процессов в полимерах методами акустической спектроскопии, как правило, в широких пределах меняют температуру. Изменение частоты на много порядков, необходимое для выявления возможных релаксационных процессов, затруднительно и в широком интервале температур проводится редко. О появлении того или иного релаксационного процесса обычно судят по максимуму механических потерь на графике $\text{tg } \delta(T)$, по ступеньке на температурной зависимости динамического модуля упругости или по изломам на температурной зависимости скорости звука $C(T)$ [1].

Для определения энергии активации U каждого из релаксационных процессов исследования обычно проводят на нескольких частотах. Зная смещение одной из характерных точек на этих температурных зависимостях (например, смещение максимума $\text{tg } \delta$), обусловленное изменением частоты, определяют энергию активации. Иногда это оказывается затруднительным, а то и просто невозможным. Например, пик $\text{tg } \delta$ в области стеклования линейных аморфных полимеров может не промеряться полностью, тогда как значения динамического модуля и скорости звука C в этих условиях могут быть измерены с достаточной точностью. Кроме того, измерения на нескольких частотах значительно увеличивают время эксперимента.

В связи с этим представляет особый интерес возможность определять энергию активации по измерениям динамического модуля упругости или скорости звука на одной частоте. Такого рода попытка была предпринята Шатцки [2], однако удобная для расчетов формула получена не была.

В результате многочисленных экспериментальных исследований [1] было установлено, что релаксационный процесс на графике $C(T)$ проявляется в виде двух изломов (рисунок). Один из этих изломов, расположенный при более низкой температуре T_1 , обычно идентифицируется как начало релаксационного процесса. Предполагается, что выше температуры T_1