АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XX 1974 Вып. 5

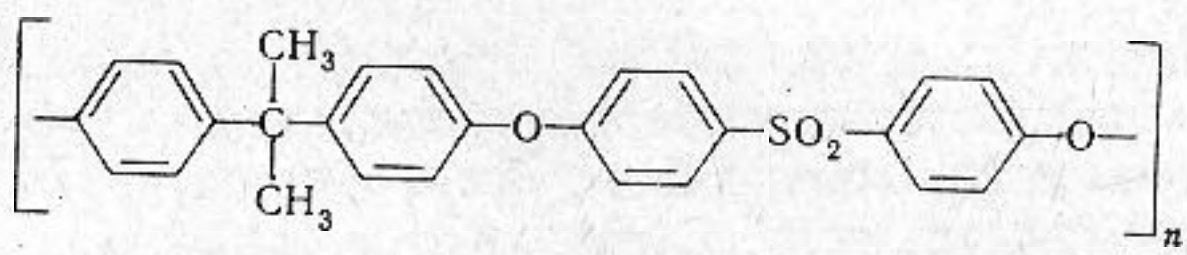
УДК 534.8.081.7

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ И РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОЛИСУЛЬФОНЕ И ПОЛИКАРБОНАТЕ МЕТОДОМ СВОБОДНЫХ КРУТИЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ

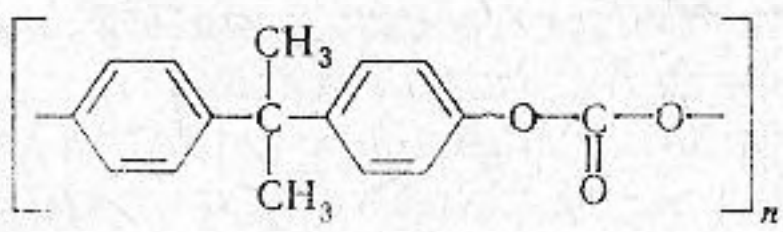
И. И. Перепечко, О. В. Старцев

Методом свободных крутильных колебаний проведено сравнительное исследование молекулярного движения и релаксационных процессов в полисульфоне и поликарбонате. Обнаружены и объяснены две релаксационные области при высоких и низких температурах. Высказано предположение о влиянии сетки зацеплений в высокоэластическом состоянии на степень упаковки полимерных цепей при понижении температуры.

Поликарбонат и полисульфон — твердые и прозрачные аморфные полимеры, обладающие сравнительно низким коэффициентом механических потерь и малым поглощением ультразвука. В связи с этим они могут оказаться весьма полезными при использовании в акустических устройствах в качестве материала звукопроводов, акустических линз и т. д. По сравнению с применяющимся для этих целей полиметилметакрилатом (оргстекло), который имеет сравнительно невысокую температуру стеклования ($T_g \approx 100°$ C), поликарбонат и полисульфон являются более теплостойкими полимерами. Их температуры стеклования находятся соответственно вблизи 150 и 180° C. Менее изученный из этих полимеров полисульфон имеет следующее химическое строение [1, 2]:



Близкий к нему по химическому строению поликарбонат



изучен в большей степени [3, 4].

Нами было предпринято сравнительное исследование молекулярной подвижности и релаксационных процессов в этих двух полимерах в интервале температур $-196 \div 250°$ C. Для исследования были взяты образцы полисульфона марки П-1700 с плотностью $\rho = 1{,}242$ *г/см*^{3} и поликарбоната марки «макролон» с плотностью $\rho = 1{,}20$ *г/см*^{3}.

Динамические вязкоупругие свойства полимеров изучались методом свободных крутильных колебаний. В данной работе нами был использован усовершенствованный обратный крутильный маятник, несколько отличающийся от обычных приборов указанного типа [5]. В практике исследова-

ний, как правило, учитывается одна из особенностей обратного маятника, состоящая в том, что в процессе измерений нагрузка от инерционной массы не передается на образец и не вызывает его растяжения. Эта особенность имеет большое значение для высокотемпературной области с пониженным (до 10^7 *дин/см*^{2}) значением модуля упругости. Однако анализ литературы показывает, что многие исследователи не учитывают другую важную особенность обратного крутильного маятника, которая связана с правильным подбором торсионного подвеса. Действительно, во многих работах отсутствуют данные, относящиеся к области вблизи температуры перехода полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние и к области плато высокоэластичности, так как из-за резкого увеличения механических потерь измерения в этой области становятся невозможными. Между тем правильный подбор торсионного подвеса позволяет резко повысить добротность комбинированной системы образец — подвес — инерционная масса и проводить измерения и в указанной области при увеличении коэффициента механических потерь на 3—4 порядка. С учетом этой особенности было установлено, что для исследуемых материалов наилучшим в случае нашего прибора оказался подвес, изготовленный из стальной проволоки диаметром 0,7 *мм*.

Для определения компонент комплексного модуля сдвига материалов $G^*=G'+iG''$ и тангенса угла их механических потерь tg δ регистрировались период колебаний T_k и декремент затухания Λ_k системы. Расчеты проводились по формулам [5]:

$$G' = \frac{4\pi^2 I\varphi}{T_k^2\left(1+\frac{\Lambda_k^2}{4\pi^2}-\frac{T_k^2}{T_0^2}\right)};$$

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\Lambda_k}{\pi}\left(1+\frac{\Lambda_k^2}{4\pi^2}-\frac{T_k^2}{T_0^2}\right),$$

где I — момент инерции подвижной системы, T_k — период колебаний системы подвес — образец, Λ_k — логарифмический декремент затухания комбинированной системы. T_0 — период колебаний маятника без образца, φ — форм-фактор, зависящий от геометрии образца. Для образца прямоугольной формы $\varphi=3l/bd^3(1-0{,}63d/b)$. В нашей работе изменение длины l от 70 до 100 *мм* и ширины b от 7,5 до 10 *мм* при толщине $d=1{,}4$ *мм* не влияло на результаты измерений.

Колебания маятника возбуждались при помощи электромагнитов, установленных на горизонтальном стержне. Подвижная часть была жестко связана с подвесом и для снятия нагрузки с образца уравновешена через блок противовесом. Отклонения маятника от положения равновесия регистрировались фотоэлектрическим способом: инерционный стержень при колебаниях перекрывал световой поток, падающий на фоторезистор, с которого снималось изменяющееся синхронно с колебаниями маятника напряжение. Это напряжение усиливалось и с выхода усилителя подавалось на низкочастотный электронный осциллограф типа С1-19Б для контроля за формой колебаний, на частотомер типа Ф 552А для определения периода колебаний T_k и на вход дискриминатора, а затем и электромеханического счетчика для автоматического подсчета числа колебаний.

Логарифмический декремент затухания Λ_k можно измерять тремя способами. Во-первых, можно записать кривую затухающих колебаний на шлейфовом осциллографе. Во-вторых, можно использовать осциллограф с «памятью» (например, С1-29), способный записывать и сохранять картину колебаний в течение нескольких часов. Этот способ применялся в том случае, когда число колебаний было невелико и значение Λ_k определялось другими способами со значительной погрешностью. В-третьих, можно автоматически регистрировать колебания. Для автоматической

регистрации в данной работе использовался амплитудный дискриминатор с двумя порогами дискриминации, к выходу которого подключался электромеханический счетчик или частотомер в режиме счета импульсов. Счетчик подсчитывал число колебаний N, амплитуды которых ниже верхнего и выше нижнего порога дискриминации. Для удобства разность уровней порогов дискриминации была подобрана так, что на счетчик поступали лишь колебания, отличающиеся по амплитуде в 10 раз. При этом значение Λ_k определялось по формуле $\Lambda_k=2{,}303/N$, где N — число пропущенных колебаний.

Система термостатирования позволяла проводить измерения в интервале температур от температуры жидкого азота до 400° С. При низкотемпературных измерениях возможны экспериментальные ошибки, связанные с конденсацией водяных паров на элементах колеблющейся системы и на образце. Для устранения такого рода ошибок рабочий объем, в котором находился маятник, откачивался форвакуумным насосом. Температура определялась термопарой с точностью 0,2°. Относительная погрешность измерения G' составляла 3—4% для области стеклообразного состояния и 10% в области перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние.

На частоту свободных затухающих колебаний существенно влияет изменение момента инерции маятника при изменении массы инерционного стержня. Так, для момента инерции $I=1{,}28\cdot10^3$ *г·см²* в интервале температур $-196\div250°$ С частота колебаний изменялась от 6,25 до 0,98 *гц*, а для $I=5{,}85\cdot10^4$ *г·см²* соответственно от 0,92 до 0,14 *гц*.

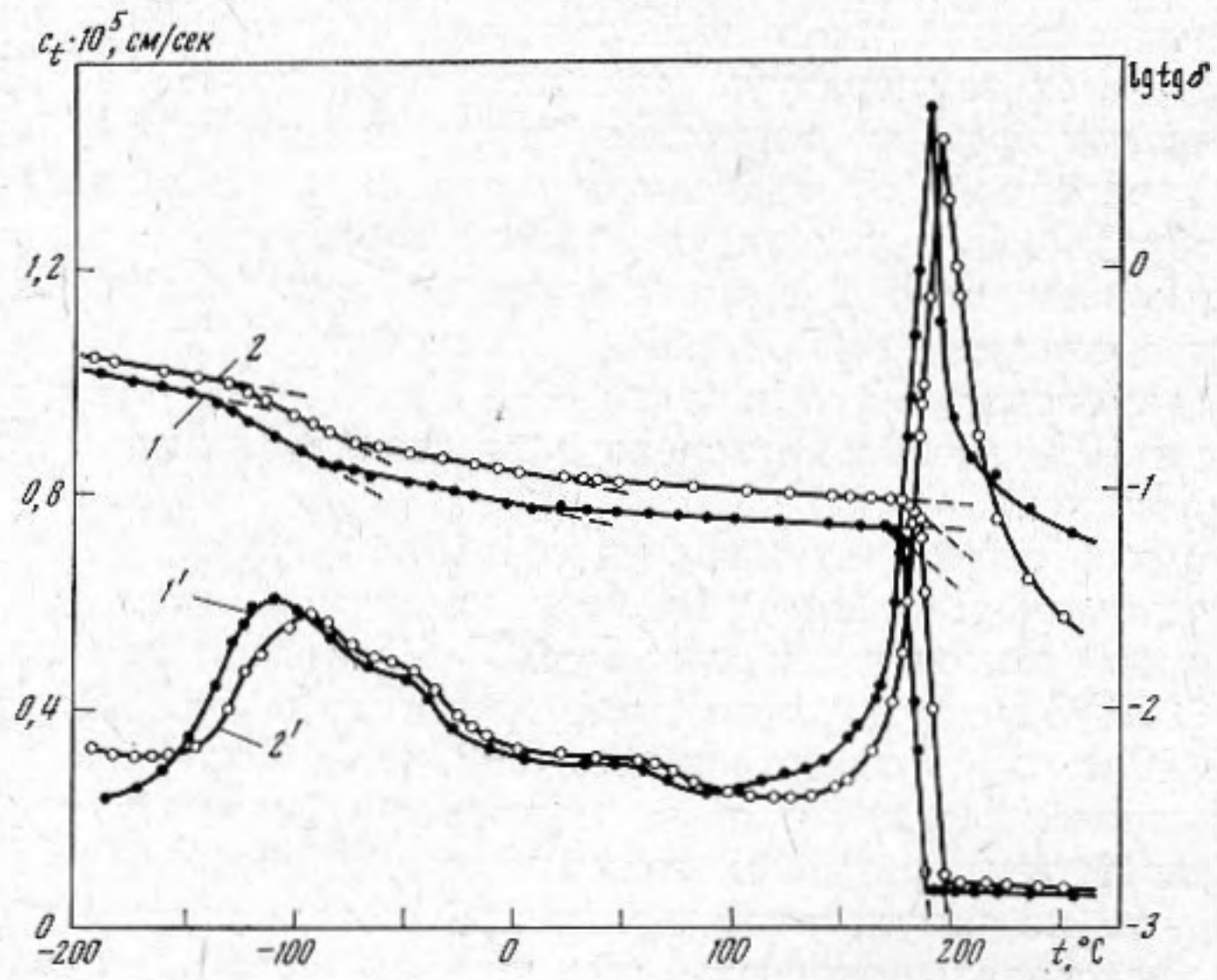
О молекулярной подвижности в полимерах обычно судят по максимумам на кривой температурной зависимости $\operatorname{tg}\delta=f(t)$. Однако нетрудно заметить, что по результатам измерений методом крутильного маятника можно рассчитать скорость поперечных волн в низкочастотном диапазоне по формуле $c_t=\sqrt{G'}/\rho$. Ввиду того, что G' являлась непосредственно измеряемой в наших экспериментах величиной, а определение плотности не представляет затруднений, для изучения молекулярного движения и релаксационных процессов в полимерах мы воспользовались температурной зависимостью скорости звука. Известно [6], что скорость звука в полимерах, как правило, линейно зависит от температуры, а ее температурный коэффициент изменяется в тех точках, где изменяется характер молекулярной подвижности. В связи с этим о молекулярной подвижности и обусловленных ею релаксационных процессах можно судить и по изменению температурного коэффициента скорости звука. Такой методический прием мы и использовали в этой работе.

На графике $c_t=f(t)$ для полисульфона (фиг. 1, кривая *1*) мы наблюдали температурные переходы при следующих температурах: $-140°$ (0,49 *гц*), $-78°$ (0,40 *гц*), 33° (0,39 *гц*), 171° (0,38 *гц*) и 179° С (0,35 *гц*). Для этого же полимера наблюдаются два ярко выраженных пика механических потерь: высокотемпературный основной максимум вблизи 200° С и низкотемпературный пик при $-102°$ С (фиг. 1, кривая *1'*). Наиболее резко скорость звука c_t и динамический модуль сдвига G' изменяются в интервале $170\div190°$ С. Увеличение частоты колебаний вследствие изменения момента инерции маятника привело к тому, что обнаруженные на кривой $c_t=f(t)$ переходы и пики $\operatorname{tg}\delta$ сместились в область более высоких температур (кривые *2* и *2'* соответственно). Это смещение дало возможность определить энергии активации переходов U по формуле:

$$U=\frac{2{,}303Rt_1t_2\operatorname{tg}f_1/f_2}{t_2-t_1} \qquad (1)$$

где t_1 и t_2 — температуры, соответствующие одному и тому же пику $\operatorname{tg}\delta$ (или излому кривой $c_t=f(t)$), при измерениях на частотах f_1 и f_2 соответственно, R — универсальная газовая постоянная.

Оказалось, что значения энергии активации, рассчитанные по смещению пика tg δ и по смещению излома на кривой $c_t=f(t)$, совпадают. Обращает на себя внимание тот факт, что на графиках $c_t=f(t)$ для полисульфона (кривые *1* и *2*) в области перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние наблюдаются два температурных перехода. Кажущиеся энергии активации этих переходов очень близки и составляют 130 *ккал/моль* (171° С) и 140 *ккал/моль* (179° С). Аналогичная картина получена и для поликарбоната (фиг. 2, кривая *1*): на графике $c_t=$

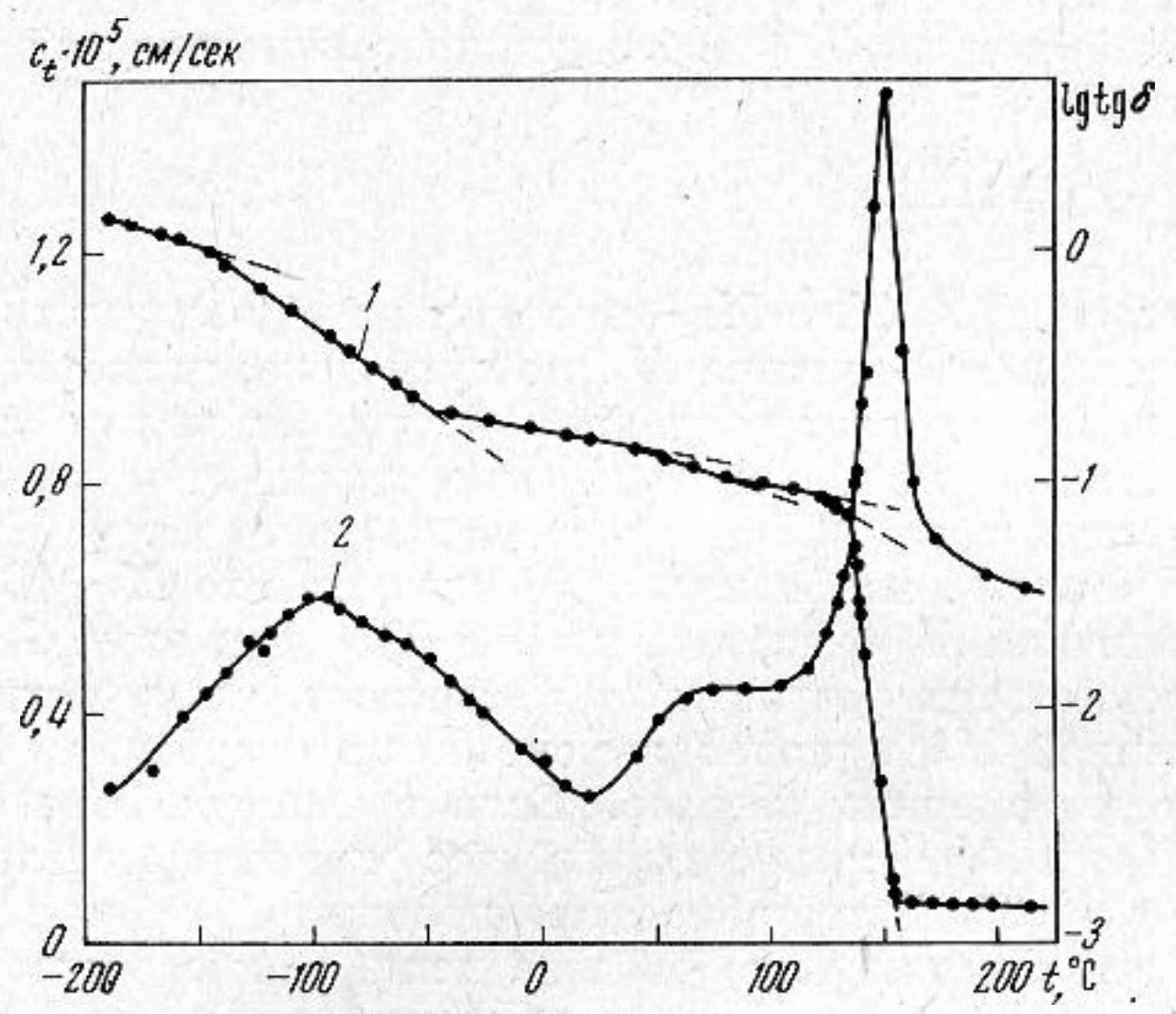


Фиг. 1

$=f(t)$ имеются два перехода при температурах 128° (0,56 *гц*) и 141° С (0,47 *гц*). Естественно предположить, что мультиплетность температурного перехода, обусловленного стеклованием, связана с тем, что в аморфном полимере возможны разные уровни надмолекулярной организации. Можно ожидать, что температурный переход, фиксируемый на графике $c_t=f(t)$ (фиг. 1, кривая *1*) при температуре 171°, связан с «размораживанием» микроброуновского сегментального движения в более рыхлых и менее упорядоченных областях полисульфона. Второй температурный переход в этой области (179° С), видимо, обусловлен «размораживанием» сегментального движения в более упорядоченных или более плотно упакованных областях полимера. Такое предположение хорошо согласуется со структурной моделью для аморфных полимеров Йеха [7] и с данными работы В. А. Кабанова и др. [8]. Оно подтверждает существование в аморфной матрице полимера доменов с более упорядоченными цепями макромолекул. Можно предположить, что двойные температурные переходы в области стеклования типичны для многих линейных аморфных полимеров.

Ранее [1] в низкотемпературной области наблюдался в полисульфоне лишь один температурный переход в виде пика на кривой температурной зависимости $\operatorname{tg}\delta=f(t)$. Интерпретация этого температурного перехода остается спорной. Бекаредда и др. [1] связывают его с присутствием влаги в полимере. Между тем в поликарбонате (фиг. 2, кривая *2*) наблюдается аналогичный низкотемпературный максимум с энергией активации 12 *ккал/моль*, который относят [3, 4] на счет нескольких релаксационных механизмов. Один из механизмов связан с движением карбонатных групп, а второй — с заторможенным вращением фениленовых групп. Известно [3], что мультиплетные температурные переходы в поликарбона-

те и соответствующий низкотемпературный переход в полисульфоне определенным образом связаны с ударной вязкостью и динамической прочностью полимеров. Не исключено, что локальные виды молекулярного движения приводят к «рассасыванию» местных перенапряжений, возникающих в результате удара, и предохраняют тем самым основную цепь полимера от разрыва. На кривой *1'* (фиг. 1) видно, что в полисульфоне имеется, по крайней мере, два низкотемпературных пика механических потерь. Оба они имеют релаксационный характер и смещаются в сторону



Фиг. 2

более высоких температур при повышении частоты (кривая *2'*). Более выраженный из этих пиков расположен при температуре −112° С (0,46 *гц*) и имеет энергию активации 10,5 *ккал/моль*. Этому пику tg δ соответствует излом на графике $c_t = f(t)$ (фиг. 1, кривая *1*), при −140° С. Анализ литературных данных показывает, что у полимеров, содержащих фениленовые группы в основной цепи, в низкотемпературной области наблюдается температурный переход с энергией активации 10—12 *ккал/моль*. Естественно предположить, что этот температурный переход обусловлен «размораживанием» заторможенного вращения фениленовых групп.

На графике $\operatorname{tg}\delta = f(T)$ (фиг. 1, кривая *1*) наблюдается еще один размытый максимум tg δ вблизи −50° С (0,42 *гц*), на который накладывается более заметный пик tg δ, обусловленный движением фениленовых групп. По-видимому, максимуму tg δ при −50° С соответствует излом на графике $c_t = f(t)$ при −78° С (0,40 *гц*) с энергией активации 16 *ккал/моль* (фиг. 1, кривая *1*). Можно предположить, что этот температурный переход связан с заторможенным вращением дифенилсульфоновых групп $-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-$ в основной цепи полимера. Характер соединения с основной цепью через атомы кислорода значительно облегчает заторможенное вращение таких громоздких групп.

Природа температурного перехода, наблюдаемого на графике $c_t = f(t)$ (фиг. 1, кривая *1*) при 33° С (0,39 *гц*), неясна.

Поскольку измерения динамических вязкоупругих свойств полимеров нам удалось провести и в области температур, превышающих температуру стеклования, в том числе в области плато высокоэластичности оказалось возможным оценить параметры пространственной сетки зацеплений, которая имеется в этих полимерах в высокоэластическом состоянии.

Выражение для динамического модуля сдвига имеет вид

$$G'=G_0+\int_0^\infty \frac{H(\tau)\omega^2\tau^2\,d\tau}{1+\omega^2\tau^2}, \tag{2}$$

где ω — круговая частота, τ — время релаксации, $H(\tau)$ — плотность спектра времен релаксации. В области плато высокоэластичности для всех значений $\omega\tau$, вносящих основной вклад в релаксационный спектр, должно выполняться условие $\omega\tau \ll 1$. Тогда из формулы (2) следует, что $G' \approx G_0$.

Равновесный модуль G_0 в соответствии с кинетической теорией высокоэластичности равен

$$G' \approx G_0 = \frac{\rho RT}{M_c}, \tag{3}$$

где T — температура в °K, а M_c — молекулярный вес участка цепи между двумя зацеплениями. Величина M_c, по сути дела, является одним из немногих параметров, характеризующих пространственную сетку зацеплений в аморфном полимере, находящемся в высокоэластическом состоянии.

Так как для полисульфона в интервале температур 200÷250° С $G' \approx G_0 = 4{,}9 \cdot 10^7$ *дин/см*^{2}, из формулы (3) следует, что $M_c = 1050$. Для поликарбоната величина M_c оказалась равной 925 (при этом $G_0 = 4{,}9 \cdot 10^7$ *дин/см*^{2}). Сравнение этих результатов показывает, что участки, характеризуемые величиной M_c, в полисульфоне и поликарбонате содержат различное число мономерных звеньев. Если в полисульфоне величина $n = M_c/M_0 = 2{,}4$ (где M_0 — молекулярный вес мономерного звена), то в поликарбонате $n = 3{,}65$. Естественно предположить, что чем больше мономерных звеньев содержится в участке цепи, заключенном между двумя зацеплениями, тем более гибкой и деформируемой будет пространственная сетка зацеплений. В полисульфоне в высокоэластическом состоянии имеется более жесткая сетка зацеплений, чем в поликарбонате.

Можно ожидать, что сетка зацеплений, образованная более жесткими фрагментами, будет препятствовать более плотной упаковке полимерных цепей при понижении температуры, и в результате в стеклообразном состоянии возникнет более рыхлая структура. С этой точки зрения становится понятным, почему в стеклообразном состоянии, например при комнатной температуре, модуль сдвига G' полисульфона ($8{,}30 \cdot 10^9$ *дин/см*^{2}) меньше, чем модуль сдвига поликарбоната ($9{,}80 \cdot 10^9$ *дин/см*^{2}) и энергия активации низкотемпературного пика у полисульфона ($U = 10{,}5$ *ккал/моль*) несколько ниже энергии активации соответствующего пика у поликарбоната ($U = 12$ *ккал/моль*).

ЛИТЕРАТУРА

1. *M. Bacaredda, E. Butta, V. Frosini, S. de Petris.* Mecanical Secondary Relaxation Effects in Polysulfon. J. Polymer Sci., 1967, *A-2*, 5, 1296–1299.
2. *L. M. Robeson, J. A. Faucher.* Secondary loss transitions in antiplasticized polymers. J. Polymer Sci., 1969, *B7*, 1, 35–40.
3. *С. Матсуока, И. Ишида.* Переходы и релаксационные явления в полимерах. М., «Мир», 1968, 285–299.
4. *И. И. Перепечко, Л. А. Квачева, И. И. Левантовская.* Молекулярная подвижность и вязкоупругие свойства поликарбоната. Высокомолек. соед., 1971, *A8*, 3, 702–708.
5. *K. H. Illers, H. Breuer.* Ein Torsionspendel zur genauen und schnellen Bestimmung der dynamisch-mechanischen Eigenschaften viskoelastischer Stoff (Messungen ar Polycarbonaten). Kolloid-Z., 1961, *176*, 2, 110–117.
6. *И. И. Перепечко, Л. А. Боброва.* О молекулярной подвижности в политетрафторэтилене. Высокомолек. соединения, 1967, *Б9*, 2, 116–118.
7. *G. S. Y. Yeh.* A structural model for the amorphous state of polymers: folden-chain fringed micellar grain model. J. Macromolek. Sci., 1972, *B6*, 3, 465–478.
8. *С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов.* Высокомолек. соединения, 1973, *A15*, 5, 1154–1167.

Поступила
20 ноября 1972 г.
После переработки
27 сентября 1973 г.