

14,11

## Влияние фазовых переходов на кинетические параметры деформации политетрафторэтилена

© В.М. Егоров, П.Н. Якушев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: victor\_egorov1@inbox.ru

(Поступила в Редакцию 23 мая 2017 г.)

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и лазерного измерителя скорости ползучести исследовано влияние твердотельных фазовых переходов на кинетические параметры деформации ползучести в политетрафторэтилене. Показано, что активационные объемы деформации и элементарный объем фазового превращения различаются более чем на порядок. Кристаллическая часть полимера при фазовом переходе становится жидкокристаллической, сосуществующей с аморфной фазой.

DOI: 10.21883/FTT.2017.12.45250.163

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) применяется во многих областях промышленности и техники, поскольку он обладает рядом ценных свойств, в частности, в качестве изоляционного материала он применяется в радио- и электротехнике как один из лучших диэлектриков [1]. В последнее время модифицированный ПТФЭ благодаря своей необычной и во многом уникальной структуре нашел применение в водородной энергетике в качестве проводника электрического тока, что выделяет его из широкого круга синтетических полимеров. Поскольку из всех известных полимеров ПТФЭ наиболее химически стоек и биологически инертен, в последнее время он нашел применение в разных отраслях медицины, в том числе в офтальмологии [2]. Важным моментом при использовании такого рода материалов является прогнозирование их физико-механических, в частности, прочностных свойств [3]. Последние, как известно, определяются структурными особенностями строения полимера, способствующими вживлению его в окружающие ткани с формированием единого структурно-функционального комплекса.

Структура ПТФЭ в „климатическом“ температурном диапазоне 200–350 К претерпевает по мере повышения температуры значительные изменения. В кристаллической части полимера вначале происходит фазовый переход из структуры с триклинной элементарной ячейкой (< 293 К) в структуру, поперечная упаковка молекул в которой близка к гексагональной. При этом конформация цепи в виде спирали с повторяющимся звеном из шести витков и тринадцати групп  $\text{CF}_2$  остается спиралеобразной, а повторяющееся звено увеличивается до семи витков и пятнадцати групп  $\text{CF}_2$ . Выше  $\sim 303$  К возрастает свобода внутренних вращений, вследствие чего определить наличие спирали и повторяющихся звеньев затруднительно. В то же время поперечная упаковка молекул сохраняется близкой к гексагональной [4].

Получение ПТФЭ с заданными свойствами требует знания связи между структурой полимера и его механическими свойствами. В настоящей работе изучение

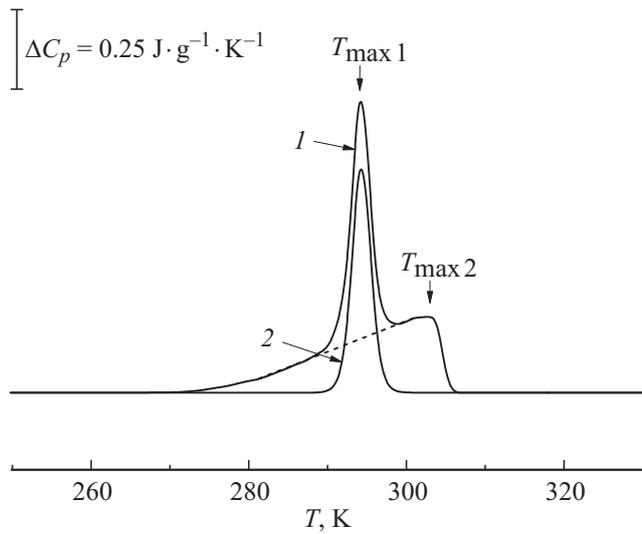
образцов ПТФЭ методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и разработанным в ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН методом лазерного измерения скорости ползучести (ЛИСП) [5–7] позволило сопоставить кинетические параметры деформации полимера и термодинамические параметры его структуры, а также сделать заключение о характере изменений в этой структуре в результате деформационного воздействия.

В качестве образцов для исследования использовался промышленный ПТФЭ марки Ф-4Д производства ОАО „Галоген“. Измерения теплоемкости методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводились на образцах малого веса ( $\sim 5$  mg), что уменьшало термосопротивление образца и соответственно методическую погрешность [8]. Для получения спектра скоростей ползучести методом ЛИСП использовались образцы в виде пластин толщиной 2 и 4 mm.

Теплоемкость ПТФЭ исследовалась на калориметре DSC-2 „Perkin-Elmer“ в атмосфере азота при варьировании скоростей нагревания и охлаждения в диапазоне 5–0.3 K/min. Температурная шкала калибровалась по точкам плавления льда (273.1 K) и индия (429.7 K), а шкала теплового потока — по теплоемкости лейкосапфира. Измерения теплоемкости проводились в области температур 230–650 K, включающей в себя температурные интервалы плавления (570–610 K) и твердофазного термодинамического перехода (240–350 K).

В температурном интервале 570–610 K по эндотермическому пику на кривых ДСК определены температура плавления (603 K), энтальпия плавления ( $\Delta H_m = 35$  J/K) и степень кристалличности ( $\chi = 51\%$ ) полимера. Калориметрические измерения теплоемкости в температурном диапазоне 230–330 K позволили охарактеризовать твердофазные термодинамические переходы первого и второго рода.

На рис. 1 представлена экспериментальная зависимость теплоемкости от температуры  $\Delta C_p(T)$  (кривая 1), на которой видны эндотермические пики с характерной для фазовых переходов формой —  $\Lambda$ -образной



**Рис. 1.** Зависимость теплоемкости ПТФЭ в температурном диапазоне твердотельных переходов (кривая 1). Расчетная зависимость теплоемкости для перехода первого рода (кривая 2) с температурой максимума пика  $T_{\max 1}$ .

для перехода первого рода с температурой перехода в точку максимума ( $T_{\max 1}$ ), и  $\lambda$ -образной, характерной для перехода второго рода ( $T_{\max 2}$ ). Анализ первого пика проводился согласно термодинамической теории самосогласованного поля применительно к  $\Lambda$ -образным размытым переходам первого рода [9–11], т.к. изменение фазового состояния осуществляется в пределах определенного температурного интервала. Основная идея теории состоит в том, что в объеме старой фазы происходит локализация многочисленных флуктуаций в ограниченном объеме в виде стабильных зародышей новой фазы, так называемых элементарных объемов перехода  $\omega$ . В дальнейшем по мере развития перехода движение межфазной границы осуществляется путем последовательных добавлений зародышей с объемом  $\omega$  на возникшую межфазную границу.

Измеренные параметры этого перехода — гистерезис  $\Delta T_0 = 1.8$  К, температура ( $T_{\max 1} = 294.3$  К) и энтальпия ( $\Delta H = 2.24$  Дж/г) позволили по экспериментальной  $\Lambda$ -образной зависимости теплоемкости от температуры  $\Delta C_p(T)$  построить расчетную зависимость теплоемкости (рис. 1, кривая 2) и определить элементарный объем фазового превращения в кристаллической фазе полимера  $\omega = 185 \text{ nm}^3$ .

Эндотермический пик  $\lambda$ -образной формы с температурой перехода в точку максимума  $T_{\max 2} = 303.3$  К относится к переходу второго рода, т.к. помимо характерной для таких переходов формы, он не имеет гистерезиса. По-видимому, этот переход связан с переходом типа „порядок–беспорядок“. Выяснение природы этого перехода требует дальнейших исследований.

Механические свойства ПТФЭ изучались на установке ЛИСП в температурном диапазоне 200–350 К в режиме испытания на ползучесть при сжатии в условиях малых

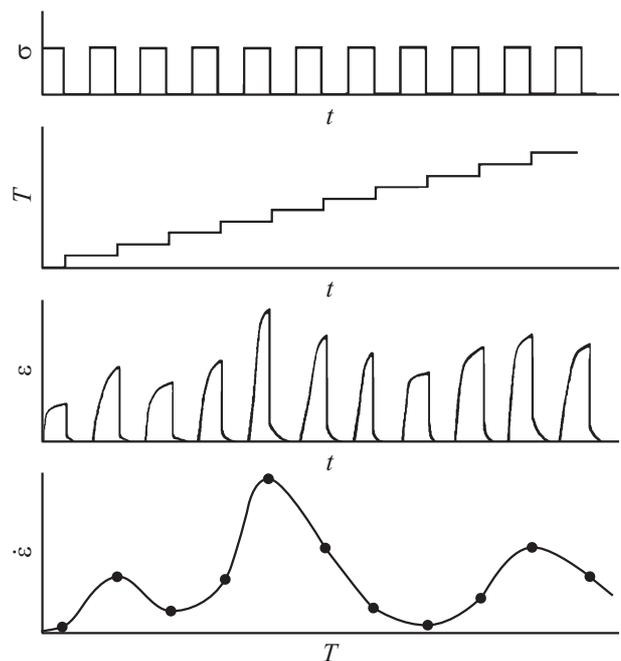
напряжений. ЛИСП представляет собой лазерный интерферометр с использованием эффекта Доплера, встроенный в установку испытаний на ползучесть. На выходе ЛИСП строятся графические зависимости деформации или скорости деформации от времени. Алгоритм получения данных и регистрируемые параметры схематически изображены на рис. 2.

Эксперимент начинается с охлаждения образца до минимальной в данном опыте температуры. Затем выдерживается при этой температуре до того момента, когда в пределах необходимой точности измерения скорости деформации  $\dot{\epsilon}$  можно будет пренебречь влиянием тепловых переходных процессов на изменение размеров установки и образца. После того, как „фоновая“ скорость становится меньше  $\dot{\epsilon} < 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , прикладывается напряжение сжатия 2 МПа. Процесс деформирования фиксируется в виде периодических колебаний, число которых определяет деформацию. Измерение скорости начинается через определенное, наперед заданное время от начала нагружения, одинаковое при всех температурах данного опыта. Скорость деформации определяется из следующего выражения

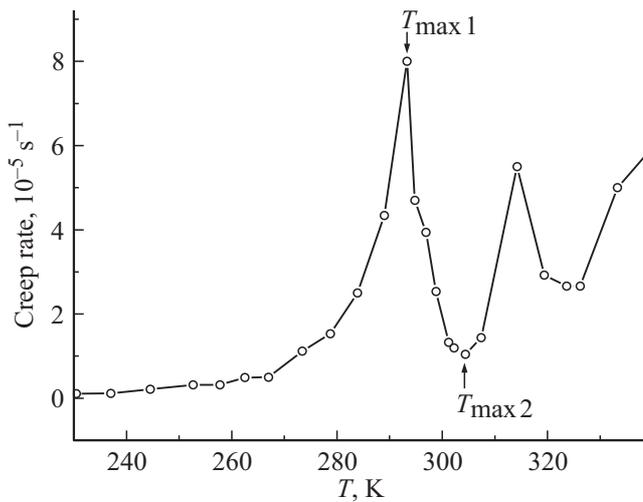
$$\dot{\epsilon} = \frac{\lambda}{2L_0} \nu \text{ (s}^{-1}\text{)}, \quad (1)$$

где  $L_0$  — начальная длина образца;  $\lambda$  — длина волны излучения гелий-неонового лазера ( $\lambda \approx 0.63287 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ );  $\nu$  — частота следования максимумов интенсивности волны биений.

По завершении регистрации скорости деформации образец разгружается, температура повышается на некоторую величину  $\Delta T$ . После стабилизации „фоновой“



**Рис. 2.** Схема получения „спектра скоростей“ ползучести.



**Рис. 3.** Спектр скорости ползучести ПТФЭ в температурном диапазоне твердотельных переходов, полученный при постоянной величине сжимающего напряжения  $\sigma = 2$  МПа.

скорости ползучести производится следующее нагружение, снова измеряется скорость и т.д. Таким образом, величина  $\Delta T$  задает максимально возможное число точек для зависимости  $\dot{\epsilon}(T)$ , которое можно получить за отведенное на эксперимент время. В итоге получается температурная зависимость скорости малых неупругих деформаций от температуры, называемая „спектром скоростей“. Полученный таким образом спектр скоростей для ПТФЭ в температурном диапазоне 200–350 К представлен на рис. 3.

Полученный спектр  $\dot{\epsilon}(T)$  коррелирует с зависимостью  $\Delta C_p(T)$ , изображенной на рис. 1. Это указывает на взаимосвязь кинетического по своей природе процесса деформации с фазовыми переходами, характеризующими структурное состояние полимера. Для установления более детальной корреляции необходимо сравнить между собой параметры кинетического и термодинамического процессов.

В кинетических моделях деформации одним из главных является вопрос определения активационного объема. Исследование природы деформации как процесса обычно предполагает определение кинетических параметров в выражении для скорости деформации, отражающем модель с одним временем релаксации [12,13]

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp\left[-(Q_0 - \alpha\tau_m)/kT\right]. \quad (2)$$

Здесь предэкспонента  $\dot{\epsilon}_0$  — частотный фактор,  $Q_0$  — эффективная энергия активации,  $\tau_m$  — напряжение сдвига, составляющее при одноосном сжатии 0.5 от нормального напряжения  $\sigma$ ,  $\alpha$  — эффективный активационный объем.

Понятие эффективных энергии активации и объема употребляется не только для усредненной оценки параметров  $\alpha$  и  $Q_0$ . Оно также используется при описании сегментального движения в полимерах, в том

числе при пластической деформации, когда протяженные участки макромолекул или сегменты можно рассматривать как независимые единицы. Наиболее обоснованным в литературе, посвященной исследованию полимеров, является понятие „статистического сегмента“. Последний определяют разными методами, исходя из размеров макромолекул невозмущенной формы в разбавленных растворах. Экспериментально определенная длина статистического сегмента  $S$  в ПТФЭ составляет 18–20 звеньев  $-\text{CF}_2-$  цепи полимера [14] ( $S = 18-20$ ). Силами связи между такими сегментами являются силы межмолекулярного взаимодействия (ММВ). Для ПТФЭ — это силы Ван-дер-Ваальсова взаимодействия  $S$  групп  $-\text{CF}_2-$ .

Количественной мерой ММВ является энергия когезии  $E_k$ , определяемая как энергия, необходимая для полного преодоления межмолекулярных контактов. При молекулярном движении в твердых телах межмолекулярные контакты полностью не нарушаются, преодолеваются только потенциальные барьеры, составляющие часть энергии когезии  $\Delta E_k$ . Последнюю можно сопоставить с величиной потенциального барьера движения молекулы в локальных жидкоподобных актах движения в твердом теле. Величина этого барьера, определенного экспериментальным путем для застеклованных жидкостей и твердых олигомеров, резко различающихся по характеру ММВ, строению и форме молекул, включая вещества с развитой системой водородных связей, составляет величину  $\sim 0.4E_k$  [15]. Экспериментально  $E_k$  определяется только для низкомолекулярных тел, способных существовать в газовой фазе. Для большей части олигомеров, полимеров и молекулярных кристаллов процессу испарения предшествует деструкция, поэтому энергия когезии для них определяется косвенным путем, либо рассчитывается [15,16]. В настоящей работе используется значение энергии когезии, приведенное в монографии [15] для вклада от одной  $-\text{CF}_2-$  группы,  $E_k = 6$  кДж/моль. Оценка потенциального барьера движения статистического сегмента дает в этом случае  $Q_0 \cong 0.4S \cdot E_k \cong 45$  кДж/моль.

Относительно величины предэкспоненты в уравнении (1) можно констатировать, что для многих материалов были получены значения  $\ln \dot{\epsilon} = 13 \pm 1$ , соответствующие френкелевскому механизму случайных переходов частиц с собственной частотой колебаний порядка  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  [3].

Приведенная выше оценка параметров уравнения (2) позволяет, используя экспериментальную зависимость  $\dot{\epsilon}(T)$ , получить температурную зависимость  $\alpha(T)$  в соответствии со следующим выражением:

$$\alpha(T) = 1/\tau_m \times [k \times T \times \ln(\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}_0) + Q_0]. \quad (3)$$

На рис. 4 представлена такая зависимость. Из рисунка видно, что активационные объемы деформации  $\alpha$  значительно меньше элементарного объема  $\omega$  фазового превращения в кристаллической части полимера ( $185 \text{ nm}^3$ ). Объяснить это можно тем, что фазовый переход в

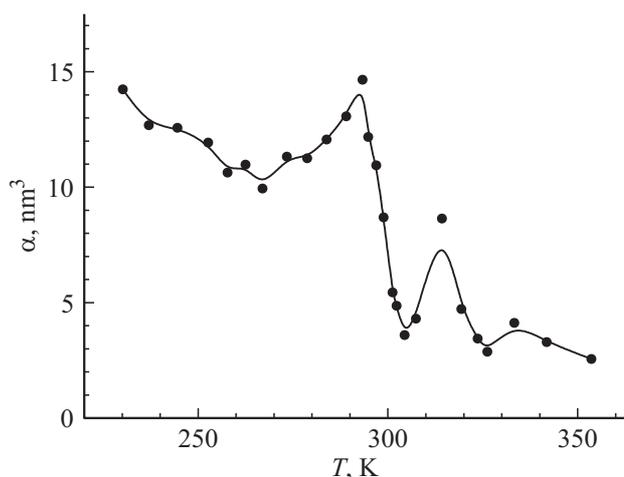


Рис. 4. Зависимость активационного объема  $\alpha$  от температуры.

свободном состоянии полимера инициируется только тепловым движением, т.е. повышением температуры. При размытом фазовом переходе в некотором температурном диапазоне происходит локализация флуктуации в ограниченном объеме старой фазы в виде стабильного зародыша новой фазы. В то же время, активационный объем деформации формируется не в свободном состоянии полимера, а под действием внешнего напряжения, понижающего энергию активации процесса и увеличивающего сегментальную подвижность макромолекул (см. (2)). Однако в обоих случаях — как при зарождении фазовой границы при фазовом переходе, так и при сегментальном движении при деформации — потенциальные барьеры движения формируются в основном когезионными силами. Доля участия барьеров внутреннего вращения в формировании энергии активации для гибкоцепных полимеров составляет незначительную часть:  $\sim 7\text{--}14\%$  [17].

На полученной зависимости  $\alpha(T)$  можно выделить три области. В первой, расположенной по температуре ниже температуры фазового перехода первого рода, активационный объем составляет  $10\text{--}15\text{ nm}^3$ . Если объем одного статистического сегмента ПТФЭ равен  $\sim 0.8\text{ nm}^3$  [4], то активационный объем на первой стадии содержит 8–12 сегментов макромолекул. Таким образом деформация полимера сопряжена в данной температурной области с проявлением согласованного движения достаточно большого количества сегментов, которое называют в этом случае „кооперативным“. Такое движение характерно для полимера в застеклованном состоянии.

Во второй области, расположенной в температурном диапазоне твердофазных переходов, происходит резкое падение активационного объема деформации до значений  $\alpha \cong 3\text{--}4\text{ nm}^3$ , т.е. 4–5 статистических сегментов макромолекул [17]. Такие активационные объемы характерны для молекулярного движения в расстеклованном полимере в области высокоэластического состояния.

В этом состоянии межмолекулярное взаимодействие подобно тому, которое наблюдается в жидком состоянии. Отличие от последнего состоит только в кооперативном характере молекулярного движения. „Степень кооперативности“ при этом существенно меньше, чем в застеклованном состоянии. В жидком состоянии активационный объем должен быть равен одному статистическому сегменту, и движение сегментов должно происходить независимо друг от друга, подчиняясь аррениусовскому процессу, как движение независимых кинетических единиц.

В третьей области, расположенной по температуре выше температурного диапазона твердофазных переходов, активационный объем деформации сохраняет значение  $\alpha \cong 3\text{--}4\text{ nm}^3$  с незначительной тенденцией к уменьшению по мере приближения к верхнему температурному пределу испытаний (355 K). При этом в кристаллической части полимера наряду с межмолекулярным взаимодействием, характерным для расстеклованного состояния, будет сохраняться поперечная упаковка молекул, близкая к гексагональной упаковке [4], т.е. будет сохраняться дальний порядок. Такое строение структуры можно охарактеризовать как жидкокристаллическое. По-видимому, следует ожидать, что такая структура по мере повышения температуры будет разрушаться тепловым движением, на что указывают данные о постепенной потере регулярности спиральной конформации макромолекулы [4]. При достижении температуры плавления ПТФЭ (603 K) активационный объем деформации будет стремиться к величине  $\sim 0.8\text{ nm}^3$ , равной объему одного статистического сегмента, характерного для жидкости.

Следует отметить одну особенность исследованного ПТФЭ: при реализации твердофазного перехода кристаллическая часть полимера становится жидкокристаллической, сосуществующей с аморфной фазой.

Исследование влияние твердофазных фазовых переходов на кинетические параметры деформации ползучести в политетрафторэтилене показало, что кинетические параметры деформации полимера и термодинамические параметры его структуры, в частности, активационные объемы деформации и элементарный объем фазового превращения, различаются более чем на порядок. Объясняется это, в первую очередь, действием внешнего напряжения, понижающего энергию активации процесса деформации и увеличивающего сегментальную подвижность макромолекул. Однако возможна и другая причина, связанная с разными молекулярными механизмами формирования фазовой поверхности при переходе и элементарным актом деформации (наличие и последовательность гош-транс переходов в цепи полимера).

## Список литературы

- [1] Ю.К. Машков, З.Н. Овчар, В.И. Суриков, Л.Ф. Калистратова. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена. Машиностроение, М. (2005). 239 с.
- [2] В.П. Николаенко, Ю.С. Астахов. Офтальмология, **2**, 34 (2005).

- [3] В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский. Кинетическая природа прочности твердых тел. Наука, М. (1974). 560 с.
- [4] Б. Вундерлих. Физика макромолекул. Мир, М. (1984). Т. 3. 479 с.
- [5] П.Н. Якушев. Механика композитных материалов *1*, 167 (1980).
- [6] Н.Н. Песчанская, Г.С. Пугачев, П.Н. Якушев. Механика полимеров *2*, 357 (1977).
- [7] Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев. Высокомоляр. соединения **32Б**, 492 (1991).
- [8] K. Illers. Eur.Polym. J. **10**, 911 (1974).
- [9] Б.Н. Ролов, В.Э. Юркевич. Физика размытых фазовых переходов. Изд. Рост. ун-т, Ростов (1983). 317 с.
- [10] Г.А. Малыгин. УФН **171**, 187 (2001).
- [11] М. Фишер. Природа критического состояния. Мир, М. (1968). 221 с.
- [12] A.S. Kraus, H. Eyring. Deformation kinetics. Wiley and Sons, N. Y. (1975). 398 p.
- [13] Ю.С. Лазуркин, Р.Л. Фогельсон. ЖТФ **21**, 267 (1951).
- [14] Polymer Handbook/ Ed. J. Brandrup, E. Immergut. Willey, N. Y. (1975). 452 p.
- [15] D.W. Van Krevelen. Properties of polymers correlations with chemical structure. N. Y. (1972). 480 p.
- [16] А.А. Аскадский, Л.К. Колмакова, А.А. Тагер, Г.Л. Слонимский, В.В. Коршак. Высокомоляр. соед. **19А**, 1004 (1977).
- [17] V.A. Bershtein, V.M. Egorov. Differential Scanning Calorimetry of Polymers: Physics, Chemistry, Analysis, Technology. Ellis Horwood, N. Y. (1994). 253 p.