

**СЖИМАЕМОСТЬ И ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА
ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ**

**Л. Д. Лившиц, Ю. С. Геншафт, В. К. Марков,
Ю. Н. Рябинин**

В настоящее время политетрафторэтилен (фторопласт-4, тефлон) получает широкое применение как в качестве конструкционного материала, так и среди, передающей давление при экспериментах под давлением. Поэтому, помимо самостоятельного интереса к свойствам тефлона, исследование его поведения при высоких давлениях и повышенных температурах важно также и для техники высоких давлений. Этими соображениями мы в первую очередь руководствовались, когда предпринимали настоящую работу.

По сравнению с другими полимерами тефлон вызывает особый интерес благодаря наличию полиморфного перехода под давлением, впервые наблюденного Бриджменом [1]. Вейр исследовал фазовую диаграмму тефлона от 0 до 80° при давлениях от 2000 до 10 000 ат [2]. Он установил существование трех областей на фазовой диаграмме и координаты тройной точки: около 70° и 4855 кГ/см^2 . Бикрофт и Свенсон [3], проведя измерения до 21 000 ат при температурах от -198 до 107° , получили фазовую диаграмму тефлона, находящуюся в качественном согласии с результатами Вейра.

В настоящей работе исследовались фазовая диаграмма и объемные изменения тефлона отечественного производства в более широком интервале давлений и температур (по сравнению с указанными авторами), а также с использованием иной методики.

Метод, аппаратура, образцы

Изучение свойств тефлона под давлением проводили двумя независимыми методами — путем измерения его объемной и линейной сжимаемости. Для измерения объемной сжимаемости мы использовали известным методом смещения поршня [4,5]. Этот метод заключается в следующем: образец, сжимаемость которого требуется измерить, помещают в сосуд высокого давления (пьезометр) и сжимают двумя плунжерами. Зная силу, приложенную к плунжерам, их смещение под действием этой силы (в результате сжатия образца и самих плунжеров) и сечение канала пьезометра, можно вычислить изменение объема образца и давление в нем. В таком пластичном материале как тефлон при этом сжатии давление можно считать близким к гидростатическому.

По результатам опытов строят экспериментальные кривые, изображающие зависимость смещения плунжеров от величины приложенной к ним силы при повышении и снятии последней. Эти зависимости «сила — смещение» характеризуются значительным гистерезисом по силе, который обусловлен трением и процессами, происходящими при этом цикле в сжимаемом веществе.

При обработке кривой влияние трения исключают путем усреднения двух ветвей петли по силе через одинаковые интервалы смещения. Фазовый переход обнаруживают по изломам верхней и нижней ветви экспериментальной кривой. В тех случаях, когда трение и кинетика процесса размазывают переход, возможен известный привал при определении величины давления перехода. Поэтому за давление перехода нами всегда принималось среднее из давлений начала перехода при подъеме и спуске давления. Сравнение с опытами в чисто гидростатических условиях подтверждает правильность этого способа обработки.

В данной работе использовали два пьезометра с каналами диаметром 6,03 и 6,24 мм. Образцы соответствующих диаметров вытачивали из тефлона (круглого

сечения) и они имели длину 4,5 мм. Точность метода обусловлена рядом факторов. Ошибка при определении давления составляла $\pm 150 \text{ кГ/см}^2$, а ошибка в определении декремента объема не превосходила 5%.

Используемая аппаратура позволяет работать при давлениях до 30 000 кГ/см² и температурах до 300°; ее описание дано в предыдущей статье [6].

Линейную сжимаемость в чисто гидростатических условиях измеряли методом реохорда, аналогичным описанному Бриджменом [7]. Образец в виде стержня помещают в канал сосуда высокого давления. Один его конец упирается в неподвижную опору, а другой — в толкатель реостатного струнного датчика перемещения со скользящим контактом (реохорда), которым измеряется укорочение образца под давлением.

Чувствительность схемы и условия калибровки датчика позволяют измерять деформацию образца с точностью $\pm 0,002 \text{ мм}$. Давление до 10 000 кГ/см² передавали на образец бензином; нагрев до 150° создавали трубчатой печью, вадетой на сосуд высокого давления. Давление измеряли с точностью $\pm 100 \text{ кГ/см}^2$ при помощи манганинового манометра сопротивления, вынесенного в холодную зону, а температуру измеряли двумя термопарами меди-константана с точностью $\pm 0,5^\circ$. Образцы представляли собой стержни диаметром 6,8 мм и длиной 57 и 200 мм. Первые изготавливали из тефлона круглого сечения, вторые — из листового. Плотность материала образцов, определенная гидростатическим взвешиванием при 19°, равнялась 2,21 г/см³.

Кроме измерения изотермической сжимаемости на этой аппаратуре проводили также и изобарическое измерение теплового расширения тефлона при различных давлениях. Метод реохорда позволяет проводить измерения в чисто гидростатических условиях и дает более высокую чувствительность и точность по сравнению с методом смещения поршия. Однако получаемая из этих измерений численная величина линейной сжимаемости может быть пересчитана в объемную сжимаемость только для вполне изотропных тел.

Результаты измерений

Типичная экспериментальная кривая, получаемая при измерении линейной сжимаемости тефлона при постоянной температуре, представлена на рис. 1, где по оси абсцисс нанесено давление в окружающей обра-

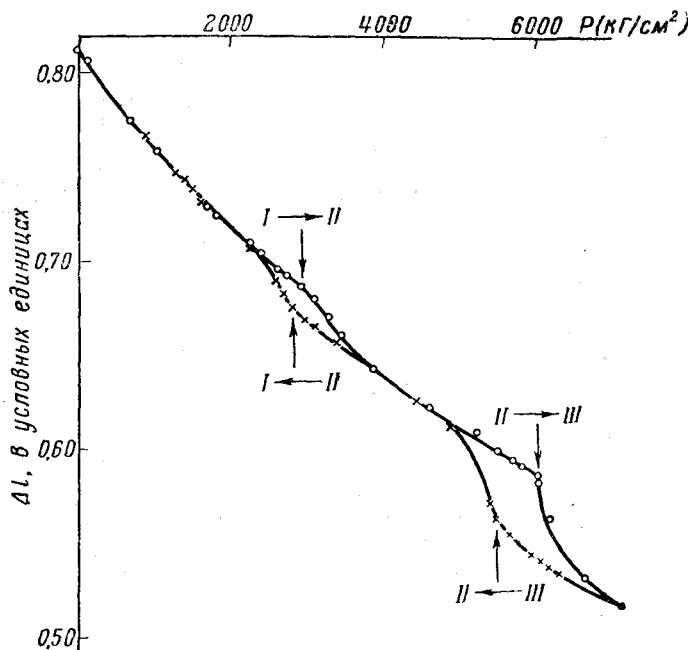


Рис. 1. Экспериментальная кривая зависимости укорочения образца тефлона от гидростатического давления при 53,5°

зец жидкости, а по оси ординат абсолютное укорочение образца в условных единицах.

Изображенная на рисунке кривая получена при температуре 53,5°. Точки обозначены отсчеты, сделанные при подъеме, а крестиками — при

спуске давления; стрелками отмечены значения давления начала переходов при повышении и понижении давления. В тех случаях, когда эти значения не совпадают (из-за того, что переход происходит с гистерезисом), как, например, при переходе $II \rightleftharpoons III$, то за давление перехода, как и в методе объемной сжимаемости, принимается их среднее арифметическое.

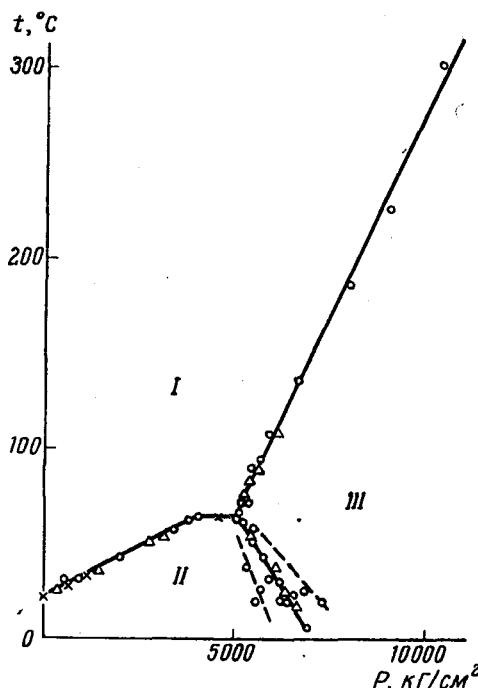


Рис. 2. Фазовая диаграмма тефлона

ми с dp/dT соответственно $23,5 \text{ кГ}/\text{см}^2 \cdot \text{град}$ и $31,8 \text{ кГ}/\text{см}^2 \cdot \text{град}$. Линию равновесия $I-II$ до $4000 \text{ кГ}/\text{см}^2$ можно представить прямой со средним наклоном $92 \text{ кГ}/\text{см}^2 \cdot \text{град}$. При давлении около $4000 \text{ кГ}/\text{см}^2$ граница между областями существования I и II фаз круто переходит в почти горизонтальную линию, ведущую к тройной точке. Тройная точка определена как точка пересечения линий равновесия фаз $I-III$ и $II-III$; ее координаты, по нашим измерениям, равны: 66° и $5000 \text{ кГ}/\text{см}^2$.

Рис. 3. Температурная зависимость скачков декремента длины при переходах под давлением из I в III и из II в III фазы — 1 и из I во II фазу — 2.

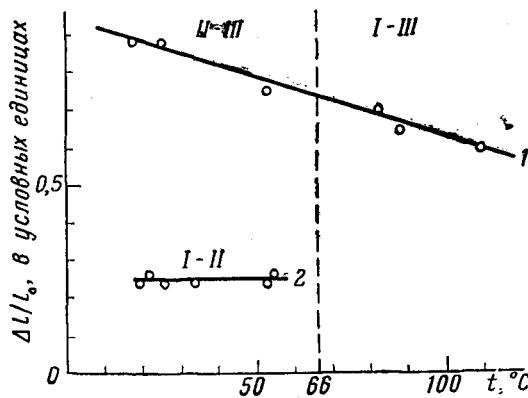
Пунктиром обозначена температура тройной точки

Употребляемое ниже выражение «линия равновесия» надо понимать как геометрическое место таких средних значений на $P-T$ диаграмме, отделяющее область существования одной фазы от другой.

Из того, что давления начала перехода $II \rightarrow I$ и $I \rightarrow II$ практически совпадают, следует, что этот переход происходит без гистерезиса, и, как показывает опыт, при достаточно длительной выдержке, ширина петли в этих случаях может быть существенно уменьшена.

На рис. 2 представлена фазовая диаграмма тефлона в диапазоне температур $0 \div 310^\circ$. Кружками обозначены данные, полученные по методу смещения поршня; треугольниками — данные измерений линейной сжимаемости при постоянной температуре; крестиками — данные изобарических измерений; обозначения фаз даны по Вайру [2].

Линии равновесия фаз $I-III$, $II-III$ можно представить прямыми и $31,8 \text{ кГ}/\text{см}^2 \cdot \text{град}$. Линию фазового равновесия $I-II$ можно представить прямой со средним наклоном $92 \text{ кГ}/\text{см}^2 \cdot \text{град}$.



Измерения в гидростатических условиях показали, что переходы $I-II$ (на наклонном участке) и $I-III$ проходят без заметного гистерезиса по давлению и по температуре. В первом случае величина скачка не меняется с температурой, а во втором — убывает при увеличении температуры (рис. 3). Переход $II-III$ идет с гистерезисом, величина гистерезиса по давлению обозначена на фазовой диаграмме пунктирными линиями.

Гистерезис этого перехода сильно возрастает при понижении температуры, что делает практически невозможным определение давления перехода при температуре ниже 0° (этот факт отмечался также в работе [3]). Значения декрементов объема для двух температур сведены в таблице.

Зависимость от давления декремента объема $\Delta v/v_0$ фторопласта-4

$p, \text{кГ/см}^2$	$\Delta v/v_0$		$p, \text{кГ/см}^2$	$\Delta v/v_0$	
	$t = 20^\circ$	$t = 90^\circ$		$t = 20^\circ$	$t = 90^\circ$
500	0,0109	0,0104	8000	0,1159	0,1212
1000	0,0205	0,0213	9000	0,1228	0,1306
2000	0,0366	0,0395	10000	0,1283	0,1389
3000	0,0504	0,0572	15000	0,1500	0,1466
4000	0,0620	0,0704	20000	0,1651	0,1739
5000	0,0720	0,0840	25000	0,1793	0,1906
6000	a) 0,0808	б) 0,1107	30000	0,1932	0,1998

а) Переход при 6400 кГ/см^2 , — $(\Delta v/v_0)_T = 0,086 \div 0,106$,

б) Переход при 5700 кГ/см^2 , — $(\Delta v/v_0)_T = 0,088 \div 0,104$.

Из приведенных данных зависимости декремента объема от давления следует, что сжимаемость III фазы значительно меньше, чем I и II; полиморфные переходы из II в III (при 20°) и из I и III (при 90°) сопровождаются скачками объема в 2 и 1,6 % соответственно, причем последний переход в пределах чувствительности метода проходит без гистерезиса.

Величина объемной сжимаемости, определенная при комнатной температуре, находится в хорошем согласии с данными Вейра.

Параметры II и III перехода, сообщаемые разными авторами, также согласуются между собой. Бриджмен указывает, что при «комнатной температуре» переход происходит при 6500 кГ/см^2 со скачком объема 2,26 %, Бикрофт и Свенсон для 25° приводят давление перехода 6482 кГ/см^2 . Среднее давление перехода, определенное нами из объемных измерений, равно 6500 кГ/см^2 при $22,5^\circ$ и из линейных — 6400 кГ/см^2 при 26° ; гистерезис при этой температуре составляет 1200 кГ/см^2 . Незначительно отличаются также и данные Вейра, который сообщает, что при $25,5^\circ$ переход III — II происходит при 5680 кГ/см^2 .

При учете последней цифры надо иметь в виду, что Вейер приводит значения давления перехода, полученные им при понижении давления, т. е. при «обратном переходе», а не средние, как это принято обычно.

Вместе с тем имеют место расхождения, которые, по-видимому, трудно объяснить различием в образцах тефлона: из графика рис. 3 следует, что с увеличением температуры скачок объема при II—III и I—III переходах уменьшается, тогда как в цитированных выше работах [2,3] получены противоположные результаты. В этой связи следует заметить, что сильный временной эффект и нерезкость перехода (помимо гистерезиса при низких температурах) затрудняют определение как самой величины давления перехода, так и скачка объема (или длины) с ним связанного.

Опыты показали, что если в процессе измерения увеличить длительность выдержки при постоянном давлении до 1 часа, то значительно увеличивается резкость перехода и сужается область размазывания.

Обращает на себя внимание также обнаруженный нами изгиб линии, разделяющей области существования I и II фаз. Очевидно, что выше 4000 кГ/см^2 давление I—II перехода может быть определено только при помощи измерений по изобаре. При этом измерения линейного расширения по изобаре 4500 кГ/см^2 при нагревании (со скоростью $7\text{--}10^\circ/\text{час.}$) до 80° и последующем охлаждении (с той же скоростью) показали, что переход II—I начинается при повышении температуры при 69° , а обратный переход — при 61° , т. е. имеет место заметный гистерезис по температуре.

Отметим также, что в области существования I фазы на кривых линейной и объемной сжимаемости при постоянной температуре и теплового расширения при постоянном давлении в диапазоне $30\text{--}100^\circ$ до 4000 кГ/см^2 нами систематически наблюдались небольшие скачки и изломы. Однако невоспроизводимость и разброс по температуре и давлению этих нерегулярностей на кривых не позволяет с достоверностью отнести их к определенным фазовым превращениям.

Существование переходов под давлением в этой области температур не было бы неожиданным, так как имеются указания на наличие ряда перекрывающихся кристаллических превращений в тефлоне при атмосферном давлении между 30 и 130° [8]. Наличие резкого изгиба кривой, разделяющей области устойчивости I и II фаз, качественное отличие переходов (с гистерезисом и без него) на почти горизонтальном и наклонном участках этой кривой и упомянутые выше нерегулярности на изотермах и изобарах приводят к мысли, что в области излома линии равновесия I и II фаз (65° и 4000 кГ/см^2) имеется еще одна тройная или какая-либо другая особая точка $P-T$ диаграммы тефлона. Решение этого вопроса и дальнейшее уточнение $P-T$ диаграммы тефлона, по-видимому, принадлежит исследованиям другими методами.

Выводы

1. Построена $P-T$ диаграмма для фторопласта-4 (промышленного политетрафторэтилена).

Гистерезис перехода по давлению наблюдается только для II—III перехода, причем он явно уменьшается с увеличением температуры. Скачок объема при II—III и I—III переходах уменьшается с ростом температуры, а для I—II перехода от температуры не зависит.

2. Получены данные объемной сжимаемости фторопласта-4 при 20 и 90° , из которых следует, что фаза высокого давления имеет значительно меньшую сжимаемость, чем фазы низкого давления.

Институт физики
высоких давлений
АН СССР

Поступила в редакцию
17 VIII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts and Sci., 76, 3, 55, 1948.
2. C. E. Weir, J. Res. NBS, 50, № 2, 1953 R. P. 2395.
3. R. J. Beecroft, C. A. Swenson, J. Appl. Phys., 30, 1793, 1959.
4. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts and Sci., 72, 45, 1937.
5. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts and Sci., 74, 21, 1940.
6. Л. Д. Лившиц, Ю. С. Геншафт, Ю. Н. Рябинин, Физика металлов и металловедение, Металлургиздат. Свердловск, 9, 726, 1960.
7. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts and Sci., 58, 165, 1923.
8. N. G. McCrum, J. Polymer Sci., 34, 127, 355, 1959.

COMPRESSIBILITY AND PHASE DIAGRAM OF FLUOROPLAST-4 AT HIGH PRESSURES**L. D. Livshitz, Yu. S. Genshaft, V. K. Markov, Yu. N. Ryabinin****S u m m a r y**

Volume changes in commercial polytetrafluoroethylene specimens under all-sided compression up to 30000 kg/cm² and temperatures up to 310° C. have been determined. The results are represented by a phase diagram (Fig. 2) and tabulation of the volume compressibilities. The compressibilities were determined by the piston displacement method and by measurement of the linear compressibilities under purely hydrostatic conditions. I—III and I—II transitions proceeded without noticeable hysteresis (up to 4000 kg/cm²), whereas it was considerably manifested in the II—III transition; values are shown on Fig. 2 by dash lines. The volume change in the I—II transition is independent of the temperature (line 2, Fig. 3), and decreases with increase in temperature for the I—III and II—III transitions (line 1, Fig. 3). The triple point has been determined as the intersection between I and III and II and III phase boundaries, its coordinates being 66°C. and 5000 kg/cm². The I and III, and II and III phase boundaries are represented by straight lines with slopes 23.5 kg/cm². deg and 31.8 kg/cm². deg., respectively, and the II—I boundary by two regions, viz., inclined (with mean slope 92 kg/cm². deg.) and horizontal. Attention has been called to the presence of hysteresis in the temperature relation on the horizontal boundary region of the II—I transition. Small irregularities have been observed on the compressibility curves of the first phase. These may perhaps be associated with phase transitions between 30 and 130° reported in earlier work [8].