

УДК 541.64:539.2

**ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ ФОРМОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ
И СВОЙСТВА ПОЛИТРИФТОРХЛОРЭТИЛЕНА**

*Фурсова К. С., Лущейкин Г. А., Малкин А. Я.,
Игонин Л. А., Войтешонок Л. А., Киселев А. П.,
Серенков В. И., Зезина Л. А.*

Изучены релаксационные переходы на блочных образцах политрифторхлорэтилена, изготовленных при разных давлениях прессования методом электретно-термического анализа. Проведено сопоставление результатов работы с известными данными по изучению релаксационных переходов для политрифторхлорэтилена. Установлено, что в области α -перехода существуют два максимума, положение и величина которых зависят от давления прессования. В области β -релаксации удается выделить три максимума. β' -Максимум появляется с ростом давления прессования, и его появление, возможно, связано с появлением упорядоченности в аморфных областях. С ростом давления величина β' -максимума, ответственного за неупорядоченную область, снижается, и при больших давлениях он исчезает полностью. Высказано предположение, что у политрифторхлорэтилена тип структуры меняется при изменении статического давления. Эти изменения структуры непосредственно отражаются на изменении физико-механических и релаксационных свойств политрифторхлорэтилена и по ним могут быть прослежены.

В процессе получения блоков из политрифторхлорэтилена (ПТФХЭ) полимер подвергается воздействию значительного давления, которое влияет на структуру и свойства материала. Существование такого эффекта хорошо известно в технологии ПТФХЭ и других полимеров [1, 2], однако причины его остаются не вполне ясными. Сложность вопроса о роли давления подчеркивается неоднозначностью его влияния на свойства материала, как это видно из рис. 1.

Можно предположить, что общей причиной влияния температурно-силового воздействия на свойства ПТФХЭ являются релаксационные процессы, происходящие в материале и смещающиеся по температурной шкале в зависимости от давления. Существование температурных переходов отчетливо фиксируется по результатам линейной дилатометрии [2].

Цель настоящей работы — изучение этого вопроса диэлектрическим методом и установление корреляции между переходами в ПТФХЭ, его структурой и физико-механическими свойствами образцов. В процессе получения образцов в зависимости от давления изменялась их степень кристалличности, а также смещалось положение релаксационных переходов и варьировалась их интенсивность. Исследование этого вопроса составило основное содержание данной работы. Следует заметить, что в работе [3] было проведено весьма детальное исследование влияния изменения степени кристалличности ПТФХЭ на его релаксационные характеристики для пленочных образцов. В настоящей работе опыты проводили с блочными образцами, поэтому сопоставление полученных результатов с данными работы [3] представляет особый интерес.

Образцы для испытаний готовили в виде дисков размером $45 \times 1,2$ мм в закрытой пресс-форме при температуре 255° ; продолжительность выдержки расплава 25 мин.; длительность выдержки под заданным давлением 5 миц.

Плотность всех изделий определяли гидростатическим методом, прочностные свойства образцов — по стандартным методикам на полосках, вырезанных из дисков.

Изучение релаксационных свойств проводили методом электретно-термического анализа, описанным в работе [4]. Этот метод заключается в поляризации полимера в электрическом поле при повышенной температуре, охлаждении в поле и в последующей термодеполяризации полученного электрета.

Основные результаты представлены на рис. 2 в виде зависимостей величины тока термодеполяризации I от температуры для частоты 10^{-3} Гц для серии образцов, полученных при разных давлениях.

На кривых $I=f(T)$ можно выделить несколько максимумов (таблица), положение которых отвечает областям релаксационных переходов в ПТФХЭ. Суммарные результаты исследований релаксационных переходов представлены на рис. 3 в виде диаграммы в координатах частота, при которой измеряются диэлектрические свойства, — температура перехода, где оригинальные данные сопоставлены с результатами работы [3].

Данные настоящей работы получены при очень низкой частоте $f_m \approx 10^{-3}$ Гц, а данные работы [3] относятся к высокочастотной области. При этом в настоящей работе, как и в работе [3], сопоставляли образцы

Температуры релаксационных переходов в зависимости от давления прессования

Давление при прессовании, kG/cm^2	Плотность, g/cm^3	Переходы									
		α'		α''		β'		β''		γ_c	
		I_m, A	$T, {}^\circ\text{C}$	I_m, A	$T, {}^\circ\text{C}$	I_m, A	$T, {}^\circ\text{C}$	I_m, A	$T, {}^\circ\text{C}$	I_m, A	$T, {}^\circ\text{C}$
100	2,1163	8,9	125	10	140	1,2	55	—	—	1,3	-28
500	2,1231	6,65	125	5,5	140	1,0	44	1,9	88	0,4	-25
1000	2,1304	6,65	125	8,7	140	1,1	60	1,8	82	0,5	-25
1500	2,1204	5,1	132	—	—	0,7	—	0,9	80	1,1	-30

с различной степенью кристалличности λ . Из рис. 3 видно, что полученные в настоящей работе точки ложатся на продолжение зависимостей $\lg f_m(T)^{-1}$, построенных по данным работы [3].

Сегментальная релаксация в области α -перехода существенно зависит от термической предыстории образцов, что объясняется разным содержанием кристаллической фазы и разной морфологией кристаллитов. Действительно, основные различия в свойствах образцов ПТФХЭ, полученных при разном давлении, проявляются в области температур $120-140^\circ$, что отвечает α -релаксации ПТФХЭ. Можно полагать, что α -максимум у ПТФХЭ связан с релаксацией в кристаллических областях [3]. Из рис. 2, в видно, что α -максимум расщепляется на два максимума — α' и α'' . Четко разрешенный α'' -максимум наблюдается у образца, полученного при давлении $100 \text{ kG}/\text{cm}^2$, а α' -максимум проявляется в виде «плеча». Повышение давления до $500 \text{ kG}/\text{cm}^2$ меняет картину на обратную: α' -максимум выражен

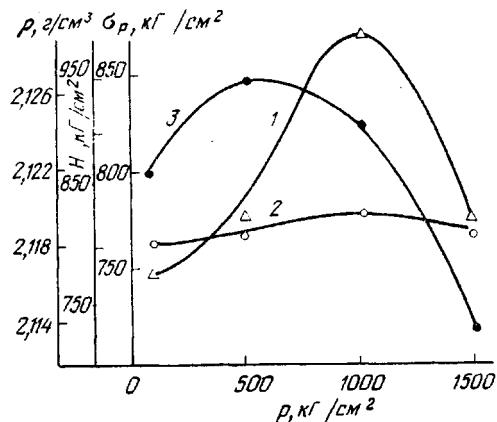


Рис. 1. Зависимость плотности ρ (1), твердости H (2) и разрушающего напряжения при разрыве σ_0 (3) изделий ПТФХЭ от давления прессования

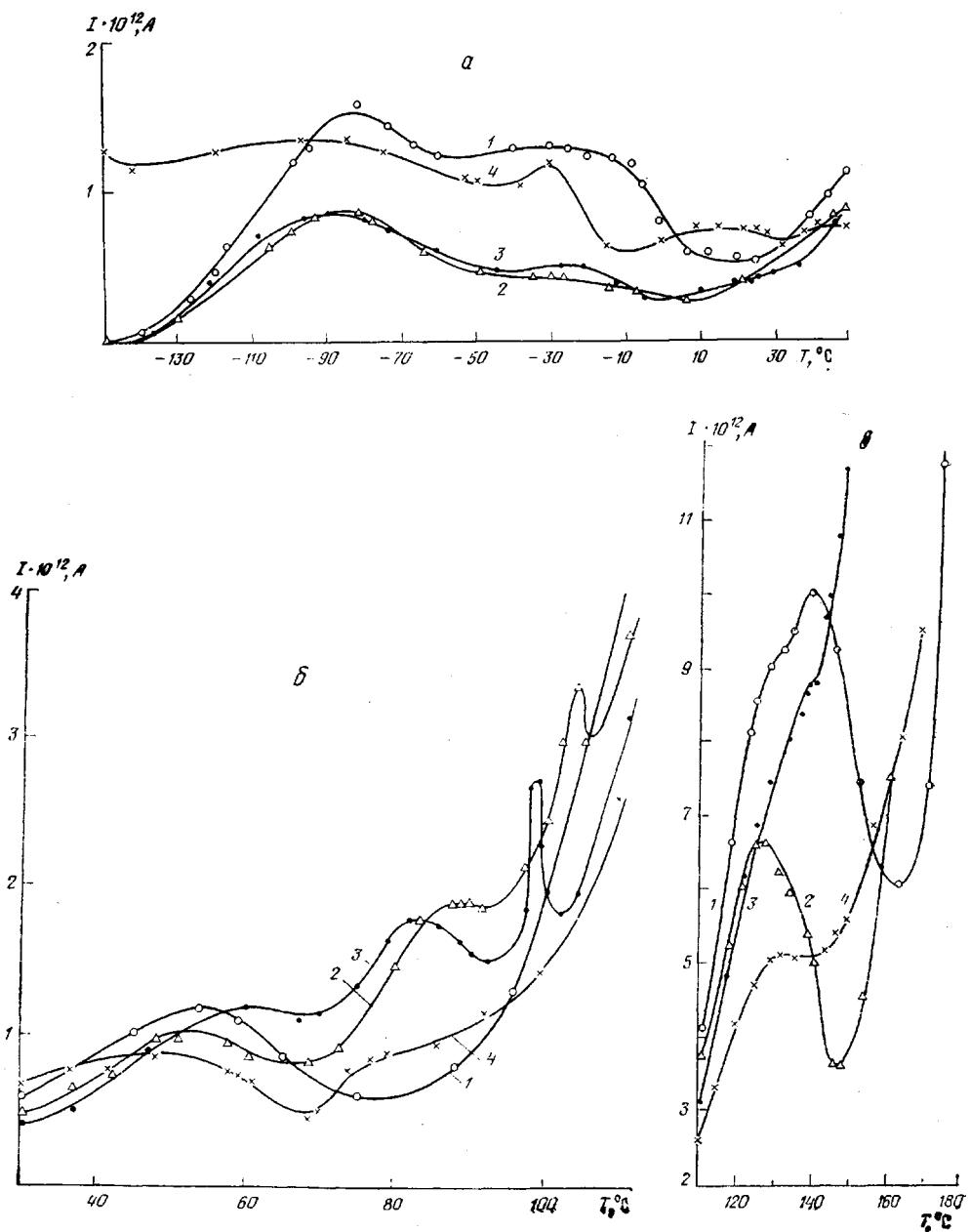


Рис. 2. Зависимость величины тока термодеполяризации I от температуры в интервале $-130 - +30^\circ$ (а); $40 - 120$ (б) и $100 - 180^\circ$ (в) для образцов, отпрессованных при давлениях: 100 (1); 500 (2); 1000 (3) и 1500 (4) kG/cm^2

четко, а α'' -максимум проявляется в виде перегиба. При этом вне зависимости от давления прессования положения α' - и α'' -максимумов не меняются. Но при дальнейшем повышении давления интенсивность релаксационных процессов в области α -перехода падает, так что соответствующий максимум потерян исчезает. Можно полагать, что с ростом давления прессования кристалличность меняется не вследствие увеличения толщины кристаллита, ибо в противном случае наблюдалось бы смещение α -максимума в сторону более высоких температур, как это наблюдалось при

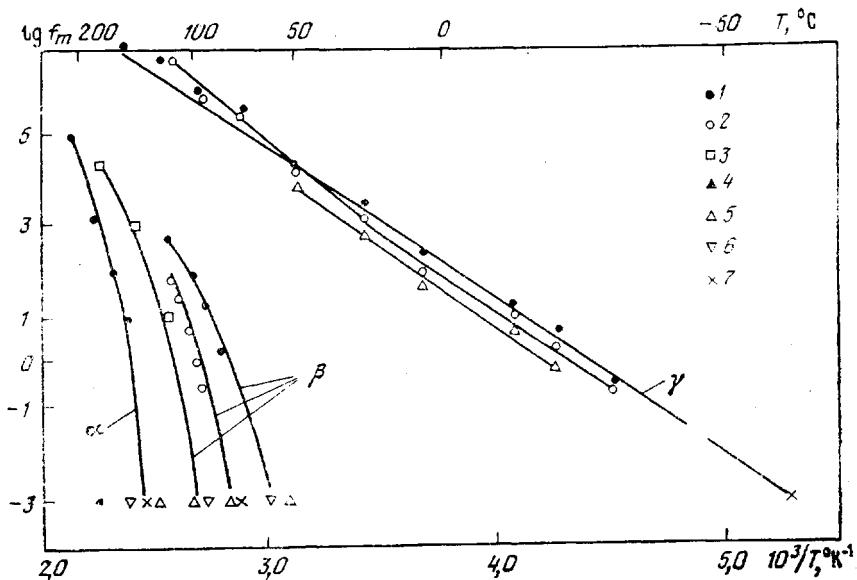


Рис. 3. Зависимость $\lg f_m$ от $1/T$ для различных образцов ПТФХЭ при степенях кристалличности $\lambda=0,8$ (1); 0,44 (2); 0,73 (3); 0,12 (4) и давлениях прессования $p=500$ (5); 1000 (6) и 1500 $\text{kG}/\text{см}^2$ (7)

реализации этого максимума в работе [3]. На самом же деле при увеличении давления прессования, как уже говорилось, α' - и α'' -максимумы не меняют своего положения. В качестве возможного механизма этого явления можно говорить о том, что повышение давления, препятствуя молекулярной подвижности, исключает рост кристаллитов и приводит к образованию мелкокристаллической структуры ПТФХЭ.

В области β -релаксации удается выделить несколько максимумов, которые в порядке возрастания температуры обозначаются β' , β'' и β''' . При относительно низком давлении прессования наблюдается только β' -максимум. С увеличением давления до 500 $\text{kG}/\text{см}^2$ появляются β'' - и β''' -максимумы. Увеличение давления до 1000 $\text{kG}/\text{см}^2$ приводит к уменьшению интенсивности β -максимумов и смещению их в сторону более низких температур.

При давлении порядка 1500 $\text{kG}/\text{см}^2$ β' -максимум вырождается полностью. Согласно работе [3], β' -максимум соответствует релаксации в аморфной области в высококристаллическом отожженном образце, этот переход наблюдается в образце со степенью кристалличности $\lambda=0,80$ с типичной сферолитной структурой. Подавление β' -перехода с ростом давления прессования свидетельствует о механодеструкции, происходящей при больших давлениях. Возникновение β'' -максимума, возможно, связано с появлением упорядоченности в аморфных областях полимера, расположенных на границах с кристаллитами [4, 5]. С ростом давления величина β' -максимума, ответственного за неупорядоченную область, снижается, и при больших давлениях он исчезает полностью.

В области отрицательных температур также наблюдается два максимума, один из которых соответствует γ -релаксации и связан с наличием дефектов в кристалле. Таким образом, изменение давления прессования приводит к сильной модификации структуры ПТФХЭ. В данной работе тип структур меняется при изменении статического давления, и они соответствуют указываемым в работе [3]. Эти изменения структуры непосредственно отражаются на изменении релаксационных свойств ПТФХЭ и по ним могут быть прослежены. Данные по температурам переходов для

ПТФХЭ, полученные динамическим методом, совпадают с данными, полученными методом двойной линейной дилатометрии для образцов, спрессованных при температуре 180° и давлении прессования 100 и 1500 кг/см²: β -переход при 90°, α -переход — при 150°.

Структурные превращения при прессовании влекут за собой изменения физико-механических свойств полимера, причем материал с оптимальными характеристиками может быть получен лишь в определенном диапазоне давлений прессования.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
7 II 1978

Литература

1. Л. А. Игонин, Высокомолек. соед., A10, 2713, 1968.
2. К. С. Фурсова, Л. А. Игонин, В. И. Серенков, Сб. Производство и переработка пластмасс, НИИПМ, 1976, № 6, стр. 24.
3. Дж. Д. Гофман, Г. Вильямс, Е. Пасаглиа, Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. Р. Бойера, «Мир», 1968.
4. Г. А. Лущекин, Л. И. Войтешонок, Высокомолек. соед., A17, 429, 1975.
5. В. И. Бекичев, Г. М. Бартенев, Высокомолек. соед., A12, 1240, 1970.

THE EFFECT OF MOLDING PRESSURE ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYTRIFLUOROCHLOROETHYLENE

Fursova K. S., Lushcheikin G. A., Malkin A. Ya., Igonin L. A.,
Voiteshonok L. A., Kiselev A. P., Serenkov V. I., Zezina L. A.

Summary

Relaxation transitions have been studied using polytrifluorochloroethylene block specimens prefabricated under different pressures of molding by the method of electret-thermal analysis. The results of this work have been compared to the known data concerning the study of the polytrifluorochloroethylene relaxation transitions. It has been found that in the α -transition region there are two maxima, the position and value of which depend on a molding pressure. In the β -relaxation region one succeeds in selecting three maxima. The β'' -maximum results from the increase in molding pressure and its appearance is, possibly, related to the appearance of ordering in amorphous regions. With increasing in pressure the value of the β' -maximum responsible for the disorder region decreases, and under large pressures it vanishes completely. It is proposed that a type of the polytrifluorochloroethylene structure varies along with the variation in static pressure. These structure variations are immediately reflected on the variation in the physical and mechanical properties of polytrifluorochloroethylene can thereby be followed up.