

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1979

УДК 541.64 : 532.135

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИТРИФТОРХЛОРЭТИЛЕНА

*Малкин А. Я., Фурсова К. С., Киселев А. П.,
Серенков В. И.*

Исследованы возможности применения различных реологических методов для исследования особенностей поведения политрифторхлорэтилена в вязкотекучем состоянии. Показано, что политрифторхлорэтилен не переходит в вязкотекучее состояние и проявляет типичные свойства расплавов в очень ограниченном температурном диапазоне. При этом вязкость расплава весьма высокая, а ММР промышленных партий узкое. Вследствие этого политрифторхлорэтилен уже при небольших скоростях сдвига переходит в вынужденное высокоэластическое состояние и теряет способность к течению. Возможность течения со стороны низких температур при длительном деформировании ограничена эффектом ориентационной кристаллизации, а со стороны высоких — процессами термодеструкции.

Политрифторхлорэтилен (ПТФХЭ) представляет собой очень сложный объект для реологических исследований, поскольку интервал температур, в котором он находится в вязкотекучем состоянии, очень узок, вязкость расплава высока, а термостабильность полимера недостаточна для проведения сколько-нибудь длительных измерений. Видимо, этим объясняется фактически полное отсутствие в научной литературе сведений о реологии ПТФХЭ, несмотря на их практическую и теоретическую значимость для оценки технологических свойств материала.

Целью настоящей работы является изучение возможности применения различных реологических методов для исследования особенностей поведения ПТФХЭ в вязкотекучем состоянии и изучение особенностей поведения ПТФХЭ при течении по сравнению с расплавами других термопластов.

Одной из конкретных целей настоящей работы было сопоставление между собой различных партий ПТФХЭ и полимеров разного происхождения. В качестве объектов для исследования использовали ПТФХЭ марки «Дайфлон», Япония (образец 1), а также отечественные образцы, которые ниже будут обозначаться как образцы 2 и 3, отвечающие разным опытным партиям ПТФХЭ. К сожалению, прямая оценка молекулярных характеристик ПТФХЭ невозможна из-за нерастворимости полимера. Поэтому первоначальную оценку партий ПТФХЭ проводили по температуре потери прочности (ГОСТ 13744-68). Однако ниже будет показано, что чувствительным способом характеристики и сравнения образцов ПТФХЭ может быть оценка их реологических свойств в области низких напряжений сдвига. Эта возможность в принципе хорошо понятна из общих соображений о влиянии молекулярных параметров на вязкостные свойства расплавов полимеров [1], но никогда ранее не была реализована для ПТФХЭ.

Измерение реологических свойств проводили различными способами. Во-первых, для первичной оценки границ вязкотекущего состояния использовали «термометрический метод». По этому методу порошкообразный образец ПТФХЭ массой 250 мг помещали между двумя плавающими поршнями в цилиндре радиусом 5 мм. С двух сторон создавали усилие, эквивалентное давлению в $8 \cdot 10^6$ Па. Затем периодически перемещали всю систему поршень — образец — поршень с помощью привода пресса со скоростью 1 см/мин в одну и другую сторону на расстояние, равное высоте образца. Измеряли избыточное усилие P , необходимое для перемещения образца, и по его величине рассчитывали эффективное значение касательного напряжения $\tau = PR/2L$ (L — высота и R — радиус таблетки) на границе образец — стенка цилиндра. Экспе-

рименты проводили в условиях повышения температуры T со скоростью 2 град/мин, так что результатом измерений была зависимость напряжения сдвига по стенке от температуры $\tau_c(T)$. Этот метод дает качественно такие же результаты, что и более строгий метод капиллярной вискозиметрии (см. ниже), но позволяет особенно четко обнаружить начало области структурирования при повышении температуры.

Во-вторых, применяли метод ротационной вискозиметрии с использованием рабочего узла типа диск – диск под некоторым избыточным давлением. В этом случае результаты измерений представляли в виде обычных кривых течения – зависимостей скорости сдвига от напряжения сдвига τ . При этом τ рассчитывали как $3\rho/2\pi R_0^3$, а за γ принимали «среднее значение» этой величины $\gamma=3\Omega R_0/4H$, где ρ – измеряемый крутящий момент, Ω – угловая скорость вращения; R_0 – радиус дисков, H – высота образца. При таком определении γ отношение $\tau/\gamma=2\rho H/\pi R_0^4$ дает истинное значение вязкости, если исследуемая среда обладает свойствами ньютоновской жидкости.

В-третьих, использовали метод капиллярной вискозиметрии в режиме задаваемой приводом прибора постоянной скорости движения поршня в резервуаре, что обеспечивает постоянный объемный расход Q . При этом измеряли нагрузку, необходимую для поддерживания заданной скорости движения поршня. Этот метод применяли в области относительно высоких эффективных скоростей сдвига γ , оцениваемых по простейшей формуле: $\gamma=4Q/\pi r^3$, где r – радиус капилляра, в наших опытах равный 2 мм. Напряжение сдвига на стенке τ_c , получаемое по этому методу, рассчитывали обычным методом без учета входовых поправок. Опыты проводили при временах прогревания 5 и 15 мин. соответственно.

Результаты термометрической оценки температурных переходов в расплаве ПТФХЭ приведены на рис. 1, где представлены типичные наблюдаемые зависимости $\tau_c(T)$, относящиеся к различным образцам для разной длительности t_0 температурной обработки. Общим для всех исследованных образцов является область I – падение τ_c после плавления ПТФХЭ (температура плавления полимера, согласно [2], близка 220°), затем следует область II, в которой τ_c изменяется слабо и существует более или менее отчетливо выраженный максимум τ_c с последующим падением его в высокотемпературной области III. При этом зависимости $\tau_c(T)$, отвечающие различным длительностям термостатирования, могут либо совпадать, либо не совпадать друг с другом.

Низкотемпературная область I снижения τ_c , очевидно, связана с уменьшением эффективной вязкости расплава по мере роста температуры, а высокотемпературная область III падения τ_c – с термодеструкцией полимера, приводящей в конце концов к практически полному разложению полимера. Область минимума τ_c или плато, наблюдаемого для некоторых партий ПТФХЭ, обусловлена конкуренцией снижения вязкости с ростом температуры и химических процессов структурирования. Именно эта область, которая отмечена на рис. 1 римской цифрой II, отвечает вязкотекучему состоянию полимера, в котором уровень вязкостей приемлем для реального наблюдения течения и осуществления процессов формования ПТФХЭ. Поэтому по протяженности этой области на температурной шкале и ее постоянству при длительном термостатировании полимера следует судить о технологических свойствах различных образцов ПТФХЭ, а конкретные значения границ этой области T_A и T_B и допустимой продолжительности термостатирования (5 или 15 мин.) дают основания для выбора температурно-временных режимов формования изделий из ПТФХЭ. При этом чем шире область II и чем слабее выражено влияние на нее продолжительности термостатирования, тем лучшими технологическими свойствами обладает материал, так как тем в меньшей степени он чувствителен к колебаниям режима формования изделий.

В отличие от ПТФХЭ при испытании типичных термопластов по термометрическому методу характерно монотонное падение τ_c по мере повышения температуры. Наличие в случае ПТФХЭ области плато и даже восстановление τ_c при повышении температуры заставляет отнести этот материал к структурирующимся. Механизм структурирования может быть связан с реакциями сохраняющих химическую активность концевых групп в цепи ПТФХЭ.

Для понимания общих закономерностей и особенностей поведения различных партий ПТФХЭ в вязкотекучем состоянии основную роль играет прямое измерение вязкостных свойств расплава в широком диапазоне скоростей сдвига. Основные экспериментальные результаты, относящиеся к этому вопросу, представлены в виде «кривых течения», т. е. в координатах $\lg \tau - \lg \dot{\gamma}$, на рис. 2. При этом для построения кривых течения брали точки, отвечающие термостатированию в течение 15 мин. при соответствующей температуре и кратковременным вискозиметрическим измерениям. Последнее существенно, поскольку при длительном деформировании вязкость расплава ПТФХЭ изменяется, что будет обсуждено в дальнейшем.

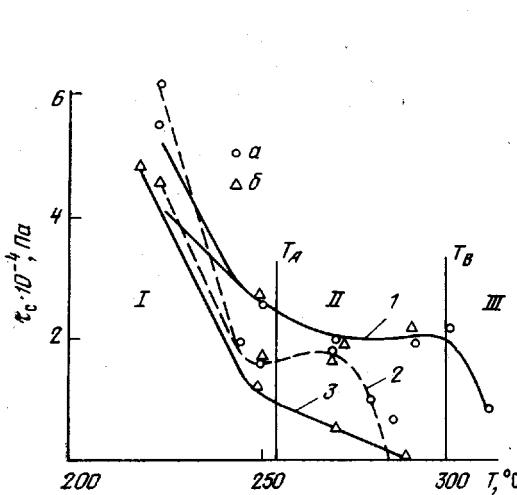


Рис. 1

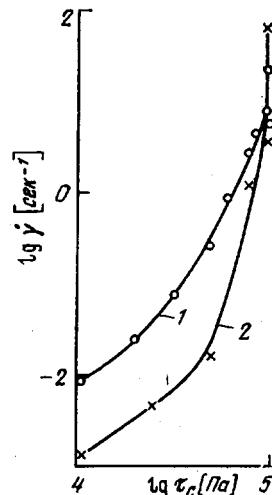


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость напряжения сдвига τ_c от температуры для образцов ПТФХЭ 1 (1), 2 (2) и 3 (3) при термостатировании в течение 5 (а) и 15 мин. (б)

Рис. 2. Зависимость скорости сдвига $\dot{\gamma}$ от напряжения сдвига τ для образцов ПТФХЭ 1 (1) и 2 (2); температура 250°

При рассмотрении рис. 2 следует иметь в виду, что на нем представлена прежде всего зависимость частоты вращения от крутящего момента, нормированного по геометрическим размерам образца, или же зависимость перепада давления p от объемного расхода Q , полученная при проведении измерений на капиллярном приборе и нормированная по размерам капилляра. Эта нормировка измеряемых величин по геометрическим характеристикам рабочего органа измерительного устройства проводится так, как это обычно делается в вискозиметрии. Но при этом следует иметь в виду (как это было впервые показано в работах [3–5]), что величины τ и $\dot{\gamma}$, использованные при построении рис. 2, вовсе не обязательно имеют физический смысл напряжения и скорости сдвига.

Более того, следуя общей концепции относительной деформации расплавов полимеров при высоких напряжениях (скоростях), развитой в работах [3–5], можно по характеру показанных на рис. 2 графиков высказать определенные суждения об особенностях течения и деформаций различных марок ПТФХЭ в зависимости от режима нагружения. Действительно, в области низких скоростей наблюдается типичная для расплавов полимеров (см., например, [1]) область аномально-вязкого течения, причем ветви кривых течения, построенных для разных образцов, очень сильно расходятся. В этой области величины τ и $\dot{\gamma}$ имеют прямой смысл напряжения и скорости сдвига соответственно. Поэтому точки на нижней ветви кривой течения характеризуют вязкостные свойства исследованных образцов, а их

положение свидетельствует об очень резкой зависимости эффективной вязкости (определенной здесь как $\eta = \tau/\dot{\gamma}$) от происхождения (т. е. технологии получения) сравниваемых образцов расплавов ПТФХЭ. В этом смысле данные вискозиметрических измерений чрезвычайно показательны и чувствительны к структуре материала. Наблюдаемые различия, очевидно, как это бывает в реологии полимеров, связаны с особенностями молекулярных характеристик (и, может быть, до некоторой степени, с образованием надмолекулярной структуры в расплаве) сопоставляемых образцов. Действительно, из представленных данных можно сделать вывод, что молекулярная масса образца 2 существенно выше, нежели образца 1. Если считать, что наибольшие измеренные значения вязкости близки к ньютоновским (предельно высоким), то наблюдаемое различие в вязкости сравниваемых образцов при 230° превышает стократное, а в молекулярных массах — пятикратное; эта оценка основана на использовании обычной формулы (см., например, [1]), причем образец 1 обладает существенно меньшей молекулярной массой, нежели все остальные исследованные образцы ПТФХЭ.

Это суждение о сильной разнице вязкостей сравниваемых образцов, а следовательно, и молекулярных масс, относится только к области достаточно низких скоростей (точнее, напряжений) сдвига. По мере увеличения напряжения проявляется различие между формой кривой течения образцов 1 и 2, которое состоит в том, что для образца 1 свойственно более сильное падение эффективной вязкости по мере роста напряжения сдвига, чем для других образцов. Действительно, при увеличении напряжения от $1 \cdot 10^4$ до $8 \cdot 10^4$ Па при 250° вязкость образца 1 уменьшается в 43,5 раз, а образца 2 только в 4 раза. Эти особенности проявления аномалии вязкости, согласно [5, 6], могут быть связаны с полидисперсностью сравниваемых образцов: слабая аномалия вязкости (слабо выраженная зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига) типична для монодисперсных полимеров или образцов с узким ММР, а сильно выраженная аномалия вязкости — для полидисперсных полимеров или смесей монодисперсных образцов. Отсюда непосредственно следует вывод, что образец 1 по сравнению с образцом 2 (и другими изученными образцами) обладает существенно более широким ММР.

Независимым подтверждением значительно более широкого ММР образца 1 служат результаты измерений степени высокоэластического разбухания струи, выходящей из канала (капилляра). Типичные наблюдаемые значения D/D_0 (D — диаметр струи, D_0 — диаметр канала) для образцов 2 и 3 близки к единице (т. е. «разбухание» практически отсутствует), в то время как для образца 1 $D/D_0 = 1,8$ при 250° . Величина D/D_0 непосредственно отражает высокоэластичность расплава, а следовательно, характеризует его ММР [6]. Значительно более низкие значения D/D_0 , наблюдавшиеся для образцов 2 и 3, непосредственно отражают их существенно узкое ММР по сравнению с образцом 1.

Особо важное значение для рассмотрения данных, представленных на рис. 2, имеет переход к вертикальным ветвям кривых. Здесь исчезает влияние структуры образца на его измеряемые характеристики и наблюдается чрезвычайно резкий (скачкообразный) рост объемного расхода при практически неизменном значении «критического» напряжения $\tau_c \approx 1 \cdot 10^5$ Па, которое не зависит ни от происхождения образца ПТФХЭ, ни от температуры. При обсуждении физического смысла и значения этого результата следует обратиться к аналогичным по форме зависимостям, описанным и подробно исследованным в работах [3–5] на примере ряда модельных монодисперсных соединений с различной длиной и жесткостью цепи и их смесей. В этих работах наблюдался «срыв», т. е. переход от истинной кривой течения к вертикальным ветвям, когда при продавливании полимера через капилляр объемный расход переставал зависеть от температуры, молекулярной массы и, соответственно, вязкости расплава полимера, и при некотором критическом напряжении сдвига τ_c наблюдалось скачкообразное

изменение объемного расхода. В цитируемых работах было доказано, что это явление обусловлено переходом расплава полимера из текучего в вынужденное высокоэластическое состояние, вследствие чего полимер утрачивает способность течь (при достаточно высоких скоростях, критическое значение которых зависит от времени релаксации, т. е. в конечном счете от вязкости полимера), и течение сменяется скольжением квазивысокоэластического материала по стенке измерительного прибора. Это проявляется как резкое возрастание объемного расхода с более или менее выраженной неустойчивостью потока и проявлением поверхностных дефектов и искажений.

Аналогичным образом проявляется эффект перехода в высокоэластическое состояние при деформировании полимера в ротационном приборе, однако «срыв» в этом случае наступает при меньшем в несколько раз критическом значении касательного напряжения τ_s [7].

Совершенно такие же явления наблюдаются нами для ПТФХЭ, и поэтому они могут рассматриваться с тех же позиций. Поэтому вертикальная ветвь на рис. 2 отражает скольжение ПТФХЭ по твердой стенке, но никак не течение, а напряжение τ_s в области срыва, измеряемое капиллярным методом при задании постоянного объемного расхода (отвечающего кажущейся скорости сдвига $\dot{\gamma}=0,43 \text{ сек}^{-1}$), действительно оказалось в несколько раз большим, нежели τ_s , найденное по срыву в ротационном приборе, и практически таким же по порядку величины, как и значение τ_s , найденное для других полимеров в работах [3–5]. Это количественно подтверждает обсуждаемый механизм реологических явлений, наблюдавшихся при деформировании ПТФХЭ.

Интересно заметить, что даже характер поведения ПТФХЭ в высокоскоростной области — отклонение кривых течения (не показано на рис. 2), полученных методом капиллярной вискозиметрии, в сторону условных напряжений, больших τ_s , — оказался подобным наблюдавшемуся в работах [3, 4] для других полимеров совершенно иной химической природы. Это еще раз указывает на общность механизма потери текучести расплавов самых различных полимеров при их высокоскоростном деформировании. В высокоскоростной области (за пределами вертикальной ветви на рис. 2) в ряде случаев наблюдается обратный переход от неустойчивого течения с сильными искажениями поверхности струи к экструзии гладкой струи-прутка. Подобное явление ранее было описано для аналога ПТФХЭ — политетрафторэтилена [8], и в обоих случаях оно может быть связано с исключительно низкой адгезией фторполимеров к твердой стенке канала. Это дает определенные основания к возможности резкого повышения скорости формования прутка из ПТФХЭ в режиме высокоскоростного скольжения, если только этому не будут препятствовать другие причины, например появление нежелательной анизотропии полимера, обусловленной ориентационной кристаллизацией.

Некоторые особенности поведения ПТФХЭ можно объяснить лишь их отклонением от предельного случая монодисперсных образцов, который должен рассматриваться как модельный. Но даже и по этому показателю, как уже говорилось выше, образцы 2 и 3 приближаются к полимерам с узким ММР, для которых характерен резко выраженный «срыв», а образец 1, обладающий большей полидисперсностью, ведет себя подобно смеси узких фракций с растянутой областью аномально-вязкого течения до перехода к вертикальному участку кривой; благодаря этому течение полимера удается осуществить вплоть до скоростей, значительно больших, нежели могут быть достигнуты при формировании образца 2. В силу того, что вертикальные ветви кривых на рис. 2 отвечают не течению, а скольжению, они не показательны для сравнения различных партий ПТФХЭ между собой, и любые измерения при скоростях, соответствующих этим участкам кривых, не дают основания для оценки технологических свойств материала, так как эти участки не связаны с осуществлением необратимого

течения ПТФХЭ. Такая характеристика может быть получена только по нижним ветвям кривой течения. Поэтому сравнение различных партий между собой, в частности для оценки их технологических свойств, следует проводить при напряжениях $\tau \ll \tau_c$, причем именно при задании напряжения сдвига, а не скорости, так как испытания в режиме $\tau = \text{const}$ позволяют с уверенностью воспроизвести режим течения расплавов ПТФХЭ в отличие от режима, задаваемого нормируемой скоростью сдвига, поскольку неустойчивость течения и переход к проскальзыванию могут возникать уже при очень низких скоростях.

Рис. 3. Спектры пропускания для образцов ПТФХЭ 1 (1), 2 (2) и 3 (3) при длительности термостатирования 5 мин. и образца 3 (4) при длительности термостатирования 20 мин.

Рис. 4. Зависимость скорости сдвига от длительности термостатирования без деформирования и от продолжительности деформирования расплава при температурах, °С: 270 (I); 250 (II) и 230 (III) при непрерывном (1) и периодическом (2) деформировании; напряжение $\tau = 10^4 \text{ Pa} = \text{const}$

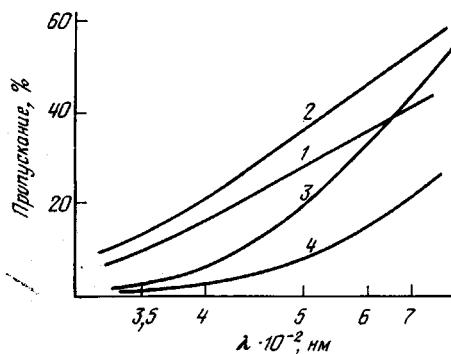


Рис. 3

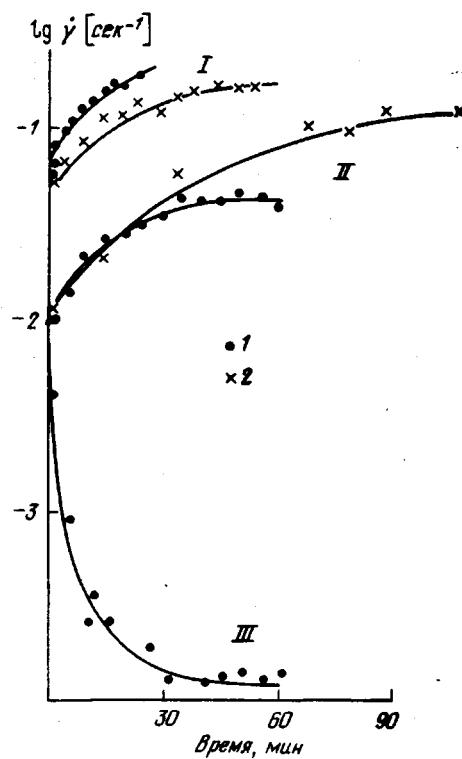


Рис. 4

Возможной причиной трудностей, появляющихся при использовании для испытания ПТФХЭ низких скоростей, является химическая нестабильность его при температурах испытаний; это тем более существенно, что измерения вязкости расплава при низких скоростях сдвига, которые только и могут создаваться при $\tau \ll \tau_c$, должны проводиться весьма длительное время.

Термическая неустойчивость ПТФХЭ до известной степени связана с особенностями строения макромолекулы; с регулярностью цепи или с химической природой концевых групп. О различии в термической стабильности образцов ПТФХЭ разного происхождения свидетельствует, например, сопоставление изменения их оптической прозрачности в видимом диапазоне световых волн*. На рис. 3 представлены спектры пропускания образцов ПТФХЭ, отпрессованных при разных временах выдержки.

Относительное пропускание образца 3 в области 400—500 нм, характеризующей желтизну образца, значительно меньше по сравнению с образцами

* Спектры пропускания образцов ПТФХЭ в виде прессованных прозрачных таблеток толщиной 1 мм были получены В. В. Гурьяновой на спектрофотометре «Specord» UV Vis в области 400—800 нм.

1 и 2. Это может свидетельствовать об образовании в полимере хромофорных структур в результате деструктивных процессов.

Вопрос об изменении реологических свойств ПТФХЭ при продолжительном деформировании, вообще говоря, не сводится только к проблеме нетермостабильности полимера при высоких температурах испытания. Из рис. 1 было видно, что во многих случаях даже 30-минутная выдержка ПТФХЭ при температуре порядка 270° не отражается на его реологических свойствах. Наряду с этим, непрерывное деформирование в течение того же времени в области вязкотекучего состояния приводит к существенным изменениям вязкостных свойств ПТФХЭ. Это следует из рис. 4, где представлено изменение эффективной скорости сдвига во времени при деформировании ПТФХЭ в ротационном приборе в условиях задания различных касательных напряжений, отвечающих области значений, существенно меньших τ_c . Здесь отчетливо видно, что деформирование при 230° (температура, близкой к температуре плавления ПТФХЭ) приводит к росту сопротивления сдвига (повышению эффективной вязкости), в то время как при более высокой температуре сдвиг во всех случаях способствует снижению эффективной вязкости. Рост сопротивления деформированию вследствие сдвига при температурах, близких к области плавления, по-видимому, обусловлен эффектом «ориентационной кристаллизации», действительно приводящей к росту эффективной вязкости вплоть до прекращения течения [9, 10]. Существование эффекта ориентационной кристаллизации ограничивает возможности формования изделий из ПТФХЭ со стороны низких температур, поскольку этот эффект не только вызывает необходимость повышения усилий формования, но и приводит к сильной анизотропии изделий с сопутствующими ей разрывами расплава (подобно тому, как это наблюдалось в работе [9]) и возникновением сильных дефектов вплоть до появления пор в готовом изделии.

Повышение температуры и удаление от области фазового перехода ПТФХЭ исключает ориентационную кристаллизацию. Наблюдаемое при $250-270^\circ$ падение вязкости при длительном термостатировании вызвано термодеструкцией полимера, превалируемой над процессами структурирования. В сущности, такую же картину можно наблюдать для некоторых образцов по термометрическим данным (рис. 1), из которых следует, что с увеличением длительности прогревания сопротивление деформированию, характеризуемое величиной τ_c , падает во времени.

Интересно заметить, что в случае ПТФХЭ наблюдаются по существу все специфические физико-химические процессы, характерные для любых расплавов полимеров (течение, ориентационная кристаллизация, структурирование, деструкция), но они имеют место в узком интервале температур, границы которого в известной степени зависят от происхождения образца. При этом диапазон температур, в котором ПТФХЭ ведет себя как вязкий расплав, подобный обычным термоластам, очень узок; например, для образца 3 (рис. 1) он составляет $250 \pm 5^\circ$. Это заставляет с особой осторожностью подходить к выбору режимов переработки ПТФХЭ, который вообще ограничен весьма жесткими рамками, к тому же зависящим от не всегда улавливаемых традиционными методами особенностей строения конкретного образца ПТФХЭ.

Таким образом, в настоящей работе показано, что ПТФХЭ может переходить в вязкотекучее состояние и проявлять типичные свойства расплавов термоластов, однако в очень ограниченном температурном диапазоне. При этом вязкость расплава ПТФХЭ весьма высока, а ММР узкое, вследствие чего при повышении напряжений сдвига до величин порядка 10^5 Па полимер переходит в вынужденное высокоэластическое состояние и теряет способность течь. Вязкостные свойства ПТФХЭ в области низких скоростей сдвига в сильной степени зависят от происхождения полимера, что обусловлено варьированием молекулярных масс и полидисперсности исследованных образцов. Возможность течения со стороны низких температур

ограничена эффектом ориентационной кристаллизации, а со стороны высоких — интенсивно развивающимися химическими процессами структурирования и термодеструкции. Узость диапазона устойчивого течения ПТФХЭ является основной причиной трудностей при переработке этого полимера в изделие, а выбор рекомендуемого технологического режима формования изделий из ПТФХЭ должен опираться на оценку реологических свойств конкретных партий полимера и ограничиваться жесткими рамками границ устойчивого течения расплава.

Научно-производственное объединение
«Пластмассы»

Поступила в редакцию
10 III 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Реология полимеров, «Химия», 1977.
2. Дж. Д. Гофман, Г. Вильямс, Е. Пассаглиа, В сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968, стр. 193.
3. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Ю. Г. Иновский, Е. К. Борисенкова, Г. В. Ярлыков, Г. В. Бережная, В. П. Шаталов, В. Г. Шалганова, В. П. Юдин, Высокомолек. соед., A14, 2425, 1972.
4. G. V. Vinogradov, A. Ya. Malkin, Yu. G. Yanovskit, E. K. Borisenkova, B. V. Yarlykov, G. V. Bereznaya, J. Polymer Sci., 10, A-2, 1061, 1972.
5. G. V. Vinogradov, A. Ya. Malkin, V. V. Volosevitch, Appl. Polymer Symp., 1975, № 27, 47.
6. A. Ya. Malkin, N. K. Blinova, G. V. Vinogradov, M. P. Zabugina, O. Ya. Sabsai, V. G. Shalganova, I. Yu. Kirchevskaya, V. P. Shatalov, Europ. Polymer. J. 10, 445, 1974.
7. А. Я. Малкин, Б. В. Ярлыков, Механика полимеров, 1978, 930.
8. J. P. Tordella, Trans. Soc. Rheol., 7, 231, 1963.
9. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Е. К. Борисенкова, Б. В. Ярлыков, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 179, 1366, 1968.
10. T. Kawai, T. Matsumoto, M. Kato, H. Maeda, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 222, 1, 1968.

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLYTRIFLUOROCHLOROETHYLENE

*Malkin A. Ya., Fursova K. S., Kiseleva A. P.,
Serenkov V. I.*

Summary

This paper presents an investigation of how it is possible to use different rheological methods for the study of the specific behavior of polytrifluorochloroethylene in a viscous-flow state. It is shown that polytrifluorochloroethylene transits into the viscous-flow state and has the typical properties of melts in the strictly confined temperature range. At the same time the viscosity of polytrifluorochloroethylene is very high, and the mass-molecular distribution of industrial lots is narrow. In this connection, polytrifluorochloroethylene already under small shear rates transits into a forced high-elastic state and loses an ability to flow. On the side of low temperatures, the ability to flow is restricted under long deformation by the effect of orientation crystallization, and on the side of high temperatures — by thermal degradation processes.
