

УДК 541.64:547.321

**СВЯЗЬ СОСТАВА И СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРОВ
ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА**

Трускова Л. И., Квачева Л. А., Сажин Б. И.,
Эйдельнант М. П., Ерохова В. А.

Динамическим, механическим и диэлектрическим методами в интервале температур $-150 - 200^\circ$ исследовано влияние состава сополимера тетрафторэтилена и перфторметилвинилового эфира на молекулярную подвижность и температуры переходов. Показано, что в исследуемых сополимерах имеется две температуры стеклования и с увеличением звеньев эфира в сополимере интервал между ними сокращается. Величина динамического модуля упругости сополимеров в стеклообразном состоянии возрастает, а в высокоэластическом уменьшается с ростом содержания звеньев эфира в сополимере. Установлены зависимости физико-механических и реологических свойств от соотношения сомономеров в сополимере.

С помощью сополимеризации получают материалы с заранее заданным комплексом свойств; например, путем сополимеризации тетрафторэтилена (ТФЭ) с другими мономерами получают различные марки фторопластов, отличающиеся от ПТФЭ способностью перерабатываться методами литья и экструзии [1]. Частичная замена групп CF_2 в молекуле ПТФЭ на другие группы приводит, как известно, к существенным изменениям как физико-механических, так и диэлектрических свойств [1, 2].

Динамические, механические и диэлектрические релаксационные свойства ПТФЭ и его сополимеров с гексафтормаркином исследовали в работах [3–6], однако до настоящего времени нет единого мнения о температуре стеклования ПТФЭ, интерпретации других температурных переходов, связанных с размораживанием молекулярной подвижности различных процессов. Исследование сополимера ТФЭ с перфторметилвиниловым эфиром (ПФМВЭ) ранее не проводили; его исследование интересно возможностью определения влияния соотношения сомономеров на молекулярную подвижность, физико-механические и реологические свойства сополимеров.

В настоящей работе исследовали образцы сополимеров ТФЭ – ПФМВЭ; содержание последнего сомономера варьировали от 4 до 32 мол. %. Образцы в виде пластин изготавливали методом прессования при 240° и давлении 20 МПа. Динамические механические характеристики изучали методом вынужденных резонансных колебаний [7]. Частота в процессе эксперимента при повышении температуры от -150 до 200° изменялась от 100 до 10 Гц. По результатам измерений рассчитывали тангенс угла механических потерь $\tan \delta_m$ и динамический модуль упругости E' . Ошибка в оценке характеристик не превышала ± 5 и $\pm 3\%$ соответственно. Диэлектрические исследования проводили на приборе TRS-10c в диапазоне частот $60 - 10^5$ Гц с погрешностью измерения тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta_d \pm 10\%$. Степень кристалличности α и размеры кристаллитов L определяли рентгеновским методом.

На рис. 1, а представлены зависимости $\tan \delta_m$ от температуры для сополимеров ТФЭ – ПФМВЭ. По положениям максимумов $\tan \delta_m$ для сополимеров ТФЭ – ПФМВЭ наблюдали четыре перехода: T_{q_1} , T_l , T_{q_2} и T_s . В низкотемпературной области наблюдали два температурных перехода T_q и T_l . Релаксационный максимум T_{q_1} обусловлен, по-видимому, аналогично ПТФЭ сегментальной подвижностью аморфной фазы ТФЭ, а максимум T_l связан с подвижностью четырех или более CF_2 -групп [8]. С увеличением содержания ПФМВЭ в сополимере растет интенсивность обоих макси-

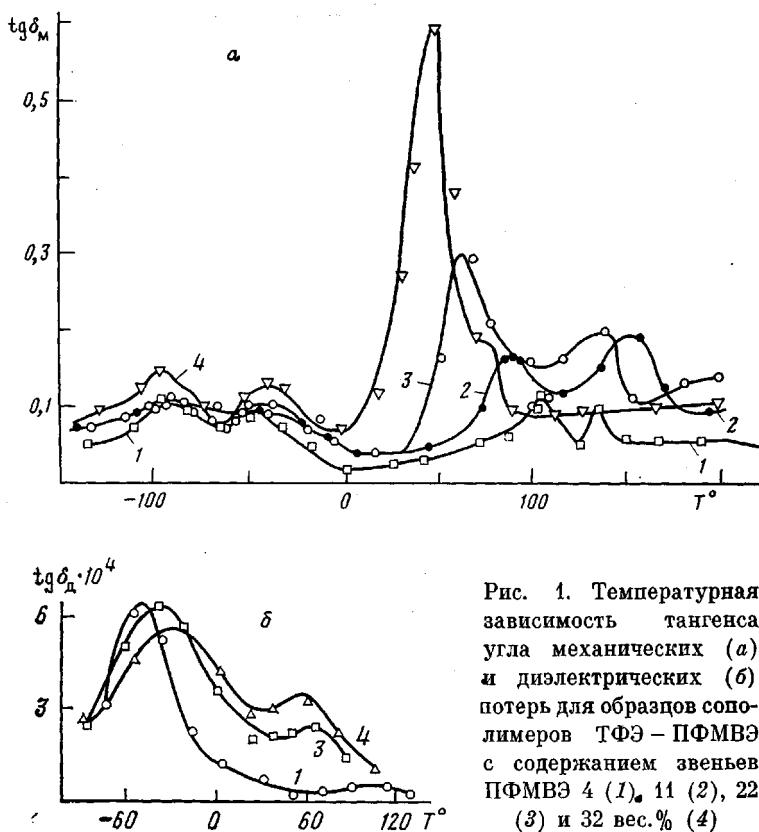


Рис. 1. Температурная зависимость тангенса угла механических (а) и диэлектрических (б) потерь для образцов сополимеров ТФЭ – ПФМВЭ с содержанием звеньев ПФМВЭ 4 (1), 11 (2), 22 (3) и 32 вес.% (4)

мумов и наблюдается смещение положения на температурной шкале максимума T_q (для образца с максимальным содержанием ПФМВЭ) в сторону повышения (рис. 1, табл. 1). Интересно отметить, что для ПТФЭ на зависимости $\text{tg } \delta_m = f(T)$ наблюдался один асимметричный максимум при -85° для полимера с плотностью $\rho = 2,139 \text{ г}/\text{см}^3$ и -89° с $\rho = 2,1836 \text{ г}/\text{см}^3$ [9].

Диэлектрические исследования на частоте 10^4 Гц показали, что ниже 0° наблюдается лишь один максимум потерь (рис. 1, б). Максимум $\text{tg } \delta_d$ смещается по температурной шкале в сторону повышения с увеличением содержания ПФМВЭ в сополимере. Энергия активации этого процесса, определенная по зависимости логарифма частоты от обратной температуры, составляет в среднем $62,4 \text{ кДж}/\text{моль}$ для всех образцов сополимеров. Экстраполяцией зависимости $\lg f_m$ от $1/T$ к частоте 1 Гц (рис. 2) определены температуры переходов, которые соответственно равны -95° (4 мол.% ПФМВЭ), -93° (11 мол.% ПФМВЭ) и -88° (32 мол.% ПФМВЭ). Эта область максимума диэлектрических потерь, вероятно, соответствует переходу T_{q_1} , определенному динамическим методом. При переходе от сополимера, содержащего 4% ПФМВЭ, к сополимеру, содержащему 32% ПФМВЭ, ширина области максимума возрастает, т. е. спектр времен ре-

Таблица I

Температуры и энергии активации переходов для сополимеров ТФЭ – ПФМВЭ

Содержание звеньев ПФМВЭ в сополимере, мол. %	$T_{q_1}^\circ$	T_γ°	$T_{q_2}^\circ$	T_s°	T_{q_1}	$E_a, \text{ кДж}/\text{моль}$	$T_{q_2}^\circ$	$E_a, \text{ кДж}/\text{моль}$
	динамический механический метод				диэлектрический метод			
4	-90	-44	100	133	-95	66,5	80	416
11	-88	-49	92	150	-	-	-	-
22	-88	-45	60	126	-93	62,5	36	249
32	-88	-35	40	-	-88	62,5	23	233

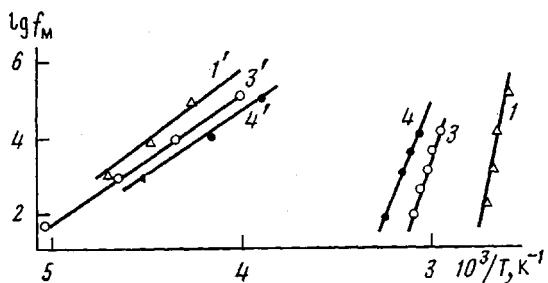


Рис. 2. Зависимость $\lg f_m$ от обратной температуры для образцов сополимеров ТФЭ – ПФМВЭ с содержанием звеньев ПФМВЭ 4 (1, 1'), 11 (3, 3'), 32 мол. % (2, 2'); 1, 3, 4 – T_{q_1} , 1', 3', 4' – T_{q_2}

лаксации расширяется. Возможно, указанная область максимума является суперпозицией двух релаксационных процессов, которые наблюдаются динамическим методом.

Выше 0° по максимумам механических потерь наблюдаются два перехода (рис. 1, а) – T_{q_1} и T_3 . Можно предположить, что температурные переходы, наблюдаемые в сополимерах выше 0° , обусловлены молекулярной подвижностью к кристаллической фазе аналогично [8]. Однако оказалось, что в сополимере ТФЭ – ПФМВЭ, содержащем всего 4% ПФМВЭ по изменению $\tan \delta_m$ не проявляются переходы при 20 и 30° , которые в ПТФЭ связаны с молекулярно-кинетическими процессами в кристаллической фазе [8]. Отсюда следует, что даже незначительное содержание ПФМВЭ в сополимере приводит к изменениям в кристаллической фазе полимера, что, в свою очередь, сказывается на понижении плотности сополимера по сравнению с ПТФЭ (табл. 2). Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что степень кристалличности и размеры кристаллитов уменьшаются (табл. 2), и при содержании ПФМВЭ более 20% сополимер имеет $\alpha \sim 10\%$.

Интенсивность максимумов T_{q_1} и T_3 возрастает с увеличением содержания ПФМВЭ в сополимерах, и их положение на температурной шкале смещается в сторону понижения. Для сополимера с 32% ПФМВЭ максимум T_3 сливаются с интенсивным максимумом T_{q_1} и проявляется на его высокотемпературной шкале в виде ступеньки. Мы полагаем, что переход T_{q_1} обусловлен возникновением микроброуновского движения участков цепей ПФМВЭ в сополимере. Переход T_3 связан также с подвижностью в аморфной фазе полимера.

Согласно диэлектрическим исследованиям, выше 0° наблюдается один максимум $\tan \delta_d$ при 120° на частоте 10^4 Гц (рис. 1, б), он соответствует переходу T_{q_2} , наблюдаемому динамическим методом. Энергия активации этого процесса с увеличением содержания ПФМВЭ уменьшалась с 416 до 233 кДж/моль (табл. 1). Экстраполяция функции $\lg f_m$ от $1/T$ к 1 Гц позволила определить температуры переходов, которые составили 80° для сополимера, содержащего 4% ПФМВЭ, 36° (22% ПФМВЭ) и 23°

Таблица 2

Физико-механические, рентгеноструктурные, реологические свойства и коэффициент молекулярной упаковки сополимеров ТФЭ – ПФМВЭ

Содержание звеньев ПФМВЭ, мол. %	$\rho \cdot 10^3$, кг/м ³	α , %	$L \cdot 10^{-10}$, м	$\frac{\text{ПТР} * (\text{г}/10 \text{ мин})}{T^\circ}$		K	σ_p , МПа	E , %
				ПТР	T°			
0	2,150	50	300–900	Не течет		0,728	20	300
4	2,110	32	110	0,6/370		0,689	23	320
11	2,106	28	100	1,48/300		0,688	27	330
22	2,098	13	90	3,76/300		0,686	28	310
32	2,097	10	50	3,85/300		0,685	26	250

* Показатель текучести расплава.

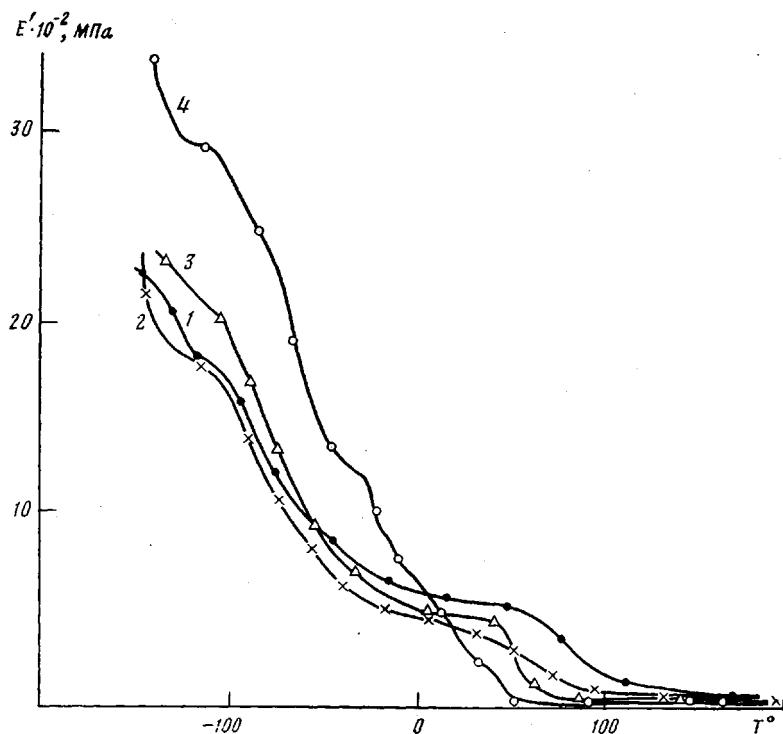


Рис. 3. Температурная зависимость динамического модуля упругости для сополимеров ТФЭ – ПФМВЭ с содержанием звеньев ПФМВЭ 4 (1), 11 (2), 22 (3), 32 мол. % (4)

(32% ПФМВЭ). Расхождение между температурами аналогичных переходов, определенных динамическими и диэлектрическими методами, связано как с трудностью определения $\text{tg } \delta_d$ (в этой области его значение 0,0001), так и с тем, что он объединяет два релаксационных процесса. Максимум $\text{tg } \delta_d$ выше 0° возрастает с увеличением содержания ПФМВЭ аналогично $\text{tg } \delta_m$. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в сополимерах ТФЭ – ПФМВЭ обнаруживаются две температуры стекловаления и с ростом содержания ПФМВЭ интервал между ними сокращается. Эти данные согласуются с результатами, представленными в работе [6].

Аморфизация сополимера ведет к появлению текучести расплава. Если расплав ПТФЭ не течет, то введение 4% ПФМВЭ приводит к появлению текучести расплава сополимера при 370°. При дальнейшем увеличении содержания ПФМВЭ (в пределах исследованных в настоящей работе) текучесть проявляется при более низкой температуре (табл. 2). Коэффициент молекулярной упаковки K , рассчитанный по методике [10], с повышением содержания ПФМВЭ уменьшается. Эти данные согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа (табл. 2).

Интересным оказалось поведение модуля упругости в широком интервале температур (рис. 3). Модуль упругости сополимера с меньшим значением α ниже 0° имеет самое высокое значение. Выше 0° наблюдается обычная зависимость E' от α : у полимера, имеющего большее значение α , выше и модуль упругости. Такое аномальное влияние степени кристалличности на характер зависимости модуля упругости линейных полимеров ранее наблюдали для ПЭ [11] и политрифторметилена [12]. Этот эффект у указанных частично-кристаллических полимеров отмечен в области стеклообразного состояния аморфной прослойки. Областью инверсии для ПЭ и политрифторметилена служит обычно область перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние аморфной фазы. Аналогичный вывод можно сделать и для сополимеров ТФЭ – ПФМВЭ.

Анализ физико-механических свойств показывает, что введение ПФМВЭ приводит к возрастанию прочности на разрыв и относительного удлинен-

ния по сравнению с ПТФЭ, но при содержании ПФМВЭ 30% эти показатели несколько понижаются (табл. 2).

Таким образом, варьирование соотношения звеньев в сополимере ТФЭ – ПФМВЭ позволяет получать материал с требуемым комплексом физико-механических, реологических и других свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласти. Л.: Химия, 1978.
2. Фторопласти, каталог. Черкассы: НИИТЭХИМ, 1983.
3. Турлей С. Г., Кескула Х. В кн.: Переходы и релаксационные явления в полимерах/Под ред. Бойер Р. М.: Мир, 1968, с. 384.
4. Уолл Л. А. Фторополимеры. М.: Мир, 1975, с. 448.
5. Тобольский А. Свойства и структура полимеров. М.: Химия, 1964, с. 332.
6. Boyer R. F., Paymont F. Brit. Polymer J., 1982, v. 14, № 4, p. 163.
7. Перепечко И. И., Бодрова Л. А. Пласт. массы, 1967, № 7, с. 56.
8. Квачева Л. А., Перепечко И. И. Акуст. журн., 1972, т. 17, № 3, с. 409.
9. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973, с. 294.
10. Аскадский А. А., Матаев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1984, с. 248.
11. Перепечко И. И., Квачева Л. А. Высокомолек. соед. Б, 1970, т. 12, № 7, с. 484.
12. Перепечко И. И., Бодрова Л. А. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 12, № 3, с. 148.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
5.XI.1984

CORRELATION BETWEEN COMPOSITION AND PROPERTIES OF TETRAFLUOROETHYLENE COPOLYMERS

Truskova L. I., Kvacheva L. A., Sazhin B. I.,
Eidel'mant M. P., Yerokhova V. A.

Summary

The influence of composition of the tetrafluoroethylene – perfluoromethylvinyl ester copolymer on molecular mobility and transitions temperatures has been studied by dynamic mechanical and dielectrical methods in the -150-200° temperature range. Two glass transition temperatures were found, the difference between them being decreased with increasing of the content of ester units. The value of the dynamic modulus of elasticity of copolymers was shown to be increased in glassy state and decreased in rubber-like state with increasing of content of ester units. The dependences of physico-mechanical and rheological properties on the ratio of comonomers in copolymer were determined.