

Д.И. Лямкин, И.Б. Бондарчук, Тет Кхайнг Тун, В.А.Пеньков В.А., Н.С. Васильев  
Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Москва, Россия  
Ракетно-космическая корпорация «Энергия» г.Королев, Россия

## **ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОРИЕНТАЦИИ НА СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРОПЛАСТА Ф-10**

Благодаря уникальной химической стойкости фторопластовые материалы находят широкое применение при изготовлении гибких трубопроводов, уплотнителей, мембран эксплуатирующихся в контакте с агрессивными жидкостями [1,2]. Среди других фторопластов сополимер политетрафторэтилена с перфторметилвиниловым эфиром (Ф-10) выгодно отличается повышенной стойкостью к изгибающим деформациям и низкой проницаемостью, что позволяет использовать экструзионный пленочный материал на его основе для изготовления различных полимерных емкостей и вытеснительных систем, способных длительное время работать в агрессивной среде при периодическом механическом воздействии [1,3]. После выработки ресурса эксплуатации разгерметизация таких систем происходит, как правило, в результате образования трещин при сравнительно малых деформациях по механизму квазихрупкого разрушения [4]. Повышение ресурса эксплуатации многих фторопластовых материалов, в частности Ф-4, возможно за счет снижения степени кристалличности в результате уменьшения механического модуля и соответственно напряжения эксплуатации при растяжении и изгибе [1,2]. Между тем возможности регулирования эксплуатационных свойств фторопласта Ф-10, степень кристалличности которого сравнительно невелика (20-50%), изучены недостаточно полно. Структурно-механические свойства экструзионных пленочных материалов существенно зависят от степени ориентации [5]. Поэтому установление взаимосвязи между степенью предварительной ориентации, параметрами кристаллической структуры и эксплуатационными свойствами пленочного материала на основе Ф-10 представляется достаточно важным для повышения ресурса эксплуатации фторопластовых изделий.

Объектами исследования служили образцы пленочного материала Ф-10 полученные методом экструзии в АООТ "Пластполимер" в соответствии с ТУ 6-05-041-383-83. Степень ориентации регулировали в диапазоне 2-10% изменением температурно-скоростного режима вытяжки пленок при экструзии. Количественной характеристикой степени ориентации служила величина коэффициента двойного лучепреломления ( $\Delta n$ ), которую определяли на оптико-механической установке снабженной поляризационным микроскопом с компенсатором Берека [6]. Степень кристалличности оценивали методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Дрон-3М. Калориметрические исследования проведены на дифференциальном сканирующем калориметре DSC-822 "Mettler" в диапазоне температур (-100 - +300)<sup>0</sup>C при скорости нагревания 10<sup>0</sup>C/мин. Деформационно-прочностные свойства пленок на воздухе и в гептане, а также термомеханические кривые (ТМК) - зависимости деформации от температуры определяли на приборе для структурно-механических испытаний полимеров [7].

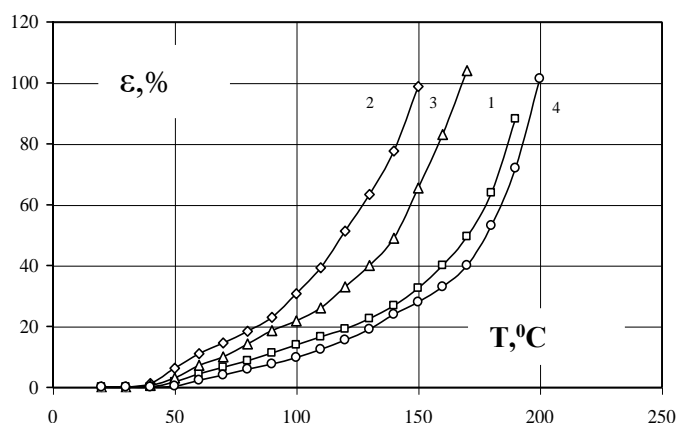
Изменение величины двойного лучепреломления исходных пленок в изученном диапазоне практически не оказывает влияния на величину механического модуля и предельных физико-механических свойств Ф-10 в продольном и поперечном направлении (табл.1). Можно отметить лишь некоторое снижение уровня разрывной деформации с ростом  $\Delta n$ . Между тем, как следует из данных ТМК



(рис.1), при  $T > 40^{\circ}\text{C}$  деформационное поведение пленок Ф-10 с различным  $\Delta n$  существенно различается.

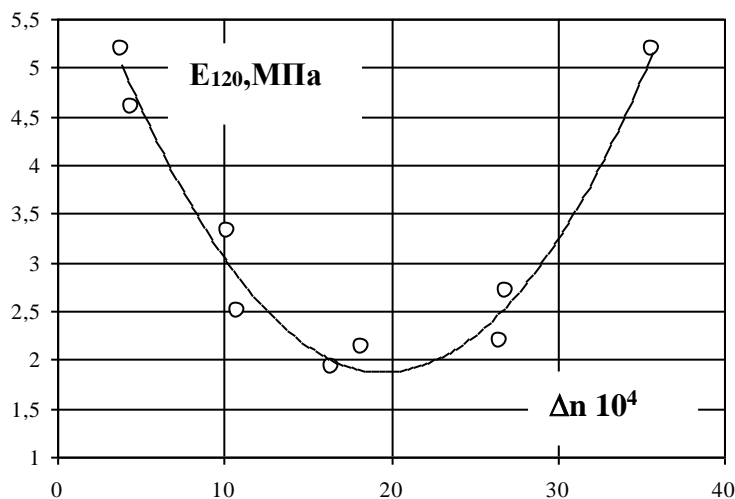
**Таблица 1. Показатели физико-механических свойств пленок Ф-10 вдоль и поперек ориентации**

№ п/п	Вдоль ориентации				Поперек ориентации		
	$\Delta n \cdot 10^4$	E, МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %	E, МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %
1	3,8	41	32	440	45	32	450
2	10,8	57	32	450	46	33	460
3	26,5	48	29	390	42	29	410
4	35,7	56	31	400	48	28	380



**Рис. 1. ТМК (1МПа) пленок Ф-10 с различной величиной показателя двойного лучепреломления  $10^{-4}$  : 1-3,8; 2-10,8 ; 3- 16,5; 4- 35,7.**

При этом пленки 1,4 имеющие соответственно минимальное и максимальное значение показателя  $\Delta n$  обладают наименьшей деформационной способностью.



**Рис.2. Зависимость механического модуля при 120°C (ТМК) от коэффициента двойного лучепреломления**

Интересно отметить, что если при  $20^{\circ}\text{C}$  значения механического модуля практически не зависят от  $\Delta n$  (табл.1), то при  $120^{\circ}\text{C}$  (рис.2) зависимость механического модуля описывается кривой с минимумом в области  $\Delta n = (10-20) \cdot 10^{-4}$ . Очевидно, что наблюдаемый характер изменения механического модуля

может быть обусловлен влиянием предварительной ориентации на параметры

кристаллической структуры Ф-10.



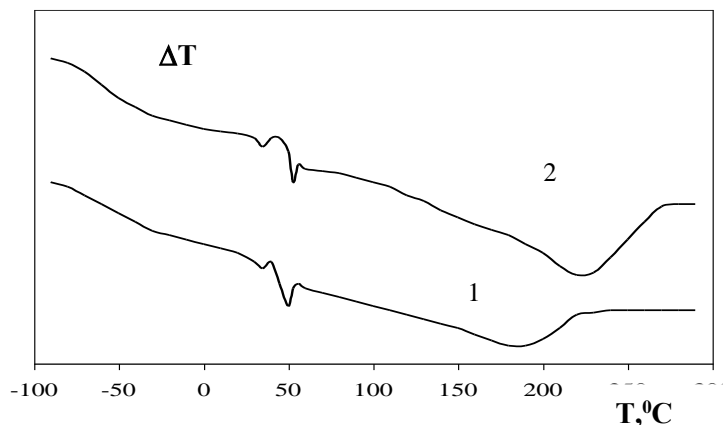


Рис.3. Термограмма ДСК пленок Φ-10 с различной величиной показателя двойного лучепреломления  $10^{-4}$  : 1-3,8; 2- 35,7.

Из данных ДСК рис.3 следует, что для пленок Φ-10 характерно существование 3х структурных переходов: низкотемпературного ( $-70 \sim -40$ ) °С, связанного с расстекловыванием сегментов в аморфных областях; высокотемпературного размытого эндотермического максимума, обусловленного плавлением кристаллитов и двойного промежуточного пика при  $(40-50)$  °С, который по аналогии с [8,9] может быть связан с расстекловыванием более упорядоченных аморфных участков в межфазной области и внутри кристаллических образований. Обращает на себя внимание определенная аналогия данных ТМК и кривых ДСК. Так начало промежуточного перехода на кривой ДСК  $(40-50)$  °С совпадает с началом развития деформации на ТМК, а точка перегиба ТМК в высокотемпературной области  $(100-150)$  °С находится в области начала плавления наименее упорядоченных кристаллитов на кривой ДСК.

В табл.2 для образцов Φ-10 с различными  $\Delta n$  приведены значения температуры соответствующих структурных переходов и удельной теплоты плавления кристаллитов (Q). Можно отметить, что с ростом Q наблюдается тенденция к увеличению температуры максимума плавления, видимо вследствие упорядочения структуры кристаллитов.

**Таблица 2. Влияние предварительной ориентации на параметры структуры пленок Φ-10 определяемые методами ДСК и рентгеноструктурного анализа**

№п/п	$\Delta n \cdot 10^4$	ДСК				Рентген
		$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$-Q, \text{Дж/г}$	Ст.кр., % масс
1	3,8	-42	48	215	10,7	42
2	4,4					38
3	10,2	-53	42	196	8,6	30
4	10,8	-49	47	199	9,3	30
5	16,5	-55	43	194	7,3	26
6	18,3					28
7	26,5	-50	41	182	8,6	30
8	26,9					26
9	35,7	-61	47	225	12,6	49

Для более точной количественной оценки степени кристалличности использован метод рентгеноструктурного анализа. Как следует из данных рис.4 между значениями рентгеновской степени кристалличности ( $S_{кр}$ , % масс.) и величиной удельной теплоты плавления кристаллитов (Q, Дж/г), оцененной методом ДСК наблюдается практически линейная связь вида  $S_{кр} = A + B \cdot Q$  где  $A = -9,78$ ;  $B = 4,65$ . Значение  $Q = 2,10$  Дж/г при нулевой степени кристалличности обусловлено, видимо, вкладом тепловых эффектов в аморфных зонах кристаллитов при их плавлении [10]. Эта зависимость использована для расчета степени кристалличности пленок Φ-10 на основании данных Q ДСК.



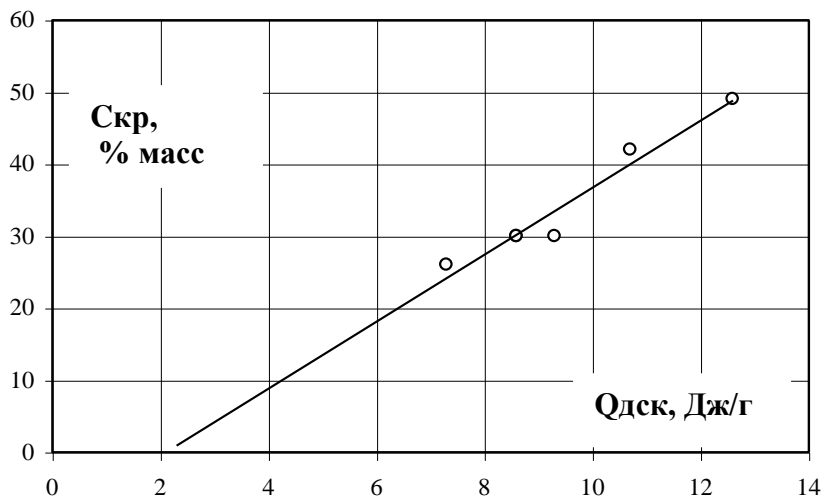


Рис.4. Корреляция между значениями Qдск и степени кристалличности

Степень ориентации исходных пленок Ф-10 оказывает влияние на их степень кристалличности (рис.5), что объясняет экстремальный характер изменения механического модуля при высоких температурах от  $\Delta n$  (рис.2). Аналогичный экстремальный характер изменения степени кристалличности от степени вытяжки известен и для других аморфно-кристаллических полимеров, в частности для полиэтилена [10,11], но в нашем случае он проявляется при значительно меньших степенях растяжения и может быть обусловлен вначале разупорядочением, а затем переориентацией исходной ламелярной структуры Ф-10 [4].

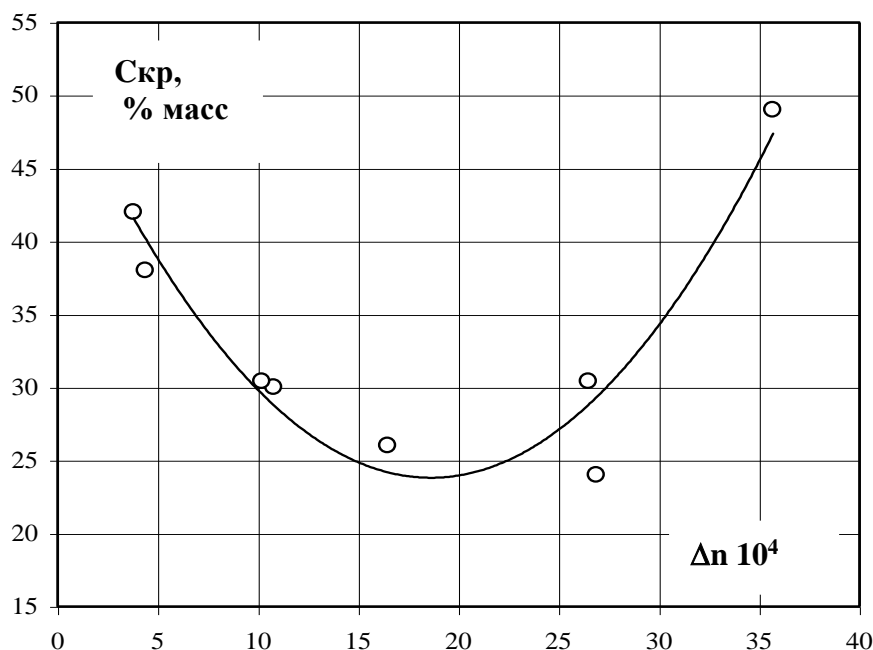


Рис.5. Зависимость степени кристалличности пленок Ф-10 от величины двойного лучепреломления

Базируясь на применимости к фторопластам принципа температурно-временной аналогии можно полагать, что длительная эксплуатация в условиях изгибающих деформаций пленок Ф-10 с низкой степенью кристалличности, имеющих низкие значения высокотемпературного модуля, будет протекать в более благоприятных менее напряженных условиях. Наоборот, из-за большего значения механического модуля образцы с высокой степенью кристалличности могут разрушиться раньше.

Эффект растрескивания аморфно-кристаллических полимеров при малых деформациях связан с влиянием дефектности их физической структуры и наиболее отчетливо проявляется в агрессивных средах [11]. При отсутствии химического



взаимодействия и термодинамической совместимости полимера со средой снижение его механических свойств в общем случае объясняется эффектом Ребиндера за счет снижения межфазной поверхностной энергии полимер-жидкость ( $\gamma_{п-ж}$ ) и облегчения развития микродефектов имеющихся в исходном материале [3,11]. С точки зрения снижения поверхностной энергии фторопласта (18,5 МДж/м<sup>2</sup>) одним из наиболее активных является гептан (20,9 МДж/м<sup>2</sup>) существенно понижающий значение  $\gamma_{п-ж}$  до 0,06 МДж/м<sup>2</sup> [3]. С ростом степени кристалличности Ф-10 наблюдается (табл.3) снижение относительного сопротивления раздиру (Рг/Рв)- гептан/воздух. Видимо процесс роста трещин в Ф-10 происходит на границе аморфных и кристаллических областей и облегчается с ростом степени кристалличности [11].

**Табл.3. Влияние степени кристалличности на относительное изменение сопротивления раздиру гептан-воздух.**

№п/п	$\Delta n \cdot 10^4$	Скр, % масс	Рг/Рв
1	26,5	30	0,93
2	18,3	33	0,94
3	3,8	42	0,88
4	35,7	49	0,86
5	0,8	52	0,76

### Вывод

Полученные данные свидетельствуют о целесообразности использования показателя двойного лучепреломления для контроля качества пленочного материала Ф-10 и оптимизации значения  $\Delta n$  при экструзионной вытяжке на уровне (10-25)  $10^{-4}$  для получения изделий с улучшенными эксплуатационными свойствами.

### Литература

1. Фторполимеры. Под ред. Л.А.Уолла. Пер. с англ. под ред. Кнуянца И.Л. и Пономаренко В.А.- М.: Мир, 1975 - 448 с.
2. Паншин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты.- Л.: Химия, 1978 - 232 с.
3. Манин В.А., Громов А. Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. - Л.: Химия, 1980 - 248 с.
4. Гольдман А.Я. Прочность конструкционных пластмасс. - Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1979.- 320 с.
5. Сверхвысокомолекулярные полимеры. Под ред. А. Чиферри и И. Уорда. под ред. Малкина А.Я. Л.: Химия, 1983 - 272 с.
6. Зелтиньш В.Я., Жмудь Н.П., Мисюк К.Г., и др. Влияние степени ориентации на свойства ПУ // Механика композитных материалов.- 1981 -№2.-С. 340-342.
7. Железнов В.И., Фальковский М.Г., Мальчевский В.А. Прибор для механических испытаний полимеров // Завод. лаб. .- 1973 - №4.-С. 476-478.
8. Кулешов И.В. // Модификация полимерных материалов.- Рига: Риж. политехн. ин-т, 1988.- С.28-35.
9. Бартенев А.Г., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров.- М.: Химия, 1992. -384 с.
10. Попов А.А., Рапопорт Н.Я., Заиков Г.Е., Окисление ориентированных и напряженных полимеров.- М.: Химия, 1987. -232 с.
11. Тынный А.Н. Прочность и разрушение полимеров под воздействием жидких сред. - Киев: Наукова думка, 1975. -206 с.

