


ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ТЕПЛОВОГО ДВИЖЕНИЯ В ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДЕ

 <https://doi.org/10.24412/2181-1784-2023-4-2-635-638>

Рахманкулов А.А.,

Хамдамов С.Х.

АННОТАЦИЯ

В твердой фазе термическое разложение PVDF протекает по-разному в зависимости от полиаморфной формы. Оказывается, что полярная β - и полярная γ – фазы быстро разрушаются по сравнению с неполярной α -фазой или раствором. При таких температурах γ – фаза, в частности, подвергается быстрому отвлечению и разлагается. выявлен его химической стойкость, что даже при высоких температурах (363 K) на ПВДФ не действуют неорганические кислоты, материалы вызывающие коррозию (галогены, окислители)

Ключевые слова: *ПВДФ, теплопроводность, модификация, наполнитель, динамическая механическая спектроскопия, термическая деструкция.*

ABSTRACT

In the solid phase, thermal decomposition of PVDF proceeds differently depending on the polyamorphous form. It turns out that the polar β - and polar γ - phases are rapidly destroyed compared to the non-polar α -phase or solution. At such temperatures, the γ -phase, in particular, undergoes rapid abstraction and decomposes. its chemical resistance was revealed that even at high temperatures (363 K) PVDF is not affected by inorganic acids, corrosive materials (halogens, oxidizers)

Keywords: *PVDF, thermal conductivity, modification, filler, dynamic mechanical spectroscopy, thermal degradation.*

Обеспечение полимерными материалами возрастающих потребностей различных отраслей промышленности и, в первую очередь, машиностроения, а также электротехнической промышленности, радиоэлектроники и других отраслей техники, осуществляется в нескольких направлениях. Разрабатываются новые материалы и модифицируются многотоннажные полимерные материалы, выпускаемые серийно предприятиями химической промышленности.

Основные тенденции, существующие в настоящее время в полимерной материаловедении, как раз и заключаются в разработке технических приемов модификации выпускаемых промышленностью полимеров. Модификация может производиться на различных стадиях получения или переработки полимера химическими и физическими способами. Широкое признание, в частности, получил, благодаря своей относительной технологической простоте, эффективности и экономичности, физический способ введения в полимер различных наполнителей. Среди полимеров, содержащих атомы фтора, поливинилиденфторид (PVDF) является полимером с высочайшей механической прочностью, хорошей эластичностью, высокой твердостью и гибкостью.

Свойства ПВДФ достаточно детально описаны в работах [2-4]. Строение цепей макромолекул ПВДФ было изучено многими исследователями, применявшими для этих целей различные методики [2-8].

При исследовании альфа-фазы PVDF в диапазоне частот от 1 Гц до 1 МГц методом диэлектрической спектроскопии были обнаружены три релаксационных перехода при температурах 373 К, 233 К и 203 К [2].

Четыре основных релаксационных перехода в α фазе ПВДФ были определены методами динамической механической спектроскопии [2]. На рис.1. представлены кривые зависимости температуры в дол и перпендикулярно к изотермической кристаллизации модуля Юнга (E).

Начинающаяся в области низких температур γ – релаксация соответствует аморфной фазе и ограниченному движению цепей, а конкретные вращения цепей в аморфной области γ – релаксацию связывают со стеклованием, она соответствует микроброуновскому движению сегментов [2,3,6.] аморфной области. α - релаксация связана с движением молекул, изменяющим дипольное направление только вдоль оси цепи, а не перпендикулярно к ней [2]. Возможно, релаксационное поведение ПВДФ меняется не только при различных температурах, а и зависит от методов исследования этих свойств.

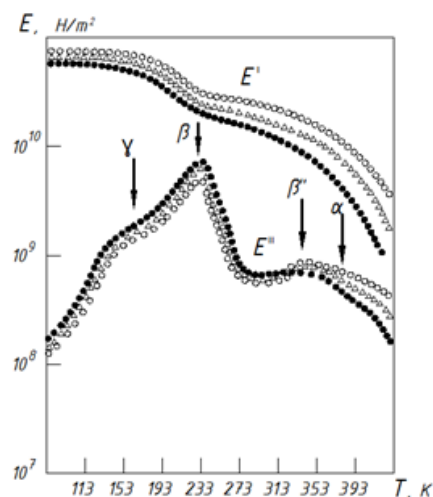


Рис.1. Температурные зависимости динамических механических характеристик ПВДФ: модуля накопления (E') и модуля потерь (E'') изотермически кристаллизованных и направлено закристаллизованных образцов α фазы ПВДФ: 1-паралел; 2-перпендикуляр; 3-изотермически закристаллизованный образец.

К основным физико-химическим свойствам кристаллизующихся полимерных материалов, влияющих на формирование физических свойств ПКМ можно отнести следующие: особенности молекулярного строения, особенности кристаллического строения и фазового состава кристаллических областей, а также особенности характера теплового движения макромолекул и их кинетических единиц.

О характере теплового движения в ПВДФ можно судить также по изменению температуры переходов полимера и других термодинамических параметров [1]. Выращенная из расплава α - фаза плавится при более высоких температурах, α' – фаза, появляющаяся на переходе в твердой фазе α - ПВДФ, является самой высокоплавной. На процесс плавления ПВДФ, кроме возможного сосуществования в нем полиморфных модификаций, также значительно влияют как давление, так и другие факторы, в частности наличие дефектов $h-h$ и $t-t$ [2].

Термическая деструкция ПВДФ в твердой фазе протекает неодинаково в зависимости от полиморфной формы. Было обнаружено, что полярные β - и γ - формы значительно легче подвергаются деструкции, чем неполярная α - фаза или расплав. При этих температурах γ -фаза особенно быстро разрушается.

Физические свойства ПВДФ отражают то положение, которое занимают полимер в промежутке между полиэтиленом (ПЭ) и политетрафторэтиленом (ПТФЭ), исходя из количества атомов фтора на мономерное звено макромолекулы.

Для полимеров этого ряда плотность, точка плавления, стойкость к окислению и химическим воздействиям быстро увеличивается ростом содержания фтора. По стойкости к ультрафиолетовым и γ -лучами при 100 Мрад ПВДФ представляет собой исключение [2] ПВДФ обладает очень хорошей стойкостью к атмосферным воздействиям и высокой гибкостью. У ПВДФ практически не наблюдается ухудшения механических свойств после многих лет эксплуатации на открытом воздухе, поэтому часто используют для покрытий внешних поверхностей зданий. ПВДФ выделяется также своими механическими свойствами среди обычных кристаллических полимеров: он занимает второе место после полиоксиметилена по пределу прочности при растяжении, по напряжению при изгибе и напряжению при сжатии, по жесткости и твердости, обладает наибольшей ударной вязкостью [4], высоким коэффициентом проуекания (80-90% при толщине 100 мк.) в видимой области электромагнитного спектра.

Таким образом, его можно использовать для получения покрытий, пропускающих солнечный свет, ПВХДФ также обладает хорошей химической стойкостью; даже при высоких температурах (363 К) на ПВХДФ не действуют неорганические кислоты, материалы вызывающие коррозию (галогены, окислители), слабые основания и соли, алифатические, ароматические и хлорированные растворители.

В отличие от других полимеров фторзамещенных этилена, электрические свойства ПВХДФ не позволяют использовать их в качестве высокочастотной изоляции, однако большие значения диэлектрической проницаемости, наличие сегнето- и пьезоэлектрических свойств [2] делают перспективным применение полимера и композиций на его основе в акусто- и пьезоэлектрических преобразователях [8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ (REFERENCES)

1. *Годовский Ю.К.* Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982. 280 с.
2. Lovinger Andrew J. Crystallization of the β -p base of polyvinylidene fluoride from the melt // *Polymer*, 1981. 22.№ 3. С. 412-413.
3. *Рахманкулов А.А.* Влияние дисперсных наполнителей на структуру и теплопроводность немодифицированного и модифицированного поливинилиденфторида.: Дис. ...канд. физ.-мат. наук. Киев, 1986. 205 с.
4. *Kakutani M.* Dielectric absorption of oriented polyvinylidene fluoride // *I. Polym. Sci., A-L*, 1970. 8. Pp. 1177-1183.
5. *Рахманкулов А.А.* О механизме теплопереноса в композиционных материалах на основе поливинилиденфторида и электропроводящих наполнителей. «Развитие науки и технологий». Между нар. научно-технический журнал, 2015. № 4.
6. *Бюллер К.У.* Тепло- и термостойкие полимеры: Пер. с нем. // Под ред. Я.С. Выгодского. М.: Химия, 1984 - 1056 с.
7. *Рахманкулов А.А.* Кристаллизация пентопластав в присутствии частиц минеральных наполнителей различного состава. Жур. «Композиционные материалы». № 1, 2003.
8. *Рахманкулов А.А., Давлатов Ф.Ф.* Исследования влияния дисперсного графита марки ГМЗ на теплофизические свойства и структуру поливинилиденфторида // *Международный научно-технический журнал*, 2019. № 3 (87). С. 11-15.