

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПОЛИТРИФТОХЛОРЭТИЛЕНА
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ ФОРМОВАНИЯ

*Малкин А. Я., Чалых А. Е., Фурсова К. С.,
Серенков В. И., Киселев А. П., Шещенина З. Е.,
Игонин Л. А.*

Методами электронной микроскопии исследовано влияние режимов переработки (давление, температура, скорости сдвига, напряжение) на структурную организацию политрифтохлорэтилена. Показано, что использование различных температурно-силовых режимов формования способствует образованию структур разного морфологического типа. При больших сдвиговых напряжениях образуется фибрillярная, а при оптимальных режимах формования — сферолитная структура, что влияет на физико-механические и прочностные характеристики.

Хорошо известным и общим для физики полимеров положением является взаимосвязь между структурой материала и его физико-механическими свойствами. Это положение в реальной технологии используется, однако, очень ограниченно, если не считать специфического случая ориентации в процессах получения волокон и пленок. Между тем в целом ряде случаев роль структурной организации может быть решающей в получении высококачественного материала. Формование изделий из ПХТФЭ является в этом отношении показательным для практики примером. Ранее выполненные исследования [1, 2] показали, что температурно-силовой режим формования ПХТФЭ решающим образом сказывается на физико-механических свойствах материала и на возможности его переработки в изделия. Данная работа посвящена изучению структурной организации ПХТФЭ в зависимости от условий формования образцов.

Образцы ПХТФЭ размером 10 мм по высоте и диаметру получали прессованием в цилиндрической обогреваемой прессформе при давлениях от 10 до 150 МПа, прогреве при температуре прессования в течение 10 мин и выдержке под давлением 5 мин с последующим охлаждением под давлением. Температуру прессования изменяли от комнатной до температуры начала термического разложения.

Для выявления структуры использовали метод низкотемпературного скола в жидком азоте и гелии. Поверхность разрушения изучали методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии. С этой целью в первом случае в соответствии с требованиями методики [3] на поверхность скола напыляли слой золота толщиной около 250–300 Å, во втором — традиционными способами получали одноступенчатую угольно-платиновую реплику. Съемку проводили на растровом (JSM-U3) и просвечивающем (EM-301) электронных микроскопах. Для выявления тонкой структуры образцов поверхность скола подвергали травлению в плазме высокочастотного кислородного разряда. Был использован «щадящий» режим травления [4]: энергия электронов в зоне травления не более 5 эВ, время травления 5–10 мин, давление кислорода 0,04 тор. Микродифракционные картины получали с участков реплик с извлечением.

Все образцы визуально оценивали по прозрачности, определяли изменение их линейных размеров по высоте и диаметру в процессе отжига и измеряли прочностные характеристики этих же образцов. Такой комплексный подход к оценке материала связан с необходимостью выделения границ основных температурно-силовых областей диаграммы формования, в которых возможно получение образцов ПХТФЭ со структурами, различающимися по монолитности или однородности.

Наиболее просто (по чисто визуальной оценке) находили границу (линия AA') между областями, в которых образуются непрозрачные образцы (рис. 1, область I) и имеет место псевдомонолитизация полимера (рис. 1, область II). В области I (область таблетирования) аутогезионные процессы, вероятно, несущественны. Как видно из рис. 2, a в области I, сохраняются границы раздела между исходными частицами порошка, сами части-

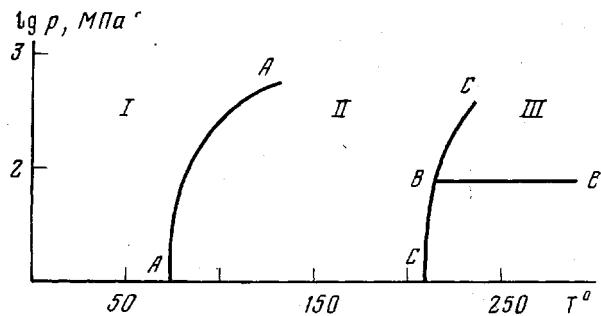


Рис. 1. Границы температурно-силовых областей, отвечающих условиям получения образцов с различной степенью монолитизации из порошкообразного ПХТФЭ

цы деформируются, дефектность изделия при этом высокая. После снятия нагрузки происходит частичное восстановление первичных размеров и формы частиц, что сопровождается изменением линейных размеров таблетки. Очевидно, что прочностные свойства изделий, полученных в режимах, отвечающих области I, неудовлетворительны.

Область II соответствует тем режимам формования, при которых используется температура прессования, лежащая выше T_c , но ниже температуры плавления ПХТФЭ. При этом образуются «псевдомонолиты» — образцы, по визуальной оценке практически не отличающиеся от гомогенных монолитных образцов, отпрессованных при температурах выше T_{pl} (область III). Различие между псевдомонолитами и истинно монолитными образцами отчетливо проявляется по результатам линейной дилатометрии образцов при их нагревании и по результатам оценки их прочностных свойств. На электронно-микроскопических снимках псевдомонолитов отчетливо видны границы раздела между отдельными зернами порошка (рис. 2, б). Такие образцы сохраняют свою прозрачность при отжиге до температуры их прессования, но при дальнейшем повышении температуры наблюдается помутнение вследствие появления пор (рис. 2, б). Эта морфологическая перестройка сопровождается уменьшением диаметра и резким увеличением высоты образца в процессе нагревания (рис. 3, кривая 1). В этом проявляется их отличие от истинно монолитных образцов (рис. 3, кривые 2, 3).

Истинная монолитизация происходит при формировании образцов в области температур $250\text{--}280^\circ$ и давлений не ниже 10 МПа. В зависимости от молекулярных характеристик ПХТФЭ границы температурно-силовых областей, в которых получаются псевдомонолитизированные и истинно монолитизированные образцы, смещаются в ту или иную сторону, что приводит к изменению оптимального технологического режима получения изделий из ПХТФЭ. В области истинной монолитизации при давлениях ≈ 100 МПа для ПХТФЭ всегда наблюдается оптимум по физико-механическим показателям, и именно по этому признаку на рис. 1 обозначена верхняя граница допустимых давлений прессования — линия BB' . При давлениях, лежащих выше границы BB' всегда наблюдается снижение физико-механических свойств.

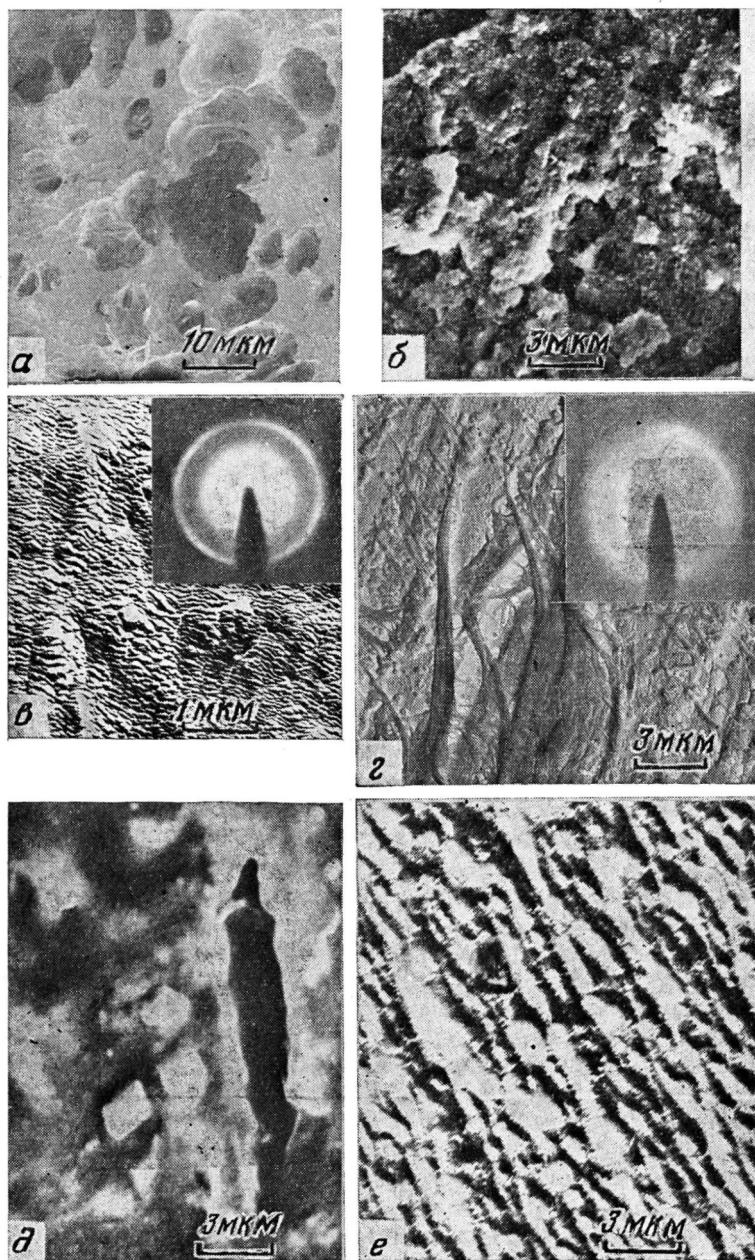


Рис. 2. Электронные микрофотографии и электронограммы образцов, полученных при разных условиях формования:

α, β: скол в жидкок азоте; отпрессованного в области таблетирования I (*α*) и в области псевдомонолитизации II при 90° , $p_{\text{пр}}=150 \text{ MPa}$ (*β*); *γ:* скол в жидкок гелии образца, отпрессованного в области истинной монолитизации III при 255° , $p_{\text{пр}}=30 \text{ MPa}$ после травления в газовой плазме; *δ:* скол образца, полученного в режиме больших сдвиговых напряжений; *ε:* скол образца в месте технологического дефекта «белая точка»; *ε:* ориентационный эффект, наблюдаемый в образце после его деформирования в ротационном вискозиметре. Изображения получены с помощью растрового электронного микроскопа (*α, β, γ, δ*) и с помощью реплик с проправленной поверхностью скола (*ε, ε*)

Появление линии BB' связано с тем, что одних только условий монолитизации недостаточно для получения качественных образцов. Существенную роль играет также структурная организация образцов в зависимости от условий прессования. Линия BB' как раз и ограничивает область, отвечающую требуемым формам структурной организации.

Согласно работе [1], для ПХТФЭ разную степень переохлаждения и, следовательно, разную структурную организацию можно задавать внешним давлением прессования. Тогда в формуемых образцах ПХТФЭ в условиях низких или умеренных степеней переохлаждения [1, 5], отвечающих области истинной монолитизации, образуются сферолиты с относительно ровными поверхностями складывания. На рис. 2, ϑ представлена типичная структура ПХТФЭ, отпрессованного при температуре 260° и давлении 30 MPa . Видна хорошо развитая ламеллярная (пластинчатая) структура. При кристаллизации, протекающей в условиях более высоких степеней переохлаждения, образуются более грубые поверхности складок, а при очень высоких степенях переохлаждения материал превращается в сильно разупорядоченную массу микрообразований, равномерно распределенных по объему образца. Все эти формы структурообразования приводят к формированию анизотропной структуры с разной степенью дефектности. Это сказывается прежде всего на физико-механических характеристиках образцов (таблица) и может быть также обнаружено по результатам оценки их релаксационных характеристик [1]. Действительно, на температурной зависимости диэлектрических потерь для образцов, полученных при больших степенях переохлаждения, отсутствует четкий α -максимум, связанный с кристаллическими областями. При низких и умеренных степенях переохлаждения, реализуемых при давлениях $10 - 50 \text{ MPa}$, наблюдается четко разрешенный α -максимум потерь, ответственный за формирование типичной сферолитной структуры ПХТФЭ [1, 5]. Ухудшение физико-механических свойств и резкое уменьшение интенсивности α -максимума при давлениях прессования выше 100 MPa свидетельствуют о сложном влиянии внешнего давления на формирование структуры. Помимо торможения молекулярной подвижности большие давления прессования вызывают также механодеструкцию [2], ориентацию и в случаях, когда реализуются большие сдвиговые напряжения, ориентационную кристаллизацию [6]. Все эти явления повышают общую дефектность структуры. Именно такой случай структурной организации представлен на рис. 2, ϑ . Процессы монолитизации настолько подавлены в направлении, нормальному к направлению сдвиговых напряжений, что образец самопривольно распадается на отдельные волокна. О молекулярной ориентации в таком материале свидетельствует результат электронографического анализа: появляется аксиальная текстура, обусловленная одноосной ориентацией макромолекул в фибриллах.

При больших сдвиговых напряжениях формируется ориентированная фибриллярная структура ПХТФЭ. Поэтому большие скорости сдвига при формировании могут вызвать «разрывы расплава», которые, по всей вероятности, являются одной из причин появления макродефекта, известного в технологии формования ПХТФЭ под названием «белая точка». Прямые наблюдения (рис. 2, δ) показали, что «белая точка» представляет собой поры или разрывы материала размером от 3 мкм до 1 мм . Сильная ориен-

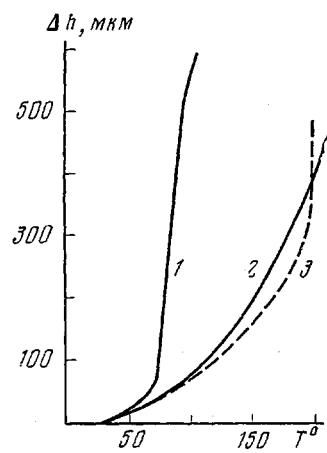


Рис. 3. Изменение высоты образца в процессе отжига в зависимости от режима формования: $T_{\text{пр}}=90$ (1), 260° (2, 3); $P_{\text{пр}}=150$ (1), 30 (2), 150 и 100 MPa (3)

**Физико-механические свойства и особенности структурной организации
в зависимости от режимов переработки**

Области монолитизации	Плотность, $\rho \cdot 10^3$, $\text{кг}/\text{м}^3$	Кристаллич- ность, %	Разрушающее напряжение, МПа	Описание структуры	Интенсивность релаксационных переходов	
					α	β'
Область I ($T_{\text{пп}}=50^\circ$, $p_{\text{пп}}=150 \text{ МПа}$)	—	30	Хрупкое	Рис. 2, <i>a</i>	Не определялась	Не определялась
Область II ($T_{\text{пп}}=90^\circ$, $p_{\text{пп}}=150 \text{ МПа}$)	—	—	Хрупкое	Рис. 3, кривая 1; рис. 2, <i>b</i> (прозрачный образец)	То же	То же
Область III ($T_{\text{пп}}=260^\circ$, $p_{\text{пп}}=150 \text{ МПа}$)	2,12	64	72	Рис. 3, кривая 3 (полупрозрачный образец)	Минимальная	Отсутствует
Область III ($T_{\text{пп}}=260^\circ$, $p_{\text{пп}}=30 \text{ МПа}$)	2,117	64	80	Рис. 2, <i>e</i> ; рис. 3, кривая 2 (полупрозрачный образец)	Максимальная	Максимальная
Область III ($T_{\text{пп}}=260^\circ$, $p_{\text{пп}}=100 \text{ МПа}$)	2,13	74	85	Рис. 3, кривая 3 (полупрозрачный образец), рис. 2, <i>e</i>	Отсутствует	Отсутствует

тация, приводящая к появлению анизотропной структуры ПХТФЭ, возникает и при чисто сдвиговых деформациях, не связанных с приложением больших давлений. Так, на рис. 2, e приведена микрофотография образца, подвергнутого деформированию в ротационном вискозиметре при температуре, близкой к температуре плавления (230°). При этом процессу ориентационной кристаллизации отвечает возрастание крутящего момента (сопротивления течению) вплоть до «среза» — перехода в вынужденное высокоэластическое состояние со связанным с ним прекращением течения, как это подробнее обсуждено в работе [6]. Здесь ранее опубликованные данные реологических исследований, которые только позволяли высказать предположение об эффекте ориентационной кристаллизации при сдвиговом деформировании, подтверждены прямыми структурными наблюдениями.

Полученные данные структурных исследований, как и ранние результаты изучения реологических свойств ПХТФЭ, показывают, что при формировании изделий из ПХТФЭ следует ограничиться областью, лежащей ниже критических скоростей (и деформаций) «среза» и проводить формование в режиме истинного течения; в противном случае развивающаяся ориентационная кристаллизация воспрепятствует получению монолитного образца.

Таким образом, электронно-микроскопические исследования показали, что физико-механические свойства ПХТФЭ определяются характером его структурной организации. В частности, высококачественный материал обладает однородной ламелиарной структурой, развитой вплоть до образования сферолитов. В то же время некачественность свойств материала при больших (или интенсивных) деформациях, плохая монолитизация образцов и низкие физико-механические характеристики вызваны образованием дефектной фибрillлярной структуры, в предельном случае связанный с ориентационной кристаллизацией ПХТФЭ.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
11 VI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. К. С. Фурсова, Г. А. Лущейкин, А. Я. Малкин, Л. А. Игонин, Л. А. Войтешонок, А. П. Киселев, В. И. Серенков, Л. А. Зезина, Высокомолек. соед., A20, 2730, 1978.
2. К. С. Фурсова, Л. А. Игонин, В. И. Серенков, В сб. Производство и переработка пластмасс, НИИПМ, 1976, № 6, стр. 24.
3. В сб. Практическая растровая электронная микроскопия, под ред. Дж. Гоулдстейна и Х. Яковица, «Мир», 1978, стр. 233.
4. Э. И. Евко, А. Е. Чалых, Тезисы докладов X Всесоюзной конференции по электронной микроскопии, Ташкент, т. 1, 1976, стр. 350.
5. Дж. Д. Гофман, Г. Вильямс, Е. Пассаглиа, В сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. Р. Бойера, «Мир», 1968, стр. 103.
6. А. Я. Малкин, К. С. Фурсова, А. П. Киселев, В. И. Серенков, Высокомолек. соед., A21, 795, 1979.

STRUCTURAL ORGANIZATION OF POLYTRIFLUOROCHLOROETHYLENE AT VARIOUS DEFORMATION REGIMES

*Malkin A. Ya., Chalykh A. Ye., Fursova K. S., Serenkov V. I.,
Kiselev A. P., Sheshchennina Z. Ye., Igonin L. A.*

Summary

The effect of processing regimes (pressure, temperature, shear rate, stress) on structural organization of polytrifluorochloroethylene has been studied using the electron microscopy technique. It was shown that the usage of various temperature-force processing regimes facilitates the formation of various type of morphological structures. Under greater shear stresses the fibrillar structure is formed, but under optimum forming regimes the spherulitic one is arised, that is effected on physico-mechanical and strength characteristics.