

УДК 678.01 : 53 + 678.55

О СВОЙСТВАХ ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА СО СТАБИЛИЗИРОВАННОЙ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ

*М. С. Акутин, Б. В. Андрианов, М. В. Котрелев,
В. А. Карагин*

Свойства кристаллических полимеров определяются характером надмолекулярной структуры [1—7]. Путем изменения режимов переработки в изделия можно регулировать характер надмолекулярных структур и механическую прочность полиформальдегида.

Следует подчеркнуть, что полимер с мелкосферолитной надмолекулярной структурой и меньшим количеством дефектов на спаях обладает более высокими механическими свойствами. Однако метод регулирования свойств полимера в процессе переработки имеет лишь весьма ограниченное значение для практики, так как характер надмолекулярных структур изменяется в процессе хранения или эксплуатации изделий.

Значительное увеличение размеров сферолитов наблюдается при хранении образцов полиформальдегида при повышенных температурах. Это приводит к появлению большого числа структурных дефектных зон и резкому снижению механической прочности изделий. В процессе хранения и эксплуатации изменяется также степень кристалличности полимеров.

Без решения задачи надежной стабилизации размеров надмолекулярных образований и регулирования процесса кристаллизации невозможно обеспечить постоянство физико-химических свойств полиформальдегида в изделиях в процессе длительной эксплуатации.

Нами было установлено, что один из эффективных методов направленного изменения характера надмолекулярных структур полимера в процессе переработки связан с введением в расплав полиформальдегида небольших количеств веществ, играющих роль регуляторов структурообразования [8]. С этой целью мы испытывали в качестве структурообразователя высокоплавкие окислы и гидриды металлов.

Нами обнаружено, что многие из испытанных нами веществ при введении их в полиформальдегид, находящийся в вязкотекучем состоянии, способствуют ускорению процесса кристаллизации и образованию мелкосферолитной структуры с малым количеством дефектов. Установлено, что лучшими структурообразователями для полиформальдегида являются соединения титана состава TiO_2 и $TiH_{1.65}$ (рис. 1).

Нами изучено изменение свойств полиформальдегида в зависимости от количества введенных структурообразователей. Установлено, что оптимальная концентрация находится в пределах от 0,5—1 вес. % (рис. 2).

Влияние структурообразователей, введенных в полиформальдегид, на его прочностные характеристики. На основании многочисленных опытов мы установили, что введение в полимер оптимального количества структурообразователей является эф-

Фективным методом регулирования надмолекулярных структур и приводит к повышению прочностных показателей полиформальдегида.

Так, например, полиформальдегид со структурообразователями имеет предел прочности при растяжении 653—654 кГ/см², а удельная ударная вязкость составляет 106—108 кГ·см/см². Эти показатели выше, чем у исходного полиформальдегида, не содержащего структурообразователей, у которого предел прочности при разрыве составляет 615 кГ/см², а удельная ударная вязкость — 87 кГ·см/см².

Влияние структурообразователей, введенных в полиформальдегид, на его термическую стабильность. Изучение термической и термоокислительной деструкции полиформальдегида проводили на дериватографе; при этом определяли потери в весе при температурах от 175 до 350°. Одновременно проводили исследования термической стабильности на термовесах, позволяющих определить потери в весе во времени при постоянной температуре.

Результаты исследования приведены на рис. 3, 4. Из анализа результатов исследования следует, что при введении структурообразователей в полиформальдегид его термо-

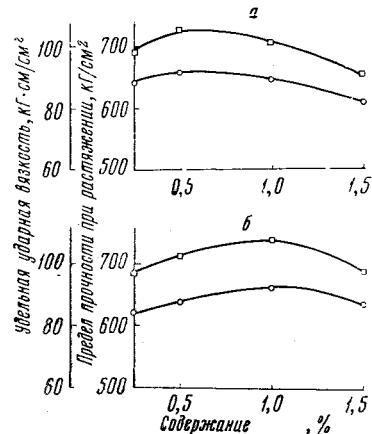


Рис. 2. Изменение механических свойств полиформальдегида в зависимости от процентного содержания введенных структурообразователей:

а — полиформальдегид с TiO₂; б — полиформальдегид с TiH_{1,65}

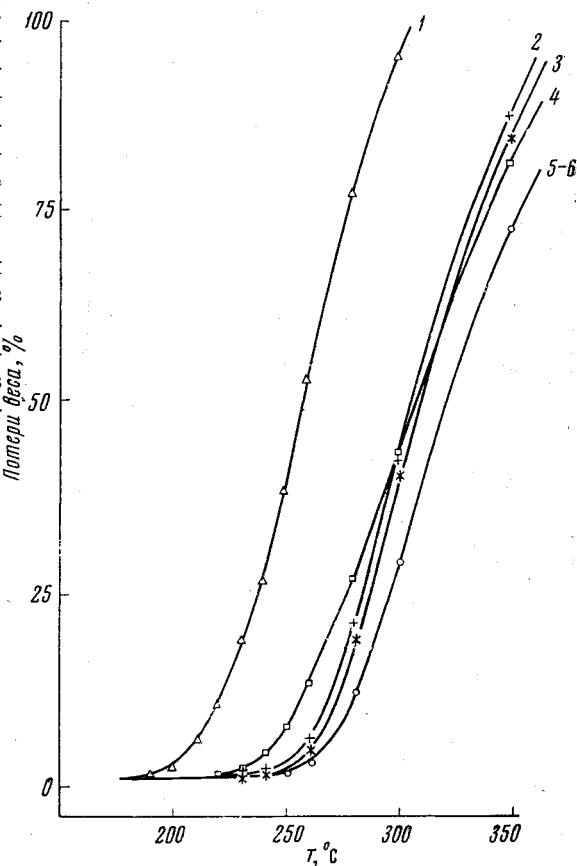


Рис. 3. Зависимость потери веса полиформальдегида (%) от повышения температуры:

1 — полиформальдегид A₀ без добавок, 2 — то же + 0,5% TiO₂, 3 — то же + 1,0% TiH_{1,65}, 4 — то же + 2% полиамида 548 + 2% дифениламина, 5—6 — то же + 2% полиамида 548 + 0,5% TiO₂ или 1,0% TiH_{1,65}

стабильность повышается с 200 до 235° (рис. 3) и увеличивается индукционный период с 12 до 30—33 мин. (рис. 4). Значительный эффект повышения термостабильности наблюдается при одновременном использовании антиоксидантов совместно со структурообразователями.

Исследование технологических свойств полиформальдегида со структурообразователями. С целью установления режимов переработки полиформальдегида со структурообразователями нами проводились исследования его свойств различными метода-

ми. Следует отметить, что текучесть полимера увеличивается при введении в полимер структурообразователей. Так, например, полиформальдегид с введенными структурообразователями имеет индекс расплава при 190° — 13—13,2 г на 10 мин., в то время как текучесть контрольных образцов полиформальдегида при тех же условиях — 10,5 г за 10 мин.

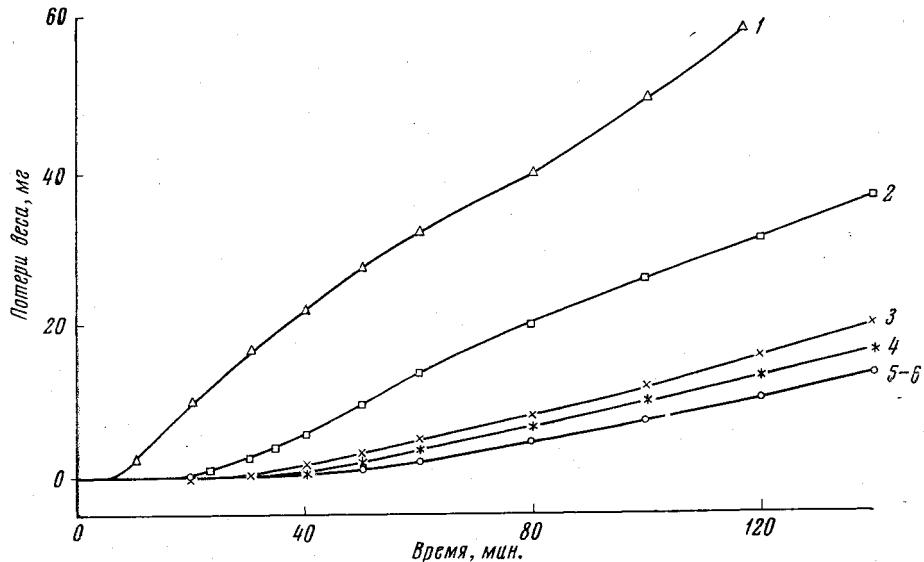


Рис. 4. Изменение веса во времени при температуре 210° , определенное на термовесах (навеска $P = 250$ мг):

1 — полиформальдегид A_0 без добавок, 2 — то же + 2% полиамида 548 + 2% дифениламина, 3 — то же + 0,5% TiO_2 , 4 — то же + 1,0% $TiH_{1,65}$, 5—6 — то же + 2,0% полиамида 548 + 0,5 TiO_2 или 1,0% $TiH_{1,65}$

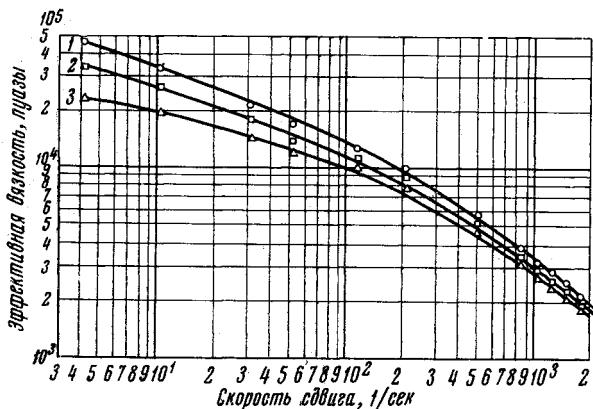


Рис. 5. Изменение эффективной вязкости в зависимости от скорости сдвига полиформальдегида марки B_2 при 190 (1), 200 (2), 210° (3)

Исследование реологических свойств полиформальдегида с различной надмолекулярной структурой. Исследования реологических свойств полиформальдегида нами проводились на реовискозиметре РИТ-2, разработанном Е. Е. Глуховым.

На основании полученных данных строились графики зависимости эффективной вязкости от скорости сдвига в логарифмических координатах по общепринятой методике. Кривые течения имеют значительную кривизну (рис. 5).

Энергия активации вязкого течения полиформальдегида без структурообразователей выше, чем для полиформальдегида с введением последних. Однако это соотношение сохраняется для скоростей сдвига менее 10^3 сек $^{-1}$ (рис. 6).

Эти данные показывают, что различный характер надмолекулярных структур, вызванный введением структурообразователей, в значительной степени влияет на характер вязкого течения полиформальдегида.

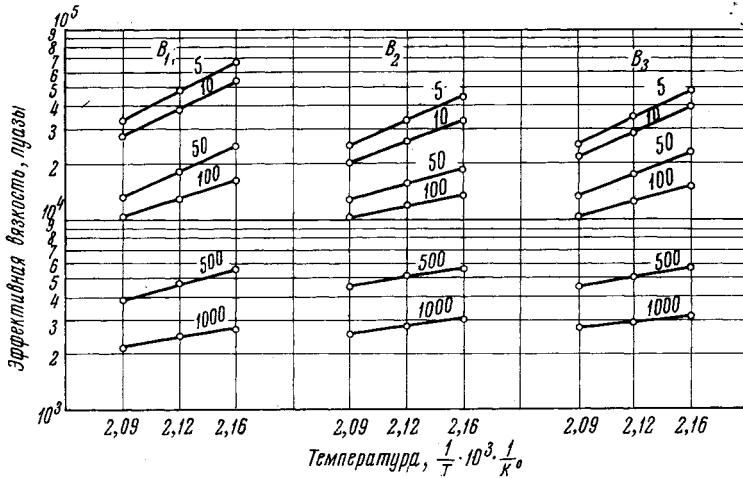


Рис. 6. Изменение эффективной вязкости полиформальдегида в зависимости от температуры (цифры на кривых — скорость сдвига 1/сек):

B_1 — без структурообразователя, B_2 — со структурообразователем TiO_2 , B_3 — со структурообразователем $TiH_{1,65}$

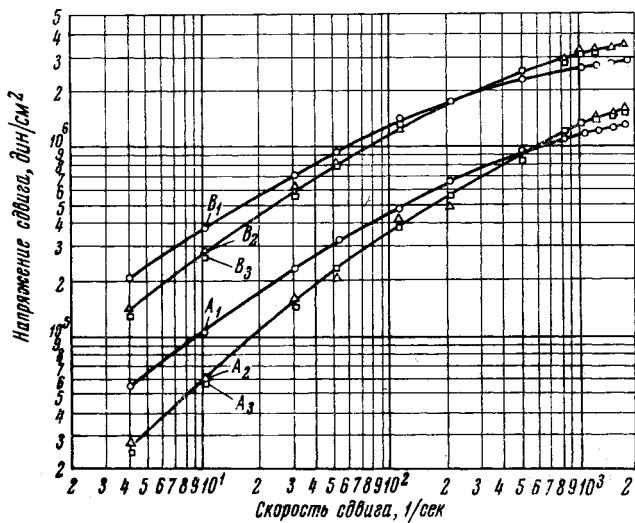


Рис. 7. Изменение напряжения сдвига в зависимости от скорости сдвига полиформальдегида различных марок при температуре 200°:

A_1, B_1 — без структурообразователя, A_2, B_2, A_3, B_3 — со структурообразователями TiO_2 и $TiH_{1,65}$

Сравнение кривых течения двух типов полиформальдегида (со структурообразователями и без них) также подтверждает сказанное выше (рис. 7). Для полиформальдегида с введенными структурообразователями

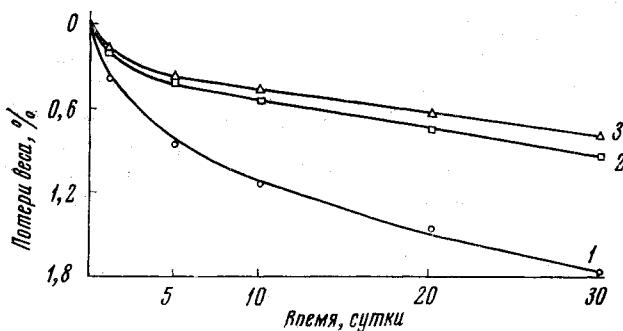


Рис. 8. Потери веса во времени при тепловом старении полиформальдегида:

1 — без структурообразователей, 2 — со структурообразователем TiO_2 , 3 — со структурообразователем TiH_{65}

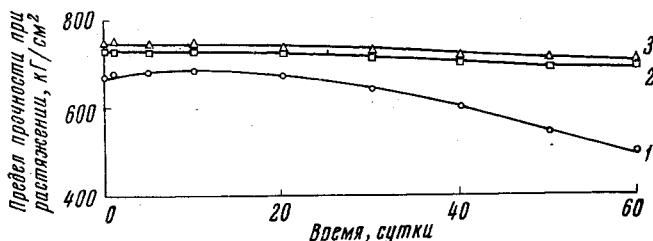


Рис. 9. Изменение предела прочности при растяжении во времени при тепловом старении полиформальдегида

Пояснения кривых см. рис. 8

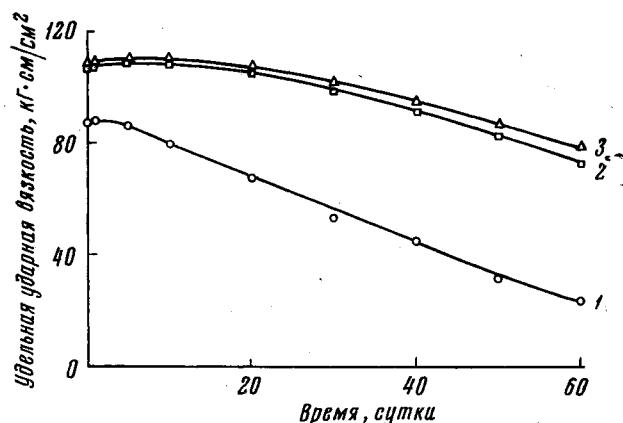


Рис. 10. Изменение удельной ударной вязкости во времени при тепловом старении полиформальдегида

Пояснения кривых см. рис. 8

характерна более высокая скорость сдвига при тех же напряжениях. Однако эта закономерность наблюдается лишь для определенных значений скоростей сдвига. Следовательно, исследования реологических свойств полиформальдегида с различным характером надмолекулярных структур показали, что природа этих структур имеет существенное влияние на процесс течения полимера.

Эти отличия в характере течения полимера с различными размерами надмолекулярных структур можно объяснить лишь тем, что в расплаве

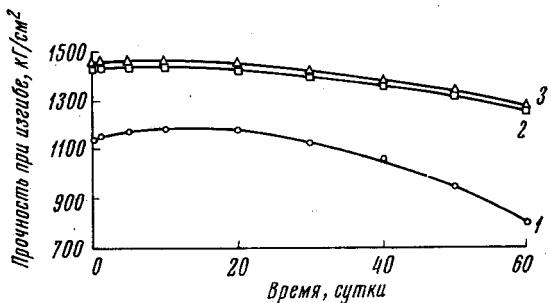


Рис. 11. Изменение прочности при изгибе во времени при тепловом старении полиформальдегида

Пояснения кривых см. рис. 8

полимера образовавшиеся ранее структурные единицы некоторое время продолжают существовать без разрушения. Повышение текучести полиформальдегида со структурообразователями, вероятно, связано с появлением «эффекта течения структур», т. е. течением мелкокристаллических структур, не подвергающихся разрушению при нагревании полимера до температуры переработки.

Исследование свойств полиформальдегида при тепловом воздействии. Изготовленные образцы полиформальдегида различных марок в виде брусков, лопаток и пленок исследовали на старение при 100°. Испытания проводили через 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 суток. Определяли изменение внешнего вида образцов, характера надмолекулярной структуры полимера, потери в весе, а также оценивали прочностные характеристики полиформальдегида: ударную вязкость, прочность при изгибе и предел прочности при растяжении.

Прочностные показатели полиформальдегида с введенными структурообразователями мало изменяются в течение длительного времени (рис. 8—11). Это объясняется стабильностью его мелкосферолитной надмолекулярной структуры (рис. 12, 13).

Увеличения размеров надмолекулярных структур полиформальдегида с введением структурообразователя не наблюдается.

Авторы приносят благодарность Е. Е. Глухову за помощь, оказанную при исследовании реологических свойств полиформальдегида.

Выводы

1. Введение в полиформальдегид твердых структурообразователей в процессе переработки вызывает упорядочение элементов структуры полимера с формированием менее дефектных мелкосферолитных надмолекулярных структур и повышение прочностных показателей. Эффективность действия структурообразователей зависит от их химической природы.

2. Полиформальдегид с менее дефектной мелкосферолитной структурой, полученной за счет введения структурообразователей, обнаруживает более высокую термическую стойкость по сравнению с обычным.

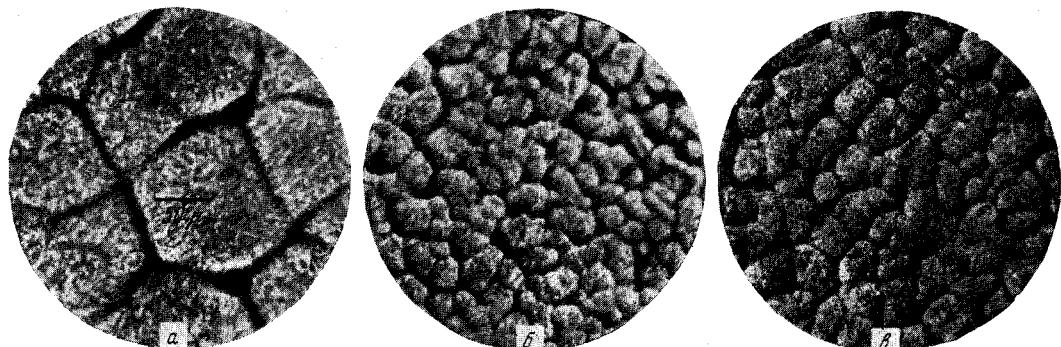


Рис. 1. Надмолекулярная структура образцов полиформальдегида (условия формования одинаковые):

a — без структурообразователя, *b* — со структурообразователем TiO_2 , *c* — со структурообразователем $TiH_{1,65}$

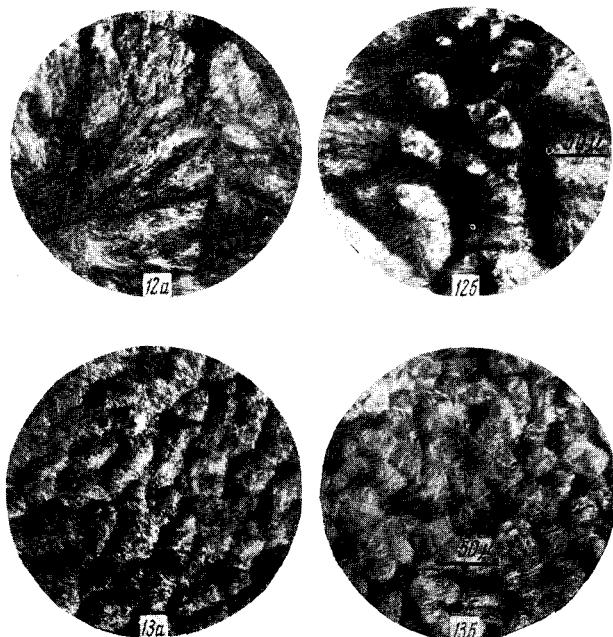


Рис. 12. Надмолекулярная структура образцов полиформальдегида без структурообразователей после теплового старения: *a* — через 20, *b* — через 30 суток

Рис. 13. Надмолекулярная структура полиформальдегида с введенными структурообразователями после теплового старения (температура 100°): *a* — через 30, *b* — через 60 суток

3. Наблюдается эффект повышения текучести полиформальдегида за счет его структурных преобразований, названный нами «эффектом течения структур».

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
31 VIII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Соголова, Диссертация, М., 1963.
2. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Высокомолек. соед., 5, 921, 1963.
3. Г. П. Андрианова, Диссертация, М., 1963.
4. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1965, № 1, 5,
5. J. Skraga, Polymer, 8, 142, 181, 1963; 9, 45, 137, 1964.
6. П. И. Надарейшвили, Диссертация, М., 1965.
7. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Высокомолек. соед., 6, 6, 1964.
8. В. А. Каргин, М. С. Акутин, В. Н. Котрелев, А. Ф. Ооловенков, Б. В. Андрианов, М. В. Котрелев, Франц. пат. № 1405734, 1965.

ABOUT PROPERTIES OF POLYFORMALDEHYDE WITH STABILIZED SUPERMOLECULAR STRUCTURE

M. S. Akutin, B. V. Andrianov, M. V. Kotrelev, V. A. Kargin

Summary

It have been studied properties of polyformaldehyde with the structure stabilized with artificial nuclei. The nuclei introduced in polyformaldehyde bring formation of smaller and less defect spherulites. The strength dependence on the nuclei content has belllike shape with maximum at 0.5—1%. The samples have higher thermostability, higher fluidity and higher resistance to thermal aging than the ones without nucleating agents.