

УДК 678.01:53

**О ВЛИЯНИИ ИСКУССТВЕННЫХ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ
НА УДЕЛЬНУЮ УДАРНУЮ ВЯЗКОСТЬ И ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ
КРИСТАЛЛИЗУЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ**

B. A. Каргин, Т. И. Соголова, В. М. Рубштейн

В настоящее время стало очевидным, что физическими приемами можно в широких пределах изменять надмолекулярную структуру, а следовательно, и механические свойства полимеров [1—4].

В связи с этим возникла задача регулирования и стабилизации надмолекулярных структур в кристаллизующихся полимерах. Одним из эффективных методов, позволивших успешно решить эту задачу, явилось введение искусственных зародышеобразователей в кристаллизующиеся полимеры. Для исследований в этом направлении весьма существенным было создание методик, которые позволили бы достаточно точно оценить различие в свойствах малых по размерам образцов исходных и содержащих

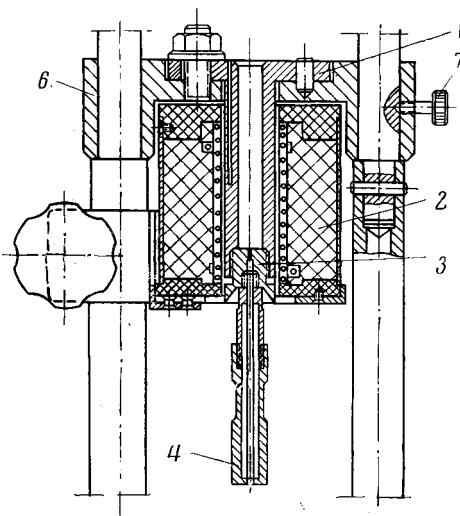
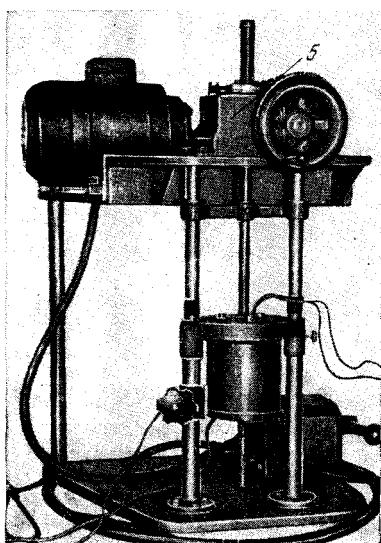


Рис. 1. Фото (а) и разрез по нагревательному цилиндру (б) пресса
Габариты пресса: высота — 500 мм, ширина — 350 мм, глубина — 290 мм

искусственные зародышеобразователи полимеров. В первую очередь представлялось существенным выяснить, в какой степени надмолекулярные структуры кристаллизующихся полимеров, возникающие при введении искусственных зародышеобразователей, влияют на их свойства при различных режимах испытаний, в частности, при ударе и истирании.

Отсутствие приборов для получения и испытаний небольших по размерам образцов в изотермических условиях при различных температурах привело к созданию авторами приборов, в основу которых были положены существующие маятниковый копр и машина на истирание типа «Грассели».

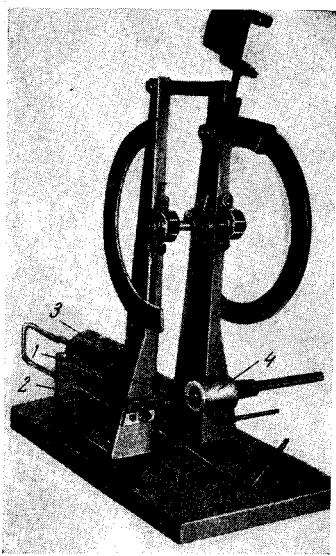


Рис. 2. Фото копра
Габариты копра: высота — 550 мм,
плита — 250 × 450 мм

ногого сечения. Кроме того, важно было определить характер деформации при ударе, будь то изгиб или хрупкое разрушение.

Запас кинетической энергии маятника в верхней точке подвеса составляет 10 или 20 кГсм (с дополнительной навеской). Образец 1 длиной ~18 мм крепится консольно в держателе 2. Расстояние от опоры до точки приложения силы в наших опытах составляло 8 мм (оно может регулироваться от 5 до 15 мм).

Результаты испытаний на удар при различных температурах образцов полiamида и полипропилена

T, °C	Исходный полiamид		Полiamид, содержащий 1% ацетата свинца		Исходный полипропилен		Полипропилен, содержащий 0,5% салицилата висмута	
	характер деформации*	удельная ударная вязкость, кГсм/см ²	характер деформации	удельная ударная вязкость, кГсм/см ²	характер деформации	удельная ударная вязкость, кГсм/см ²	характер деформации	удельная ударная вязкость, кГсм/см ²
-180	+	10	+	10	+	4	+	8
-120	+	10	+	14	+	4	+	8
-80	+	16,5	+	28	+	4	+	8
-60	+	25	+	30	+	4	+	8
-40	+	31	+	35	+	4	+	8
-20	+	32	+	37	+	4	+	8
-10	+	40	+	48	+	4	+	8
-5	++	—	++	—	+	4	+	8
0	++	—	++	—	+	4	+	8
10	++	—	++	—	+	6	+	40
20	++	—	++	—	+	6	+	—
60	++	—	++	—	+	10	++	—
80	++	—	++	—	+	17	++	—
100	++	—	++	—	++	—	++	—

* + — хрупкое разрушение, ++ — гнутся с образованием шейки.

Режим прессования. Нагревание до 180° (в течение 20 мин.) выпрессовывание в нагретую прессформу (~140°) медленное охлаждение до комнатной температуры (в течение 25–30 мин.).

Термостатирование образцов при повышенных температурах (от комнатной до 200°) осуществляли посредством отодвигаемой во время удара электропечи 3. Термостатирование при температурах от 10 до -180° осуществляли посредством низкотемпературной приставки 4, также отодвигаемой во время удара. (Охлаждали образец парами жидкого азота при помощи установки, описанной в работе [5].) Измерение температуры осуществляли при помощи термопары, градуированной на низкие и высокие температуры.

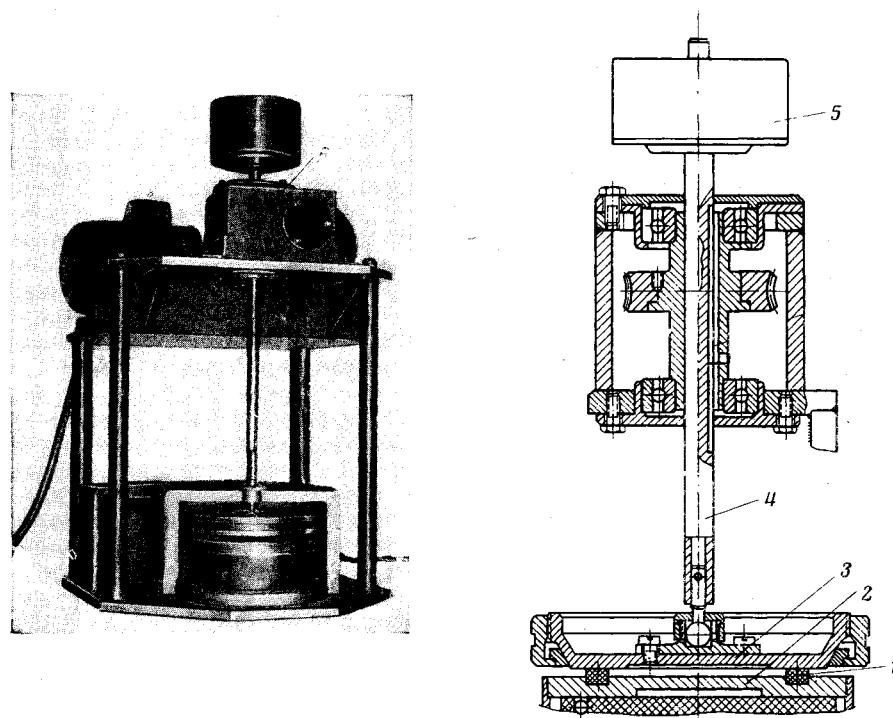


Рис. 3. Фото (а) и разрез по шпинделю (б) прибора на истирание
Габариты прибора: высота — 450 мм, ширина — 350 мм, глубина — 290 мм

Испытания на износостойкость проводили на приборе для истирания (рис. 3, а, б). Три образца 1 в виде таблеток высотой 5 мм и диаметром 9,5 мм вставляют в гнезда на столике прибора 2. Шпиндель 3, соединенный со штоком 4 шарнирно — условие, обеспечивающее равномерность истирания, нагружают грузом 5. Вращение шпинделя осуществляют при помощи узла привода 6, состоящего из электродвигателя и двух червячных редукторов. Линейная скорость истирания 1 м/мин. Столик прибора снабжен электрообогревом.

Испытания проводили на образцах полипропилена, полиамида 548 и изотактического полистирола. В качестве искусственных зародышеобразователей употребляли соли органических кислот (калицилат висмута, оксалат титана и ацетат свинца) и тугоплавкое органическое вещество — индиго. Введение салицилата висмута в оксалат титана в полипропилен осуществляли при вальцевании на режиме, описанном в работе [6]. Введение ацетата свинца в полиамид осуществляли на лабораторном экструдере (температура по зонам и в формующей головке экструдера составляла соответственно 100, 150, 180°). Индиго в полистирол вводили через раствор в ксиоле [7].

Прессование образцов полиамида 548 и полипропилена для испытаний на удар осуществляли на режиме, описанном в таблице.

Результаты испытаний образцов полиамида, представленные в таблице, свидетельствуют о том, что заметная эластическая деформация в образцах начинает развиваться в температурной области около -5°. Ниже этой температуры образцы полиамида разрушаются, причем значения удельной ударной вязкости нарастают по мере повышения температуры испытаний.

Следует отметить большие значения удельной ударной вязкости образцов полиамида, содержащих зародышеобразователи.

Рассмотрение поперечных срезов, содержащих и не содержащих зародышеобразователи образцов полиамида, показало, что в образцах возникает однородная мелкосферолитная структура (размеры сферолитов — до 3μ). Различий в размерах сферолитных образований в образцах исходного полиамида и содержащего зародышеобразователи обнаружить при помощи оптического микроскопа не удалось.

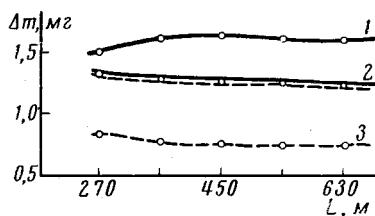


Рис. 5. Износостойкость полипропилена исходного (1) и содержащего искусственные зародышеобразователи: висмут салицилат (2) и титан оксалат (3)

Рассмотрение поперечных срезов образцов показало, что введение зародышеобразователей приводит к образованию однородной надмолекулярной структуры с размером сферолитов $\sim 10-12 \mu$, тогда как размеры сферолитов у исходного полипропилена составляют 100μ и более (рис. 4, а и б).

Аналогичным исследованиям был подвергнут еще один кристаллический полимер — изотактический полистирол. Прессование образцов полистирола осуществляли на следующем режиме [7]: нагревание до 270° (в течение 20 мин.), вышпресовывание в нагретую до 160° прессформу, кристаллизация при этой температуре в течение 4 час., медленное охлаждение (в течение 20—30 мин.). Испытания на удар проводили при комнатной температуре. Обнаружено большое увеличение удельной ударной вязкости в образцах полистирола, содержащих 2% индиго ($15 \text{ кГсм}/\text{см}^2$) по сравнению с образцами исходного полистирола ($7,5 \text{ кГсм}/\text{см}^2$).

Рассмотрение поперечных срезов показало, что введение индиго приводит к образованию гораздо более равномерной надмолекулярной структуры (размер сферолитов $\sim 3 \mu$ в образцах с зародышеобразователями и $\sim 50 \mu$ в образцах исходного полистирола).

Таким образом, проведенные испытания на удар образцов полиамида, полипропилена и полистирола показали, что введение искусственных зародышеобразователей приводит к увеличению удельной ударной вязкости исследованных кристаллических полимеров.

Другим интересным вопросом было выяснение влияния зародышеобразователей на износостойкость полимера, т. е. на его сопротивление истиранию. В качестве истирающей поверхности была выбрана сетка, так как диапазон изменения значений износа материала при изменении его состава или технологии изготовления гораздо больше при истирании по сетке, чем по шкурке [8].

Испытания проводили на полипропилене, в качестве зародышеобразователей, добавляемых в количестве 0,5% по весу, применяли салицилат висмута и оксалат титана. Образцы прессовали в специальной прессформе на следующем температурном режиме: нагревание до 220° с последующим медленным охлаждением (1 град/мин). Удельная нагрузка на образец равнялась $4 \text{ кГ}/\text{см}^2$. Износ оценивался по убыли массы образца (в миллиграммах) при постоянном пути истирания, равном 90 м.

Результаты испытаний, представленные на рис. 5, свидетельствуют о заметном улучшении износостойкости образцов с введенными зародышеобразователями.

К статье В. А. Каргина и др.

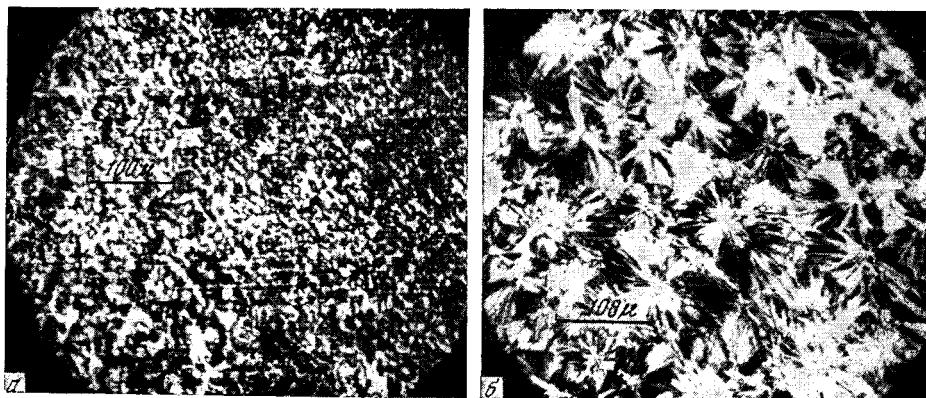


Рис. 4. Микрофотографии поперечных срезов образцов полипропилена, содержащего (а) и не содержащего (б) искусственные зародышеобразователи

Рассмотрение срезов образцов показало наличие крупных сферолитов (100μ) у исходного полипропилена и гораздо более однородной структуры у образцов, содержащих зародышеобразователи (размеры сферолитов $15-20 \mu$).

Аналогичные испытания образцов полиамида 548 показали, что введение зародышеобразователей не влияет на их изтираемость. Образцы полиамида, содержащие и не содержащие искусственные зародыши кристаллизации, обладали высокой и стабильной износостойкостью. Рассмотрение поперечных срезов образцов не обнаружило разницы в размерах надмолекулярных образований.

Таким образом, было обнаружено, что введение искусственных зародышеобразователей повышает износостойкость в случае, когда образцы исходного полимера не однородны по своей структуре.

Выводы

1. Разработаны приборы для изучения в широком интервале температур удельной ударной вязкости и износостойкости малых по размерам образцов полимерных материалов.

2. Показано, что введение искусственных зародышеобразователей в кристаллические полимеры (полиамид 548, полипропилен, изотактический полистирол) увеличивает их удельную ударную вязкость.

3. На примере полипропилена показано, что износостойкость образцов, обладающих крупной надмолекулярной структурой, может быть значительно улучшена введением искусственных зародышеобразователей.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
15 IV 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Соголова, Диссертация, М., 1963.
2. Г. П. Аидриanova, Диссертация, М., 1963.
3. Л. И. Надарейшили, Диссертация, М., 1965.
4. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1, 5, 1965.
5. Рентгеновские методы исследования в химической промышленности (под ред. Г. С. Жданова), Госхимиздат, 1953.
6. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, И. И. Курбанова, Докл. АН СССР, 162, 1012, 1965.
7. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапопорт-Молодцова, Докл. АН СССР, 156, 1406, 1964.
8. С. Б. Ратнер, Диссертация, М., 1964.

TO THE INFLUENCE OF ARTIFICIAL NUCLEI ON SPECIFIC IMPACT STRENGTH AND WEAR RESISTANCE OF CRYSTALLINE POLYMERS

V. A. Kargin. T. I. Sogolova, V. M. Rubshtain

Summary

The introduction of artificial nuclei in crystalline polymers (nylon 548, polypropylene, isotactic, polystyrene) increases the specific impact strength. On the example of polypropylene it was shown that wear resistance of the specimens with big supermolecular structures could be considerably enhanced by introduction of the nuclei.