

УДК 678.675.01:53

**ВЛИЯНИЕ ИСКУССТВЕННЫХ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ  
НА НАДМОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ  
И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКАПРОАМИДА**

**Т. И. Соголова, В. А. Белый, В. Г. Савкин,  
В. А. Каргин**

Физико-механические свойства полимеров в значительной степени зависят от характера их надмолекулярных структур [1—6].

Образование тех или иных надмолекулярных структур в полимере определяется, прежде всего, строением самого полимера, а также условиями его переработки (температура и давление формования, температура прессформы, время выдержки изделия в пресс-форме), конструкцией самой детали (разнотолщинность) и т. д.

Установлено, что чем крупнее надмолекулярные структуры и чем менее однородны они по сечению образца, тем ниже физико-механические свойства полимера.

В связи с этим особый интерес представляют работы [7—11], проведенные по направленному изменению надмолекулярных структур, а следовательно, и свойств полимеров путем введения в них искусственных зародышеобразователей.

В качестве искусственных зародышеобразователей применяются вещества в мелкодисперсном состоянии, химически не взаимодействующие с полимером и обладающие температурой плавления, превышающей температуру плавления исследуемого полимера (окислы металлов, соли органических кислот и др. вещества).

Проведенные работы по введению искусственных зародышеобразователей в такие полимеры, как полиэтилен, полипропилен, полистирол, показывают большую перспективность их использования для создания изделий из полимеров с высокими физико-механическими свойствами. Введение искусственных зародышеобразователей приводит не только к улучшению прочностных свойств полимеров, но и к стабилизации этих свойств при некоторых термических и механических воздействиях, а также при их хранении.

В настоящей работе рассмотрена возможность применения искусственных зародышеобразователей для изменения надмолекулярных структур с целью улучшения физико-механических свойств поликапроамида в блоках.

#### **Методика исследования**

Наиболее полное представление о характере изменений надмолекулярных структур в полимере, происходящих при введении искусственных зародышеобразователей, можно получить при исследовании тонких пленок.

Обычно тонкие пленки (толщиной 5—10  $\mu$ ) получают путем плавления полимера в нагревательной печи между предметным и покровными стеклами. Толщину пленки регулируют изменением усилия прижима стекол друг к другу. Чем тоньше исследуемая пленка, тем четче выявляются сферолитные образования.

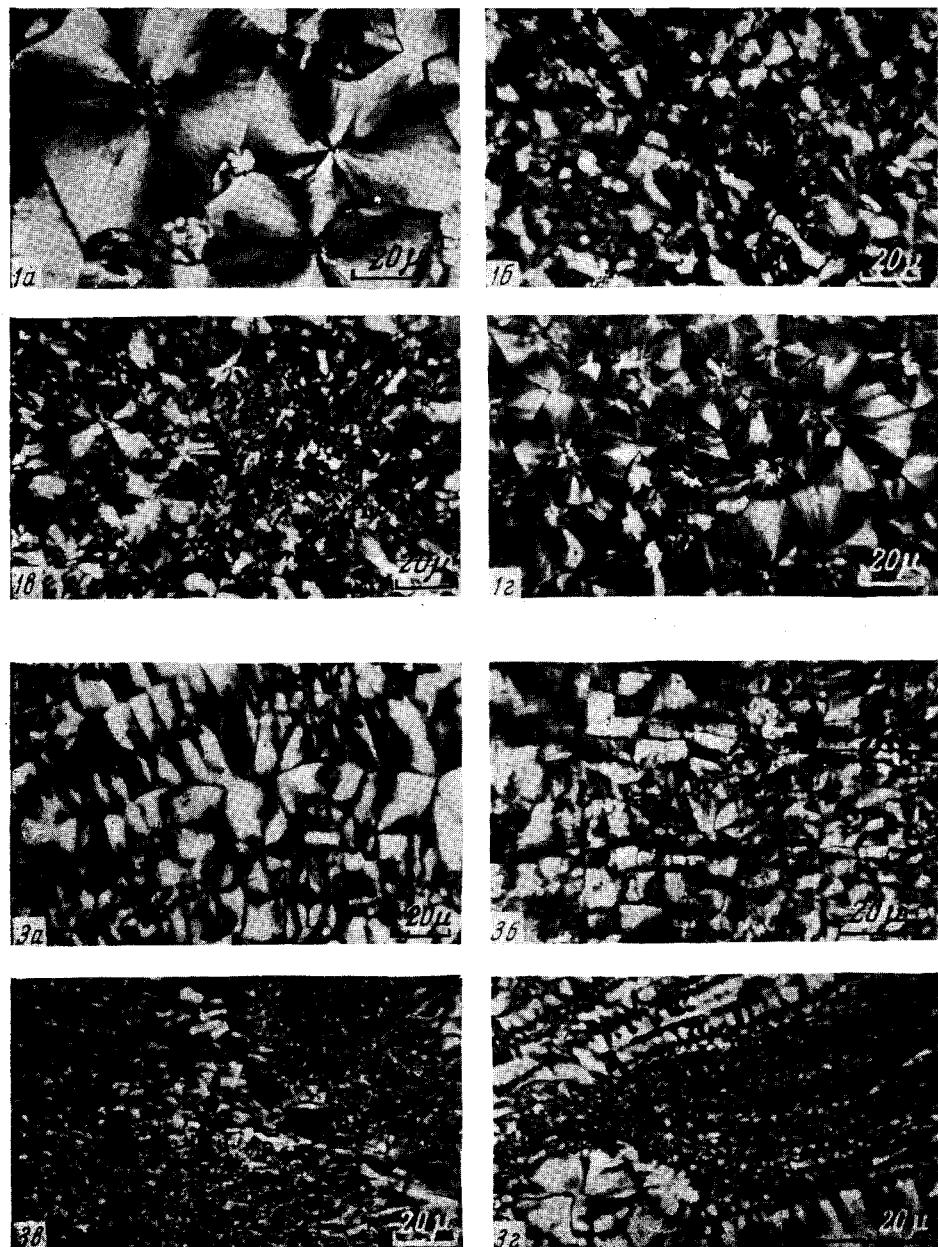


Рис. 1. Надмолекулярные структуры в тонких пленках поликапроамида, не содержащего (а) и содержащего искусственные зародышеобразователи  $\text{MoS}_2$  (б),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (в) и  $\text{BaSO}_4$  (г)

Рис. 3. Надмолекулярные структуры в блоках поликапроамида, не содержащего (а) и содержащего искусственные зародышеобразователи:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (б),  $\text{MgO}$  (в) и  $\text{MoS}_2$  (г)

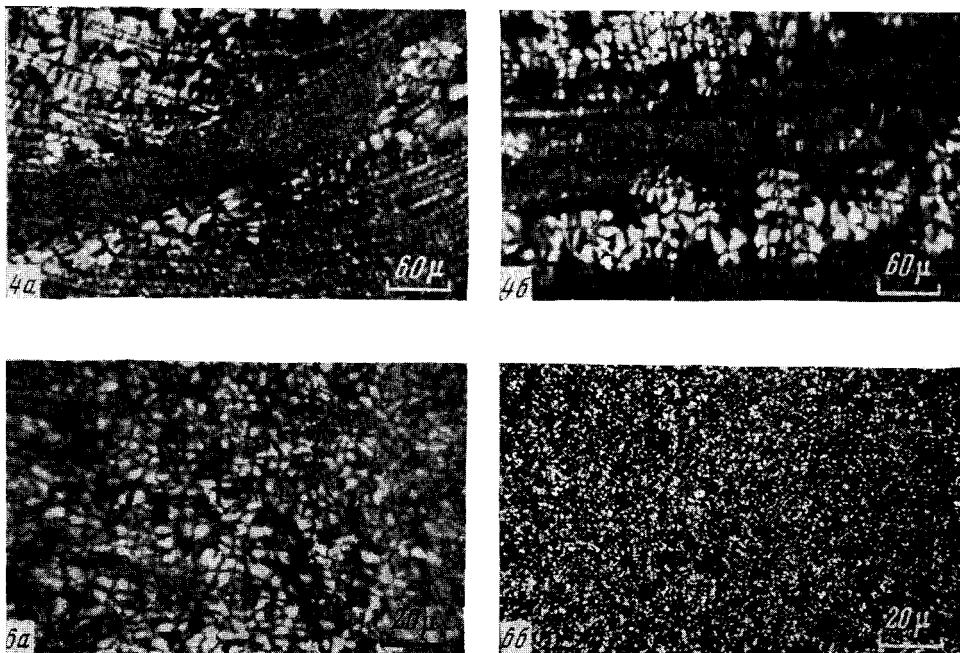


Рис. 4. Неравномерность надмолекулярных структур в блоке поликапроамида, содержащего MoS<sub>2</sub>; поперечный (а) и продольный (б) срезы

Рис. 6. Надмолекулярные структуры в блоках поликапроамида, не содержащего (а) и содержащего (б) искусственный зародышобразователь MoS<sub>2</sub>, подвергавшихся переработке на шнековом смесителе перед отливкой на прессе ЛПГ

Однако при исследовании надмолекулярных структур поликарбоната описаным выше способом из гранул не удается получить четких и крупных структур, на которых можно было бы проследить влияние искусственных зародышеобразователей. Для проведения таких работ нами была разработана специальная методика \*.

Для приготовления пленок был взят мелкодисперсный порошок поликарбоната (содержание мономера 3,5%, удельная вязкость 0,5%-ного раствора в трикрезоле, 0,510, дисперсность  $180 \pm 250 \mu$ ), полученный методом переосаждения из раствора гранулированного поликарбоната в  $\epsilon$ -капролактаме. Порошок поликарбоната нагревали между стеклами до  $300^\circ$  в нагревательной печи (средняя скорость нагрева  $10^\circ$  в мин.), выдерживали под нагрузкой при этой температуре в течение 2 час., а затем охлаждали до комнатной температуры со средней скоростью  $3^\circ$  в мин. Принятый режим формования пленок обеспечивал стабильное получение крупных сферолитов с четкими границами раздела (рис. 1, а). Так как изменение режима формования пленок приводило к изменению образующихся надмолекулярных структур, то указанный режим строго соблюдался во всех опытах.

Искусственные зародышеобразователи вводили в порошок поликарбоната при перемешивании на лабораторной мельнице, что обеспечивало равномерное их распределение по всему объему порошка.

Получение пленок описанным методом дало возможность при помощи оптического микроскопа обнаружить влияние искусственных зародышеобразователей на надмолекулярные структуры поликарбоната.

Однако для изучения механических свойств материала оказалось целесообразнее вводить искусственные зародышеобразователи в полимер на лабораторном экструдере и затем прессовать пленки в специальных пресс-формах. Из полученных пленок (толщиной 0,1 мм) фигурным ножом вырезали образцы в виде двусторонних лопаток (ширина рабочей части 2 мм, длина 7 мм) и испытывали их на разрывной машине ЦМ-10 при различных температурах.

Для исследования влияния искусственных зародышеобразователей на надмолекулярные структуры и свойства поликарбоната в блоке были изготовлены образцы в виде двусторонней лопатки (толщина 3 мм, ширина 10 мм, длина 60 мм). Образцы из гранулированного поликарбоната (СТУ-73-1007-63, партия 17/1) отливали под давлением  $600 \text{ кГ/см}^2$  на гидравлическом литьевом прессе ЛПГ [12] (температура литья  $220^\circ$ , температура пресс-формы  $70^\circ$ , влажность, исходного сырья 0,5%).

Искусственные зародышеобразователи вводили перед отливкой образцов путем опудривания ими гранул поликарбоната и последующего тщательного перемешивания.

Перед испытанием все образцы выдерживали не менее 10 суток на воздухе при комнатной температуре и относительной влажности 0,65—0,75.

Исследование сферолитных структур в блоках поликарбоната осуществляли по разработанной нами методике [13] на тонких срезах в проходящем поляризованном свете при помощи микроскопа МИН-8.

## Результаты исследований и их обсуждение

Оптические исследования тонких пленок поликарбоната показали, что введение даже небольшого количества (0,5 вес.%) искусственных зародышеобразователей ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{ZnO}$  и др.) приводит к резкому изменению — измельчению надмолекулярных структур (рис. 1).

Исследование физико-механических свойств тонких пленок поликарбоната, не содержащих и содержащих искусственные зародышеобразователи ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  и  $\text{TiO}_2$ ), показали, что такие важные характеристики как напряжение рекристаллизации и предел прочности у образцов с искусственными зародышеобразователями выше, чем у образцов, изготовленных из чистого поликарбоната. Однако относительное удлинение при разрыве в исследованном интервале температур изменяется по-разному (рис. 2).

Полученные экспериментальные данные подтверждают, что изменение надмолекулярных структур в пленках поликарбоната при введении искусственных зародышеобразователей приводит к изменению его физико-механических свойств.

Для решения многих инженерных задач особый интерес представляет изучение влияния искусственных зародышеобразователей на надмолекулярных структурах и механические свойства поликарбоната не в тонких пленках, а в крупных блоках.

\* Работа проводилась совместно с Мироновичем Л. Л.

Изучение надмолекулярных структур в блоках поликарбоната показало, что введение малых количеств ( $\sim 0,2$ — $0,5$  вес.%) искусственных зародышеобразователей ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MoS}_2$ ) также приводит к значительному преобразованию надмолекулярных структур. Однако это изменение происходит неравномерно по всему сечению образца (рис. 3).

Микрофотографии тонких срезов блока поликарбоната с искусственным зародышеобразователем, сделанных в продольном и поперечном на-

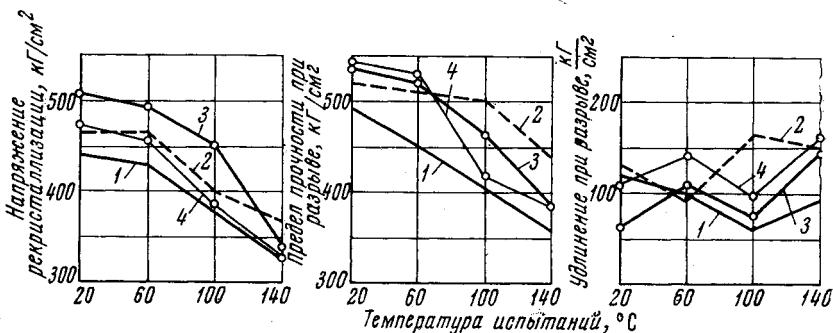


Рис. 2. Механические свойства тонких пленок поликарбоната, не содержащего (1) и содержащего искусственные зародышеобразователи:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2),  $\text{ZnO}$  (3) и  $\text{TiO}_2$  (4)

правлениях по отношению к движению расплава полимера при формировании образца (рис. 4) подтверждают, что неоднородная надмолекулярная структура возникает во всем объеме материала образца. Следует заметить, что измельчение надмолекулярных структур происходит только в тех местах, в которых сосредоточена основная масса искусственного зародышеобразователя — дисульфида молибдена.

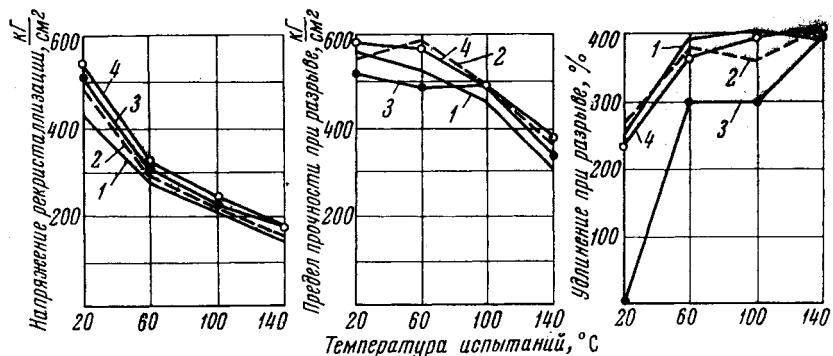


Рис. 5. Механические свойства поликарбоната (стандартные образцы), не содержащего (1) и содержащего искусственные зародышеобразователи:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2),  $\text{MgO}$  (3) и  $\text{MoS}_2$  (4)

Из полученных экспериментальных данных видно, что при таком методе введения искусственных зародышеобразователей (без интенсивного перемешивания расплава) невозможно получить равномерные структуры. Такая неравномерность надмолекулярных структур по сечению образца определяет и физико-механические свойства полимера (рис. 5). Из графиков видно, что напряжение рекристаллизации выше у образцов, содержащих искусственные зародышеобразователи, что, по-видимому, связано с лучшим упорядочением надмолекулярных структур полимера в этих условиях. В то же время значительная неоднородность надмолекулярных струк-

тур в объеме образцов приводит в некоторых случаях к уменьшению прочностных и особенно деформационных свойств. В связи с этим нами были проведены дополнительные исследования. В гранулированный поликаропроамид методом опудривания было введено 0,2% MoS<sub>2</sub>, затем полученную смесь расплавляли и перемешивали на шнековом смесителе. Из подготовленного таким образом материала на гидравлическом литьевом прессе ЛПГ были отлиты образцы для испытаний. Для того, чтобы исключить влияние

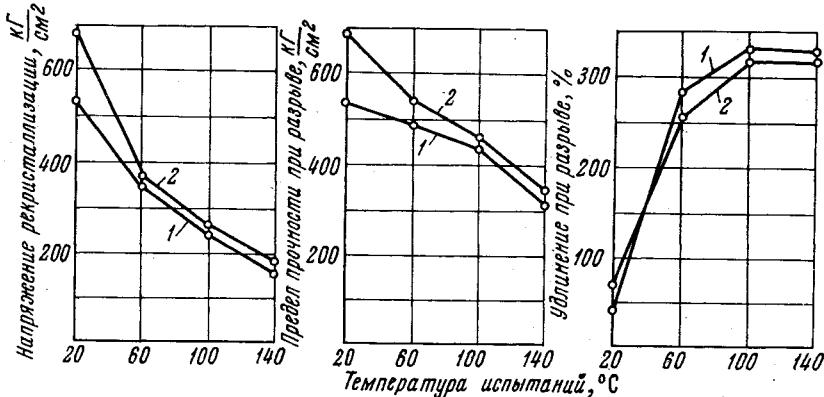


Рис. 7. Механические свойства поликаропроамида (стандартные образцы), не содержащего (1) и содержащего MoS<sub>2</sub> (2), подвергавшегося переработке на шнековом смесителе перед отливкой на прессе ЛПГ

промежуточных технологических факторов на изменение физико-механических свойств, одновременно была изготовлена контрольная партия образцов исходного поликаропроамида без введения в него искусственных зародышеобразователей. На рис. 6 представлены микрофотографии надмолекулярных структур исходного поликаропроамида и поликаропроамида, содержащего искусственный зародышеобразователь.

Равномерное распределение дисульфида молибдена по объему материала приводит к тому, что надмолекулярные структуры становятся мелкими и однородными по всему сечению образца (сравнить рис. 6, б и рис. 3, г). Такое изменение надмолекулярных структур приводит к значительному улучшению физико-механических свойств материала (рис. 7). Равномерное распределение искусственных зародышеобразователей и происходящее при этом изменение надмолекулярных структур по всему объему образца приводит к повышению не только напряжения рекристаллизации, но также и прочностных свойств поликаропроамида, особенно при температурах до 60°.

Одновременно исследования влияния надмолекулярных структур на температуру саморазогрева поликаропроамида под воздействием циклических нагрузок проводили на машине РС, работающей по циклу растяжение — сжатие [14].

Было установлено, что температура саморазогрева ( $\Delta T$ ) образцов также зависит от характера надмолекулярных структур полимера. Так, например, для образцов с крупными надмолекулярными структурами (рис. 3, а), при заданном режиме испытаний  $\Delta T = 22—25^\circ$ . При испытании образцов из поликаропроамида, отлитых на прессе ЛПГ, в которые введены искусственные зародышеобразователи (структуру образцов см. рис. 3, б, в, г) температура саморазогрева снизилась до  $\Delta T = 5—6^\circ$ , а у образцов с мелкими сферолитами (рис. 6, б) до  $\Delta T = 2—3^\circ$ .

Таким образом, помимо увеличения прочностных свойств при статических испытаниях введение искусственных зародышеобразователей способствует снижению температуры саморазогрева поликаропроамида при циклических нагрузках, что позволяет значительно снизить запас прочности при проектировании и расчете тяжелонагруженных деталей машин [15].

## Выводы

1. В качестве искусственных зародышеобразователей для кристаллизации поликарбоната могут применяться различные по химическому строению твердые дисперсные вещества:  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{ZnO}$  и др.

2. Изучено влияние искусственных зародышеобразователей на надмолекулярные структуры и физико-механические свойства поликарбоната как в тонких пленках, так и в крупных блоках.

3. Введение искусственных зародышеобразователей и, связанное с этим изменение надмолекулярных структур приводят к улучшению прочностных свойств поликарбоната, а также к значительному снижению температуры саморазогрева под воздействием циклических нагрузок, что создает более благоприятные условия для работы деталей машин из полимеров, подвергающихся сложным механическим воздействиям.

4. При равномерном распределении искусственных зародышеобразователей по объему материала их положительное влияние на прочностные свойства полимера усиливается.

5. Высказывается предположение, что введение искусственных зародышеобразователей в полимерные материалы, предназначенные для использования в машиностроении, обеспечит возможность получения изделий с улучшенными физико-механическими свойствами даже при изготовлении их на литьевых машинах (типа ЛПГ) без шинковой предпластикации.

Отдел механики полимеров

Поступила в редакцию

АН БССР

18 IV 1966

Физико-химический институт

им. Л. Я. Карпова

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Современные проблемы науки о полимерах, Изд. МГУ, 1962.
2. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Л. И. Надарейшили, Высокомолек. соед., 6, 165, 1964.
3. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Л. И. Надарейшили, Высокомолек. соед., 6, 169, 1964.
4. Е. Л. Виноградская, Г. А. Молчанова, Б. Я. Тарасов, Механика полимеров, 1965, № 2, 9.
5. А. В. Еромолина, Л. А. Игонин, Л. А. Носова, Н. И. Фарберова, К. Н. Власова, Докл. АН СССР, 138, 614, 1961.
6. Г. Л. Слонимский, В. И. Павлов, Высокомолек. соед., 7, 1279, 1965.
7. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Докл. АН СССР, 156, 1156, 1964.
8. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапопорт-Молодцова, Докл. АН СССР, 156, 1406, 1964.
9. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапопорт-Молодцова, Докл. АН СССР, 163, 1194, 1965.
10. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1965, № 1, 5.
11. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, И. И. Курбанова, Докл. АН СССР, 162, 1092, 1965.
12. В. А. Белый, В. Г. Савкин, Сб. Полиамиды, ЛДНТП, № 2, Л., 1963.
13. Л. Л. Миронович, В. Г. Савкин, Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1965, № 1, 3.
14. В. Г. Савкин, В. А. Белый, Т. И. Соголова, В. А. Каргин, Механика полимеров, 1966, № 6, 803.
15. В. А. Белый, А. С. Свириденок, С. В. Щербаков, Зубчатые передачи из пластмасс, Минск, 1965.

## THE EFFECT OF ARTIFICIAL NUCLEI ON SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF POLYCARBOLACTAME

T. I. Sogolova, V. A. Belyi, V. G. Savkin, V. A. Kargin

### Summary

It has been shown the possibility to effect supermolecular structures in blocks of polycarbolactame by using artificial nuclei. This brings improvement of physico-mechanical behaviour at static loading and decrease of self heating temperature at cyclic loading.