

УДК 678.63:539.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ И ДЕФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ
НАПОЛНЕННОГО ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА
ПРИ ОДНООСНОМ РАСТЯЖЕНИИ

В. П. Гордиенко, В. П. Соломко

Изучение деформации и разрушения наполненных кристаллизующихся полимеров является одним из перспективных путей выяснения роли наполнителя, полимерного связующего и их взаимодействия в наполненных полимерных системах. Так как механизм деформации и разрушения кристаллических полимеров во многом определяется характером структурообразования, то подобные исследования дают возможность наиболее глубоко и точно установить связь между конкретными надмолекулярными структурами наполненного кристаллизующегося полимера и его механическими свойствами. В случае кристаллизующихся полимеров деформация и разрушение при одноосном растяжении исследовались в основном на ненаполненных материалах [1—6] или содержащих небольшие количества добавок, не являющихся собственно наполнителями [7, 8]. При этом исследуемые кристаллизующиеся полимеры были, как правило, способны к большим деформациям. Практически нет работ по изучению деформации и разрушения наполненных кристаллизующихся полимеров, не способных к большим деформациям.

В данной работе проведено исследование деформации и разрушения ненаполненного и наполненного полиформальдегида (ПФА) при различных скоростях одноосного растяжения.

Для исследования использовали ПФА марки А с молекулярным весом $6,5 \cdot 10^4$. Наполнителем служил муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) трех форм: иглообразные монокристаллы длиной 30—300 μm и толщиной 3—8 μm , дисперсный порошок с размером частиц 3—5 μm , призматические монокристаллы с размером частиц $20 \times 50 \times 100 \mu\text{m}$. Концентрацию наполнителя изменяли от 0,2 до 20 вес.%. Исследования проводили на блочных образцах с циркулярным сечением $4 \times 6 \text{ mm}$ и пленочных образцах с поперечным сечением $10 \times 0,2 \text{ mm}$, которые получили прессованием [9, 10]. Длина рабочей части образцов в обоих случаях составляла 30 mm . Пленочные образцы применяли для удобства исследования деформации и разрушения надмолекулярной структуры полимера под микроскопом. Причем, при данной толщине пленок (200 μm) сферолиты при формировании образцов получали возможность трехмерного развития и были идентичны по размерам сферолитам в блочных образцах. Разрывную прочность σ_r и относительное удлинение ε_r определяли на разрывной машине РМИ-250 при скоростях растяжения 50 и 500 $\text{мм}/\text{мин}$. Структурные превращения после разрыва образцов исследовали под микроскопом МИН-8 в поляризованном свете на протравленных серной кислотой пленочных образцах. Следует заметить, что надмолекулярная структура ПФА изменяется в зависимости от формы и содержания наполнителя. Малые добавки (3—5%) иглообразного муллита приводят к образованию мелкосферолитной структуры полимера и при этом в зависимости от длины частиц возникает ряд анизодиаметрических образований вплоть до «сферолитных лент» [9, 10]. Введение малых добавок дисперсного муллита (1—2%) сопровождается также уменьшением размеров сферолитов, но при этом происходит и изменение их морфологии. Если в анизодиаметрических структурах ПФА, наполненного иглообразным муллитом, эти сферолиты сохраняется такой же, как и в ненаполненном полимере — радиально-лучевой, то введение дисперсного муллита приводит к появлению в сферолитах темных концентрических колец, которые, как известно [11], могут возникать при кооператив-

ном скручивании фибрилл, и тип сферолитов изменяется на кольцевой. Таким образом, введение иглообразного и дисперсного муллита, способствуя гетерогенному зародышепобразованию, приводит к возникновению надмолекулярных структур различной морфологии. Наполнение ПФА призматическим муллитом не сопровождается видимым изменением надмолекулярной структуры. Введение в полимер больших концентраций всех форм муллита (20%) способствует разрыхлению и искажению равномерной сферолитной структуры, при этом, как правило, появляются агрегаты наполнителя в среде ПФА.

Результаты и их обсуждение

σ_p и ε_p ПФА, наполненного иглообразным муллитом, увеличиваются при введении малых содержаний наполнителя и проходят через максимум при концентрациях 3 и 3–5% соответственно при обеих скоростях растяжения (рис. 1, 2). Малые добавки дисперсного муллита практически не оказывают влияния на σ_p (рис. 1), но увеличивают ε_p при концентрации наполнителя 1–2% в большей степени при скорости растяжения 50 $\text{мм}/\text{мин}$ и в

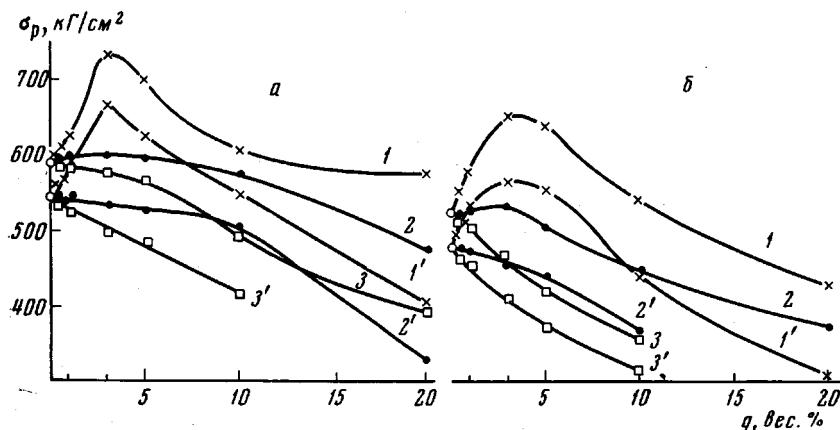


Рис. 1. Зависимость разрывной прочности ПФА σ_p от содержания наполнителя при скоростях растяжения 50 (а) и 500 $\text{мм}/\text{мин}$ (б)

1, 1' – ПФА, наполненный иглообразным муллитом; 2, 2' – дисперсным муллитом; 3, 3' – призматическим муллитом; 1, 2, 3 – блочные образцы; 1', 2', 3' – пленочные образцы

меньшей при 500 $\text{мм}/\text{мин}$ (рис. 2). Введение больших содержаний иглообразного и дисперсного муллита и всех исследуемых концентраций призматического муллита сопровождается снижением σ_p и ε_p до значений, меньших, чем у исходных образцов, не содержащих наполнителя (рис. 1, 2). Повышение скорости растяжения приводит к тому, что σ_p незначительно, а ε_p в большей степени снижают свои значения для всех исследуемых образцов ненаполненного и наполненного ПФА. Следует заметить, что указанные закономерности изменения σ_p и ε_p с увеличением содержания наполнителя и скорости растяжения аналогичны для блочных и пленочных образцов, что еще раз подтверждает идентичность структуры в блоках и пленках исследуемой толщины. Однако σ_p и ε_p для пленочных образцов лежат в области меньших значений, чем для блочных образцов, что, очевидно, связано с большей дефектностью первых образцов. Характер изменения σ_p и ε_p при введении муллита различных форм хорошо согласуется с характером деформации и разрушения надмолекулярных образований, исследованных на пленочных образцах, что можно перенести и на блочные образцы, учитывая идентичность структуры.

Разрушению надмолекулярной структуры ненаполненного ПФА при скорости растяжения 50 $\text{мм}/\text{мин}$ предшествует частичная деформация и ориентация сферолитов в направлении растяжения (рис. 3, а). Причем, детальное исследование надмолекулярной структуры по всей длине рабочего участка показало, что структурные изменения произошли только в

зоне пограничной линии разрыва на протяжении, не превышающем 600 мк. Локальность структурных превращений при одноосном растяжении и разрыве и обуславливает, очевидно, неспособность ПФА к большим деформациям. Разрушение надмолекулярной структуры ПФА происходит раньше, чем структурные перестройки распространяются на дальние участки полимера. Это положение подтверждается тем, что с увеличением скорости растяжения на порядок деформация сферолитов в ПФА практически не происходит, и разрушение целиком локализуется на границах раздела сферолитов (рис. 3, б), за счет чего значительно уменьшается ε_p (рис. 2). Интересно, что хрупкое разрушение ПФА по границам раздела сферолитов в данном случае не обусловливается размерами сферолитов, а зависит только от скорости растяжения. На рис. 3, в показано разрушение надмолекулярной структуры закаленных образцов ПФА, имеющих размеры сферолитов в 4 раза меньше, чем на рис. 3, б. Как видим, в обоих случаях

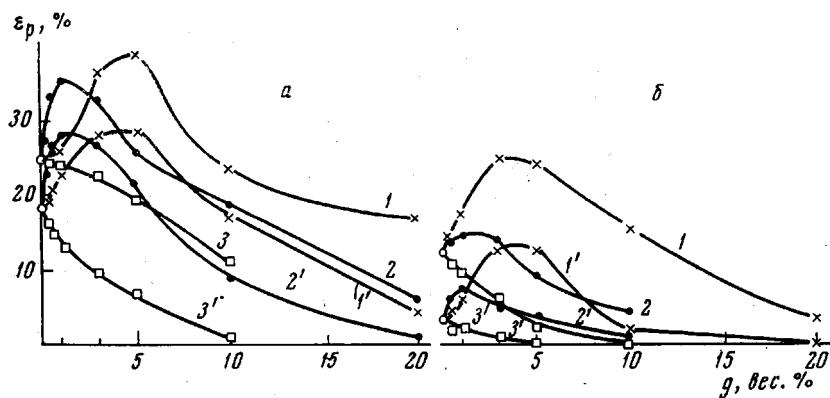


Рис. 2. Зависимость относительного удлинения при разрыве ПФА ε_p от содержания наполнителя (обозначения те же, что и на рис. 1)

разрушение происходит без видимой деформации сферолитов, преимущественно по их границам раздела.

Модификация надмолекулярной структуры ПФА малыми добавками (3—5%) иглообразного муллита приводит при скорости растяжения 50 мм/мин к более полной деформации сферолитов, чем для ненаполненного полимера, с образованием фибрillлярных тяжей в зоне пограничной линии разрыва протяженностью 500—600 мк (рис. 4, а), за счет чего и происходит увеличение ε_p (рис. 2, а). Увеличение скорости растяжения до 500 мм/мин препятствует развитию фибрillлярных тяжей в образцах ПФА с малым содержанием иглообразного муллита, однако деформация сферолитов в пограничной зоне сохраняется и имеет прежний локальный характер (рис. 4, а, б). Разрыв по границам раздела сферолитов в отличие от ненаполненного ПФА не наблюдается. Следует отметить в данном случае роль анизодиаметрических структур полимера, образованных на иглообразных частицах наполнителя. Не было замечено ни единого случая разрушения образцов по границе полимер — наполнитель независимо от расположения иглообразных частиц муллита по отношению к силовому полю. Если направление анизодиаметрических структур перпендикулярно направлению растяжения, то разрушение затрагивает только периферийную область таких надмолекулярных структур (рис. 4, б), не разрушая их целиком. При совпадении направлений силового поля и анизодиаметрических структур последние подвергаются деформации и разрушению (рис. 4, в), однако взаимодействие полимер — наполнитель при структурообразующем действии последнего, по-видимому, настолько велико, что на иглообразных

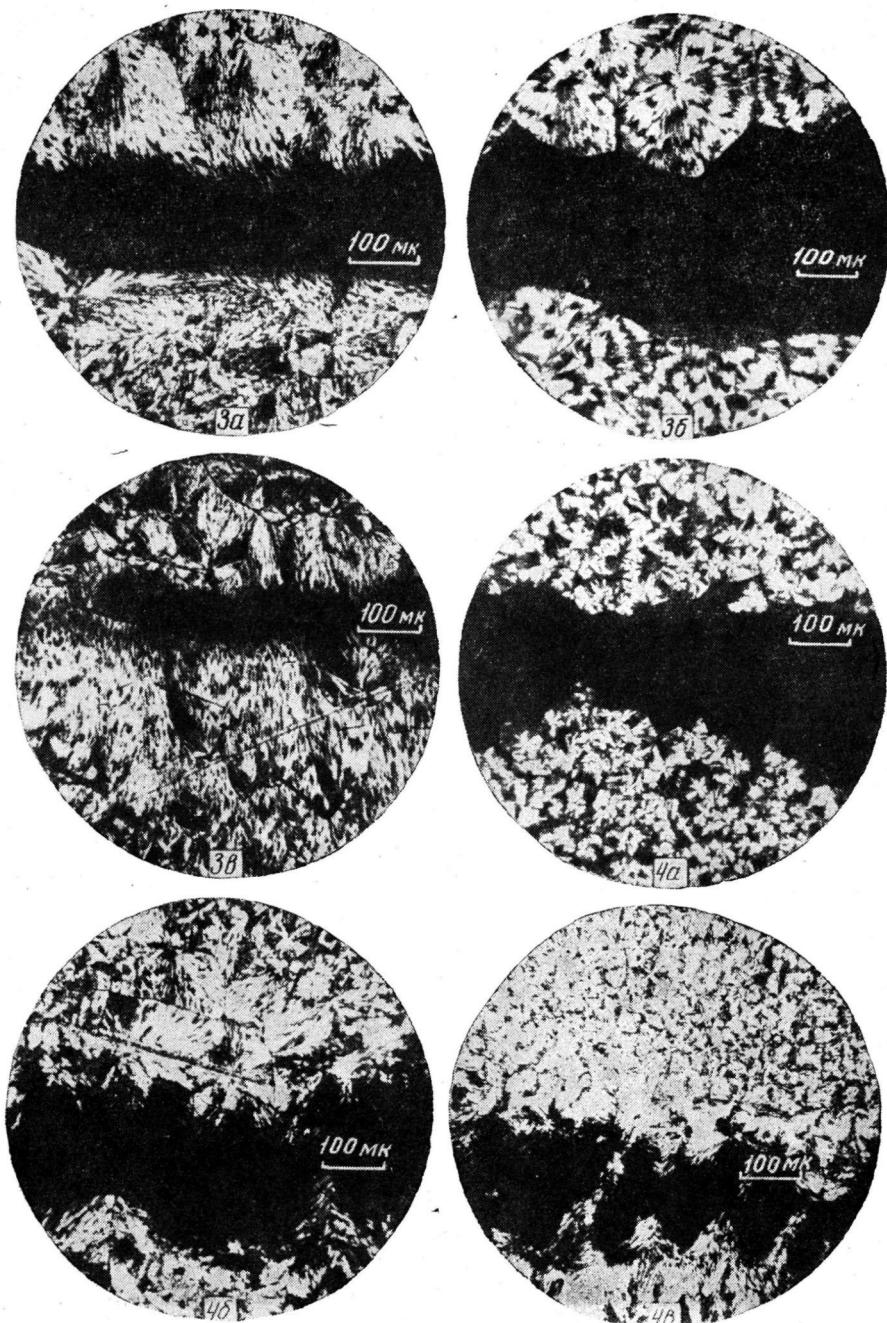


Рис. 3. Микрофотографии структуры ненаполненного ПФА: *a* — скорость растяжения 50, *b*, *c* — 500 мм/мин

Рис. 4. Микрофотографии структуры ПФА наполненного 3% иглообразного муллита: *a* — скорость растяжения 50, *b*, *c* — 500 мм/мин

частицах муллита остаются неразрушенные центральные участки полимера. На армирующее влияние анизодиаметрических структур в случае кристаллических полимеров с волокнистыми добавками указывалось и ранее [8, 12].

Весьма интересное явление, на котором стоит остановиться более подробно, было зафиксировано при деформации образцов ПФА наполненного 1—2% дисперсного муллита при скорости растяжения 50 мм/мин. Сферолиты кольцевого типа, полученные в результате модификации надмолекулярной структуры полимера дисперсным муллитом, снова переходят в радиально-лучевые под действием силового поля (рис. 5, а). Это явление носит резко локальный характер и распространяется на 150—300 мк от линии разрыва. При этом полученные радиально-лучевые сферолиты частично деформируются и ориентируются в направлении растяжения, что обуславливает увеличение ε_r (рис. 2, а), а также значительно уменьшают свои размеры. Изменение типа сферолитов, очевидно, связано с переориентацией двулучепреломляющих элементов при раскручивании фибрилл под действием силового поля. При этом, как видно из рис. 1, а, нет необходимости в дополнительных усилиях, а характер деформации сферолитов в рекристаллизационной зоне образцов ПФА, наполненного 1—2% дисперсного муллита сходен с характером деформации образцов ненаполненного полимера. Возможность рекристаллизации поликарбоамида под влиянием механических воздействий была известна раньше [13]. Уменьшению размеров сферолитов в рекристаллизационной зоне ПФА, очевидно, способствовали частицы дисперсного муллита, которые были неполностью использованы как структурообразователи при формировании образцов. Интересно, что уменьшение размеров сферолитов в ПФА, наполненном малыми добавками дисперсного муллита, в результате более полной количественной реализации частиц наполнителя как структурообразователя наблюдалось и при повторных переплавлениях образцов. Правда, это происходило с сохранением кольцевого типа сферолитов, что еще раз доказывает влияние силового поля на изменение морфологии сферолитов. Полученные в результате растяжения более мелкие радиально-лучевые сферолиты, как оказалось, являются довольно устойчивыми к тепловому воздействию. Так, отжиг в течение 5 час. при температуре 160° не привел к восстановлению их первоначальной морфологии. При этом в рекристаллизационной зоне произошло сокращение растянутых радиально-лучевых сферолитов, а в структурно не измененной зоне кольцевые сферолиты значительно увеличили свои размеры (рис. 5, б). Различное влияние отжига на указанные зоны связано, очевидно, с различным типом, состоянием и размерами сферолитов. Повышение температуры отжига до 170° (т. пл. ПФА = 172—174°) дало возможность полностью восстановить в течение 1,5 часа первоначальную морфологию сферолитов в рекристаллизационной зоне. При этом, как и при повторных переплавлениях, в зоне, не подвергавшейся рекристаллизации, размер сферолитов уменьшился. Таким образом, если при температуре отжига 160° происходило ускоренное тепловое старение с увеличением размера кольцевых сферолитов и сокращением деформированных радиально-лучевых сферолитов, то при температуре 170° произошло уже, очевидно, частичное плавление, которое позволило восстановить морфологию сферолитам в рекристаллизационной зоне и образовать новый центрам сферолитов в структурно не измененной зоне за счет структурообразующего действия неиспользованных частиц дисперсного муллита. Характерно, что при скорости растяжения 500 мм/мин рекристаллизационная зона в образцах ПФА с малым содержанием дисперсного муллита полностью исчезает. При этом происходит хрупкое разрушение кольцевых сферолитов без видимой деформации последних, проходящее беспорядочно как по сферолитам, так и по межсферолитным участкам (рис. 5, в). По всей видимости, увеличение скорости растяжения приводит к тому, что разрушение надмолекулярной структуры происходит раньше, чем ее ре-

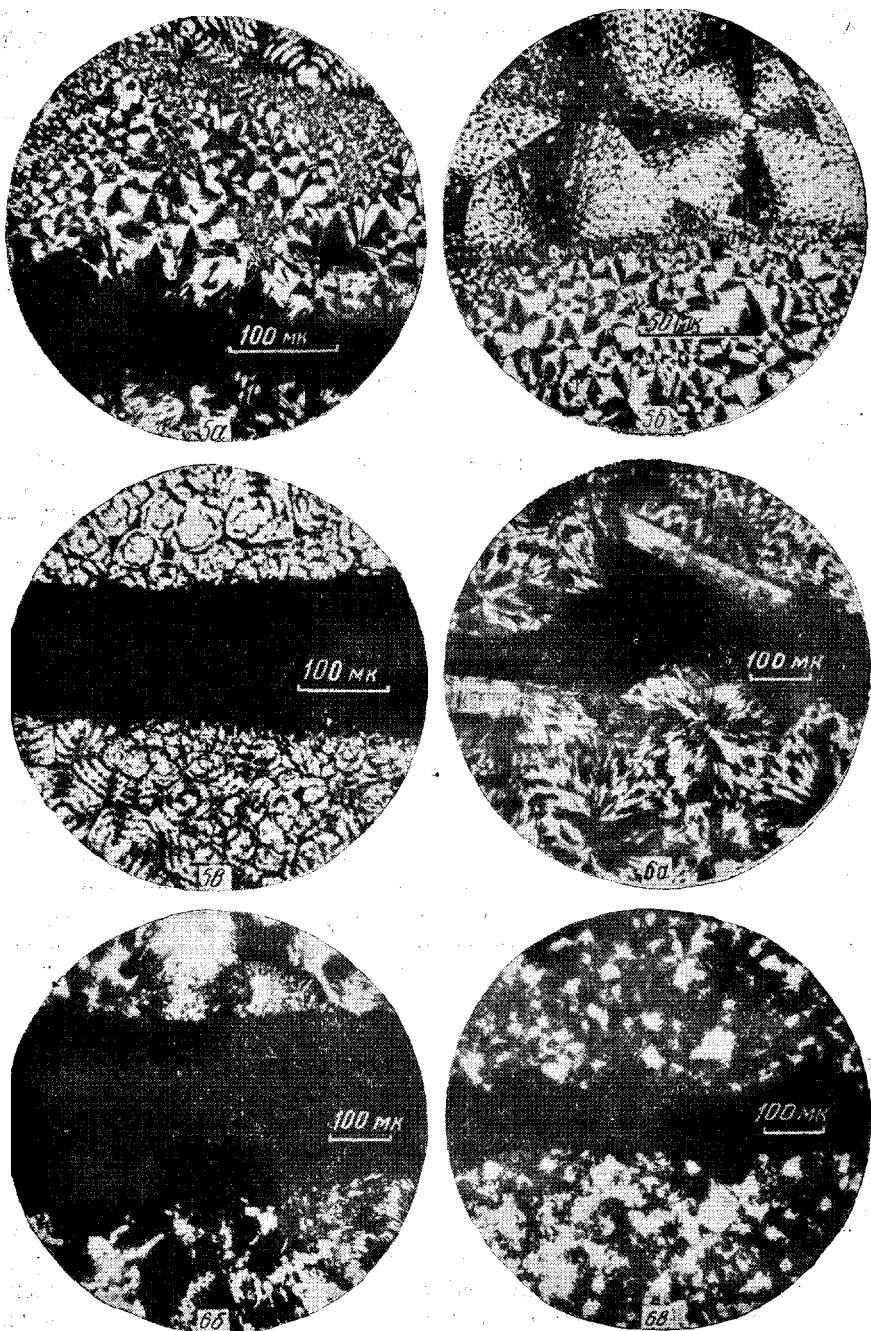


Рис. 5. Микрофотографии структуры ПФА наполненного 1% дисперсного муллита:

а, б — скорость растяжения 50, **в** — 500 мм/мин; **а** — общий вид, **б** — рекристаллизационная зона, отожженная при 160° в течение 5 час.

Рис. 6. Микрофотографии структуры ПФА при скорости растяжения 50 мм/мин:
а — наполненного 3% призматического муллита; **б** — 20% иглообразного муллита;
в — 20% дисперсного муллита

акция на силовое поле, заключающаяся в образовании рекристаллизационной зоны.

Здесь следует остановиться на влиянии процесса старения на характер деформации и разрушения надмолекулярных структур ненаполненного и наполненного ПФА. Малые добавки иглообразного и дисперсного муллита кроме структурообразующего влияния оказывают стабилизирующее действие на надмолекулярную структуру ПФА [14]. Причем видимому изменению не подвергается только надмолекулярная структура образцов ПФА, наполненного малыми добавками (3—5%) иглообразного муллита. Под воздействием повышенной температуры, УФ-лучей и влажности в процессе длительного искусственного старения происходит значительное в случае ненаполненного ПФА и незначительное в случае полимера, наполненного 1—2% дисперсного муллита, увеличение размеров сферолитов без изменения их морфологии. В данном случае влияние вышеуказанных факторов при старении находит свое отражение на изменении σ_p , ε_p , а также характере деформации и разрушения надмолекулярной структуры ПФА. Сферолиты ненаполненного ПФА при скорости растяжения 50 мм/мин значительно уменьшают свою деформацию, линия разрыва стремится пройти по межсферолитным участкам, при этом σ_p снижается на 40%, а ε_p — на 70% от исходных значений. Сферолитная структура ПФА наполненного 3—5% иглообразного муллита не изменяет характера деформации и разрушения после старения, а понижения σ_p и ε_p практически не происходит. Исследование прочностных и деформационных свойств образцов ПФА наполненного 1—2% дисперсного муллита, подвергшихся старению, показало снижение σ_p на 15% и ε_p на 20% от исходных значений при скорости растяжения 50 мм/мин. Понижение значений ε_p при старении в данном случае обусловлено уменьшением протяженности рекристаллизационной зоны. Увеличение скорости растяжения образцов ПФА с 1—2% дисперсного муллита на порядок приводит к изменению хрупкого характера разрушения надмолекулярной структуры. Беспорядочное разрушение сферолитов, как это видно из рис. 5, в, приобретает направленный характер преимущественно по межсферолитным участкам, что, по-видимому, может быть связано как с некоторым увеличением размеров сферолитов, так и с большим ослаблением неупорядоченных участков в процессе старения.

Введение в ПФА даже малых добавок структурно неактивных низкодисперсных частиц призматического муллита препятствует развитию деформации уже при скорости растяжения 50 мм/мин, что приводит к снижению ε_p (рис. 2, а). Хрупкое разрушение в данном случае, как правило, зарождается и происходит по границе полимер — наполнитель (рис. 6, ф). Аналогичный хрупкий характер разрушения при малых скоростях растяжения наблюдается при увеличении содержания иглообразного (рис. 6, б) и дисперсного (рис. 6, в) муллита, когда, как указывалось выше, в среде полимера наблюдается концентрация наполнителя в агрегаты. Видимо, низкодисперсные частицы призматического муллита и агрегаты иглообразного и дисперсного муллита в данном случае играют одинаковую роль в ослаблении близлежащих слоев полимера. Хрупкое разрушение полимера по ослабленным участкам происходит раньше, чем успевает развиться заметная деформация надмолекулярной структуры.

Таким образом, проведенное исследование указывает на зависимость прочностных и деформационных свойств при одноосном растяжении ненаполненного и наполненного ПФА от исходной надмолекулярной структуры, содержания наполнителя и скорости растяжения.

Выводы

1. Исследованы деформация и разрушение полиформальдегида, ненаполненного и наполненного муллитом разных форм и дисперсности при различных скоростях одноосного растяжения.

2. Введение в полиформальдегид малых содержаний структурно активных добавок иглообразного и дисперсного муллита сопровождается увеличением σ_p , ε_p . Наибольшей прочностью обладают анизодиаметрические структуры полимера, образованные на иглообразных частицах муллита. Увеличение ε_p при малых скоростях растяжения полиформальдегида с дисперсным муллитом связано с образованием зоны морфологически измененных, деформированных и измельченных сферолитов.

3. Структурно неактивный низкодисперсный призматический муллит и большие содержания иглообразного и дисперсного муллита препятствуют развитию деформации в полиформальдегиде, снижают значения σ_p и ε_p .

4. Во всех случаях деформация и разрушение надмолекулярной структуры полиформальдегида носят локальный характер. Повышение скорости растяжения приводит к уменьшению деформируемости полимера.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию
16 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапорт-Молодцова, Высокомолек. соед., 6, 1559, 1562, 1964.
2. В. А. Каргин, В. И. Селихова, Г. С. Маркова, Высокомолек. соед., 7, 1495, 1965.
3. В. Е. Гуль, Пласт. массы, 1968, № 12, 35.
4. Г. П. Андрианова, Г. Г. Кардаш, А. С. Кечекьян, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А10, 1990, 1968.
5. Б. С. Касаткин, В. Д. Гринюк, Механика полимеров, 1968, 3.
6. Н. З. Нау, А. Keller, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 204, 43, 1965.
7. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, И. И. Курбанова, Высокомолек. соед., 7, 2108, 1965.
8. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, В. М. Рубштейн, Высокомолек. соед., А10, 2017, 1968.
9. В. П. Гордиенко, В. П. Соломко, В. М. Грошева, В. Г. Нечипоренко, С. Г. Тресвятский, Физико-химич. механика материалов, 3, 259, 1968.
10. В. П. Гордиенко, В. П. Соломко, В. М. Грошева, В. Г. Нечипоренко, Химич. пром-сть Украины, 1968, № 5, 7.
11. Х. Кейт, Физика и химия твердого состояния органических соединений, изд-во «Мир», 1967, стр. 452.
12. В. П. Соломко, Т. А. Жаринова, Механика полимеров, 1969, 378.
13. В. А. Каргин, П. В. Козлов, К. Боухал, Н. Ф. Бакеев, Докл. АН СССР, 142, 1084, 1962.
14. В. П. Гордиенко, В. П. Соломко, В. М. Грошева, В. Г. Нечипоренко, Химич. пром-сть Украины, 1969, № 2, 4.

INVESTIGATION OF THE MECHANICAL STRENGTH AND STRAIN PROPERTIES OF FILLED POLYFORMALDEHYDE DURING UNIAXIAL STRETCHING

V. P. Gordienko, V. P. Solomko

Summary

The mechanical strain and rupture of unfilled polyformaldehyde and polyformaldehyde filled with active fillers of various particle size undergoing uniaxial stretching at different speeds were studied. It was shown that the mechanical strength and strain properties are different depending upon the shape and content of the filler. These differences are caused by the influence of the filler on the regularity and packing density of both the crystalline and amorphous phases and also by the sizes and morphology of the supermolecular structure.