

УДК 53.541.64:66.063.72

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ, НАПОЛНЕНИЯ И  
ПЛАСТИФИКАЦИИ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СФЕРОЛИТОВ ПО  
РАЗМЕРАМ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ**

*С. С. Пелищенко, В. П. Соломко*

Одной из основных форм надмолекулярных структур в неориентированных кристаллизующихся полимерах являются сферолиты [1]. До последнего времени изменение свойств таких полимеров в основном связывали с изменением морфологии и размеров сферолитов под воздействием различных факторов. В пределах одного и того же образца кристаллизующегося полимера могут встречаться сферолиты различного размера. Поэтому обычно при изучении зависимости свойств от величины сферолитов учитывается их средний размер. Однако можно было предположить, что при одном и том же среднем размере сферолитов может резко различаться характер их распределения по величине. При этом свойства кристаллизующегося полимера также могут быть различными. Этот вопрос практически не изучен даже для чистых кристаллизующихся полимеров и совершенно нет исследований, посвященных влиянию различных добавок на характер распределения сферолитов по размерам. Поэтому представляло интерес изучить влияние термообработки, наполнения и пластификации на распределение сферолитов по размерам и провести корреляцию этого распределения с механическими свойствами некоторых кристаллизующихся полимеров.

В работе были использованы порошкообразный нестабилизированный полиформальдегид (ПФА) марки А с молекулярным весом 60 000 и высокомолекулярный поликапронамид (ПКА) с молекулярным весом 28 000, полученный в лабораторных условиях методом гидролитической полимеризации с последующей дополимеризацией. Для ПФА пластификаторами служили дифениламин (ДФА) с температурой плавления ( $T_{пл}$ ) 54°, плотностью 1,16  $g/cm^3$  и касторовое масло (КМ) с  $T_{пл}$  24–27° и плотностью 0,96  $g/cm^3$ . ПКА пластифицирован бензолсульфанилизопропиламидом (БСПА) с  $T_{пл}$  26° и плотностью 1,11  $g/cm^3$ . Выбор пластификаторов определяется их совместимостью с данными полимерами и возможностью практического применения.

В качестве наполнителей использовали каолин Глуховецкого месторождения со средним размером частиц 2  $\mu$  и аэросил с удельной поверхностью 380  $m^2/g$ . Подбор наполнителей обусловлен разной природой взятых частиц, значительным различием в степени дисперсности и перспективностью их использования на практике. Пластификаторы и наполнители совмещали с ПФА через этиловый спирт с дальнейшим удалением последнего. БСПА вводили в капролактам и полимеризовали в течение 8 час. при 270°.

Образцы прессовали в виде пленок толщиной 200  $\mu$  при давлении 250  $kG/cm^2$ . Термообработку ПФА осуществляли нагреванием до 200° с дальнейшим охлаждением до 140, 160 и 180° и выдержкой при этих температурах в течение 15 мин. Образцы ПКА нагревали до 260° и при этой температуре или при температурах 170, 200° выдерживали 60 мин. Охлаждение образцов как в случае ПФА, так и для ПКА было медленным (1,5–2  $grad/min$ ) или быстрым (6–7  $grad/min$ ).

В образцах ПФА четкая надмолекулярная структура с наименьшим размером сферолитов образуется при 140°. Все пластифицированные пленки ПФА получали при этой температуре, так как ожидали увеличения размеров сферолитов при введении пластификаторов [2]. Для получения сравнимых результатов наполнение пленки ПФА получали при тех же условиях.

Структуру изучали с помощью металлографического микроскопа МИМ-8 при колом освещении и в поляризованном свете при  $\times 80$  —  $\times 450$ . Распределение сферолитных образований по размеру оценивали методом дисперсионного анализа сферических частиц [3], основу которого положено распределение хорд по сечению образца и математический переход к распределению частиц по диаметру. На основе дисперсионного анализа были построены интегральные и дифференциальные кривые распределения сферолитов по размерам в исходных, пластифицированных и наполненных образцах ПФА и ПКА. Распределение оценивали по ширине пика на дифференциальной кривой при 10%-ном содержании фракции. Чем уже пик на этой кривой, тем более монодисперсной, однородной является сферолитная структура, тем лучше распределение.

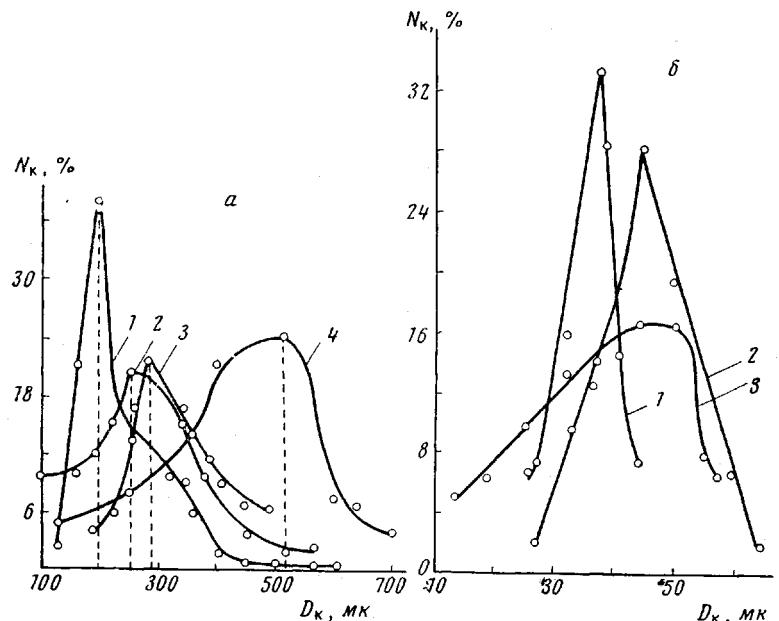


Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения сферолитов по размерам в образцах ПФА (а) и ПКА (б), полученных при различных температурах термообработки:

а — 1 — 180°, быстрое охлаждение; 2 — 140; 3 — 160; 4 — 180°, медленное охлаждение;  
б — 1 — 170, 2 — 200; 3 — 260°, медленное охлаждение

На рис. 1, а приведены дифференциальные кривые распределения сферолитов по размеру для исходного ПФА, полученного при термообработке в различных условиях. В зависимости от температуры, при которой получали образцы, изменяется как средний размер сферолитов, определенный по максимальной точке на дифференциальной кривой, так и их распределение. Размер сферолитов значительно возрастает с увеличением температуры термообработки от 260—290  $\mu\text{m}$  при 140—160° (рис. 1, а, кривые 2, 3) до 520  $\mu\text{m}$  при 180° (рис. 1, а, кривая 4). При быстром охлаждении образца ПФА от 180° средний размер сферолитов снижается до 200  $\mu\text{m}$  (рис. 1, а, кривая 1), однако, в этом случае не всегда наблюдается четкая сферолитная структура. При температурах 140 и 160° средний размер сферолитов практически одинаков (260 и 290  $\mu\text{m}$ ), но различается их распределение (рис. 1, а, кривые 2, 3). Для образцов, полученных при 160°, ширина пика на дифференциальной кривой 150  $\mu\text{m}$ , в то время как для образцов, подвергнутых термообработке при 140°, — 280  $\mu\text{m}$ .

Различный характер распределения сферолитов по размерам, несмотря на их одинаковый средний размер, при получении образцов с термообработкой при температурах 140 и 160° приводит к различным физико-механическим свойствам. Так прочность на изгиб возрастает с 820 до 1110  $\text{kG}/\text{cm}^2$ , а удельная ударная вязкость с 3 до 4  $\text{kG}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$  для образцов, полученных при 140 и 160° соответственно. В данном случае (термообра-

ботка при 140 и 160°), по-видимому, следует учитывать, что наряду с различным характером распределения сферолитов при одинаковом размере может различаться их внутренняя упорядоченность, а следовательно, и соотношение между объемом аморфной и кристаллической частей полимера. Последнее может также сказываться и на значениях его физико-механических свойств.

На рис. 1, б представлены дифференциальные кривые распределения сферолитов по размеру в образцах исходного ПКА, полученных при различных температурах кристаллизации. С уменьшением температуры термообработки, как и в случае ПФА, снижается средний размер сферолитов ПКА и улучшается их распределение по размеру. Необходимо заметить, что при низких температурах наблюдаются различия в распределении сферолитов в образцах ПФА и ПКА. Это, по-видимому, может происходить вследствие значительного различия в скоростях кристаллизации ПФА и ПКА. Скорость кристаллизации первого полимера настолько велика, что даже при быстром охлаждении образцов размер сферолитов не снижается ниже 200 мк, в то время как в случае второго полимера она мала и даже при температуре термообработки 260° нельзя получить сферолиты больше, чем 50 мк. Низкой скоростью кристаллизации ПКА по сравнению с ПФА, вероятно, и объясняется то, что с понижением температуры термообработки ПКА вплоть до 170° улучшается распределение сферолитов. В то же время в образцах ПФА распределение при понижении температуры улучшается до определенного ее значения (160°), а термообработка при 140° уже приводит к ухудшению распределения сферолитов по размеру, что проявляется в снижении физико-механических характеристик ПФА.

Представляло интерес получить пленки ПФА и ПКА с таким же размером сферолитов, как у исходных полимеров, но сформированных при других условиях. Этого можно было добиться введением пластификаторов и наполнителей. Добавка 1% ДФА и выдержка образцов в течение 15 мин. при 140° позволяет получить сферолитную структуру со средним размером надмолекулярных образований 580 мк (рис. 2, кривая 3). У исходного ПФА сферолиты такого размера наблюдались в случае выдержки образцов при 180° (рис. 1, а, кривая 4). Однако из сравнения дифференциальных кривых распределения сферолитов в пленках исходного и пластифицированного 1% ДФА ПФА (рис. 1, а, кривая 3) можно обнаружить сильное различие в характере распределения надмолекулярных образований. Ширина пика на дифференциальной кривой в случае пластифицированного ПФА уменьшается с 300 до 160 мк. При этом улучшаются и физико-механические свойства: например, удельная ударная вязкость возрастает вдвое. Подобное влияние на структуру и свойства оказывает и КМ. Обычно, как известно, с ростом сферолитов наблюдается ухудшение физико-механических характеристик [1]. Однако увеличение среднего размера сферолитов вдвое при введении 1% ДФА или КМ не ухудшает последние,

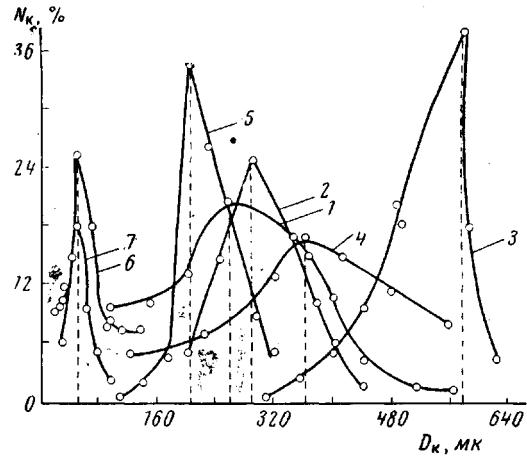


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения сферолитов по размерам в образцах наполненного и пластифицированного ПФА:  
1 — 0; 2 — 0,1; 3 — 1; 4 — 5% ДФА; 5 — 0,1; 6 — 1;  
7 — 5% аэросила

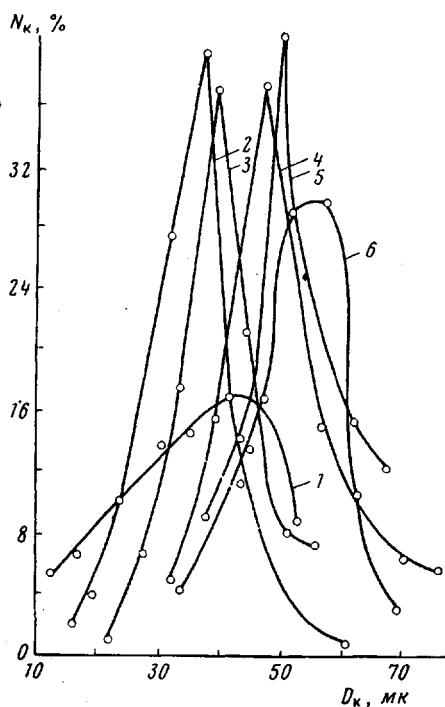
а наоборот значительно их улучшает. Распределение надмолекулярных образований по размеру при этом, как было показано выше, значительно улучшается. Увеличение содержания пластификаторов в ПФА выше 5—10% приводит к уменьшению среднего размера сферолитов, при этом

ухудшается и их распределение и снижаются физико-механические характеристики. По-видимому, при пластификации ПФА улучшение распределения является важным, но не единственным фактором, способствующим повышению физико-механических характеристик ПФА. Очевидно, пластификаторы могут существенно влиять на свойства полимера также и в результате изменения механического поведения его аморфной части, которую он пластифицирует. Последнее при сравнительно небольших дозировках пластификаторов приводит к упорядочению участков макромолекул, проходящих через аморфную часть полимера, и этим способствует ее упрочнению. При более высоком содержании пластификатора в ПФА снижение физико-механических характеристик может быть связано с двумя факторами: во-первых, с ухудшением распределения сферолитов по величине и, во-вторых, с некоторой дезориентацией частей макромолекул, находящихся в аморфных областях полимера. Подобное наблюдалось и при введении БСПА в

Рис. 3. Дифференциальные кривые распределения сферолитов по размерам в образцах исходного и пластифицированного ПКА:  
1 — 0; 2 — 0,1; 3 — 1; 4 — 5; 5 — 10; 6 — 20%  
БСПА

ПКА (рис. 3). Улучшение распределения надмолекулярных образований при пластификации и в этом случае сопровождается значительным упрочнением материала. Например, удельная ударная вязкость ПКА при введении 5% БСПА возрастает с 30 до 80  $\text{kG} \cdot \text{см}/\text{см}^2$ , а прочность на сжатие с 260 до 570  $\text{kG}/\text{см}^2$  при 20%-ной деформации образца.

Наполнение ПФА также существенно изменяет характер распределения сферолитов по размеру (рис. 2). В качестве примера приведены кривые распределения сферолитов по размерам для ПФА, наполненных аэросилом. Подобные кривые получены и в случае каолина. Ширина пика на дифференциальной кривой при 10%-ном содержании фракции уменьшается с 320 до 80  $\mu\text{m}$  в случае каолина и до 40  $\mu\text{m}$  — для аэросила (рис. 3, кривая 6) при 1%-ном содержании последних. При этом средний размер сферолитов ПФА при введении 1% аэросила снижается почти в 5 раз, каолина — в 1,5 раза. Дальнейшее наполнение не изменяет размер сферолитов (рис. 2, кривая 7). Введение небольших добавок наполнителей сопровождается повышением физико-механических характеристик: на 20—30% возрастает удельная ударная вязкость, прочность при изгибе и сжатии ПКА, наполненного 1% аэросила или каолина, по сравнению с исходным полимером. Это можно объяснить, с одной стороны, значительным измельчением сферолитной структуры и, с другой стороны, существенным улучшением характера распределения надмолекулярных образований. Однако при введении, например, 1 и 5% аэросила дифференциальные кри-



вые распределения сферолитов по размеру аналогичны (рис. 2, кривые 6, 7), хотя физико-механические свойства оказываются различными. Полимер, наполненный 5% аэросила, характеризуется более низкими физико-механическими свойствами по сравнению с материалом, содержащим 1% наполнителя. Вероятно, при более высоком наполнении могут оказаться более существенными другие факторы (перенапряжения, дефекты, вносимые твердой поверхностью и т. д. [4]).

### Выводы

1. Сделано предположение, что физико-механические свойства кристаллизующихся полимеров определяются не только средним размером сферолитов, но и характером их распределения.

2. Введение в кристаллизующийся полимер небольших добавок пластификаторов или наполнителей сопровождается улучшением распределения сферолитов по размеру и повышением физико-механических характеристик. Последнее может быть связано также с влиянием добавок на степень упорядоченности участков макромолекул, находящихся в аморфной части полимера.

3. Показано, что увеличение размеров сферолитов, если оно вызвано не термообработкой, а введением пластификаторов, не обязательно сопровождается ухудшением физико-механических свойств.

При одном и том же среднем размере сферолитов механические свойства полимера будут лучшими в случае более равномерного распределения сферолитов по размерам.

4. Введение больших количеств пластификаторов в кристаллизующийся полимер приводит к ухудшению характера распределения сферолитов по размерам, разупорядочению аморфных участков и снижению физико-механических характеристик.

Киевский государственный  
университет им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию  
27 XI 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
2. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Раппопорт-Молодцова, Высокомолек. соед., 6, 1559, 1964.
3. А. Г. Спектор, Заводск. лабор., 16, 173, 1950.
4. С. С. Пелищенко, И. А. Усков, В. М. Соломко, Пласт. массы, 1955, № 12, 60.

### THE INFLUENCE OF HEATING, PLASTICIZING AND FILLING ON THE SPHEROLITE SIZE DISTRIBUTION, PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF CRYSTALLIZABLE POLYMERS

S. S. Pelishenko, V. P. Solomko

#### Summary

In this work the influence of heating plasticizing and filling on the spherolite size distribution was correlated with the physical and mechanical characteristics of polyformaldehyde and polycaproamide. It was established that the physical and mechanical properties of crystallizable polymers are determined by the character of the spherolite size distribution and the degree of internal orientation (or degree of crystallinity) as well as the average size of the spherolites. The addition of small quantities of plasticizer or filler into crystallizable polymers brings about a spherolite size distribution which gives better physical and chemical characteristics. Increasing the amount of plasticizer, lessens the crystallinity of regions bordering amorphous sections of the polymer leading to a spherolite size distribution which lowers the physical and chemical characteristics of the polymer.