

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XIII

1971

№ 9

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64 : 68 : 677.865.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ПОДЛОЖКИ НА НАДМОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДАМИ ПОРОШКОВОГО НАПЫЛЕНИЯ

А. П. Макушкин

В работе [1] показано, что вещества, являющиеся зародышами структурообразования и используемые в виде подложек, могут приводить к структурной модификации поверхностного слоя полимерного покрытия. Можно предположить, что при нанесении покрытий из кристаллических полимеров методами порошкового напыления природа напыляемой детали определяет характер формирования модифицированных структур в полимерном покрытии, что отражается на их механических свойствах. Выяснению такого предположения и посвящено данное исследование.

Методика исследования

В опытах применяли порошок полипропилена (ПП) с характеристической вязкостью 2,5, определяемой в декалине при 135°. Низкомолекулярная атактическая фракция составляла 0,36%; индекс расплава при 135° равен 4,86 г/10 мин, зольность — 0,19%. В порошок ПП был введен стабилизатор в количестве 0,75% (по весу) — 2-2'-тио-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенол). Дисперсность порошка — 130 мк.

Покрытия на металлические образцы наносили методом напыления в псевдоожженном слое [2].

Формирование покрытий проводили по следующему режиму: нагрев образцов перед напылением — 270° в течение 30 мин., выдержка в псевдоожженном слое — 15 сек., дополнительное оплавление покрытий — 10 мин. при 240°.

Охлаждение покрытий проводили в печи со скоростью $v_{\text{охл}} = 2,5 \text{ град/мин}$ на воздухе с $v_{\text{охл}} = 5,5 \text{ град/мин}$ и в воде с $v_{\text{охл}} = 20,5 \text{ град/мин}$. Режимы охлаждения были выбраны в соответствии с технологией нанесения полимерных покрытий в псевдоожженном слое, применяемой в производственных условиях.

В качестве подложек использовали стекло, сталь Ст-3, латунь Л62 и фторопласт-4.

Структуру покрытий изучали в проходящем поляризованном свете на металлографическом микроскопе МИМ-7, специально переоборудованном для этих целей. Препараты представляли собой тонкие (15—20 мк) срезы по толщине нанесенного покрытия.

Покрытия испытывали на прочность при растяжении, относительное удлинение, микротвердость, износ и коэффициент трения. Растяжение шенок в виде лопаток с шириной испытуемой части 8 мм и длиной 30 мм проводили на специально изготовленной разрывной машине с пределом измерения 15 кГ, точностью измерения 0,5% с записью диаграммы «усилие — деформация» при скорости деформирования 0,87 мм/мин. Микротвердость покрытий определяли на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 5 г. Коэффициент трения покрытий определяли на модернизированной машине трения МАСТ-1 при торцевом трении скольжения без смазки по стали 45, термообработанной до твердости НРС = 48—50 при скорости скольжения 1,04 мм/сек, давлении на образец 5 кГ/см² в диапазоне температур от 20 до 100°.

К статье А. П. Макушкина

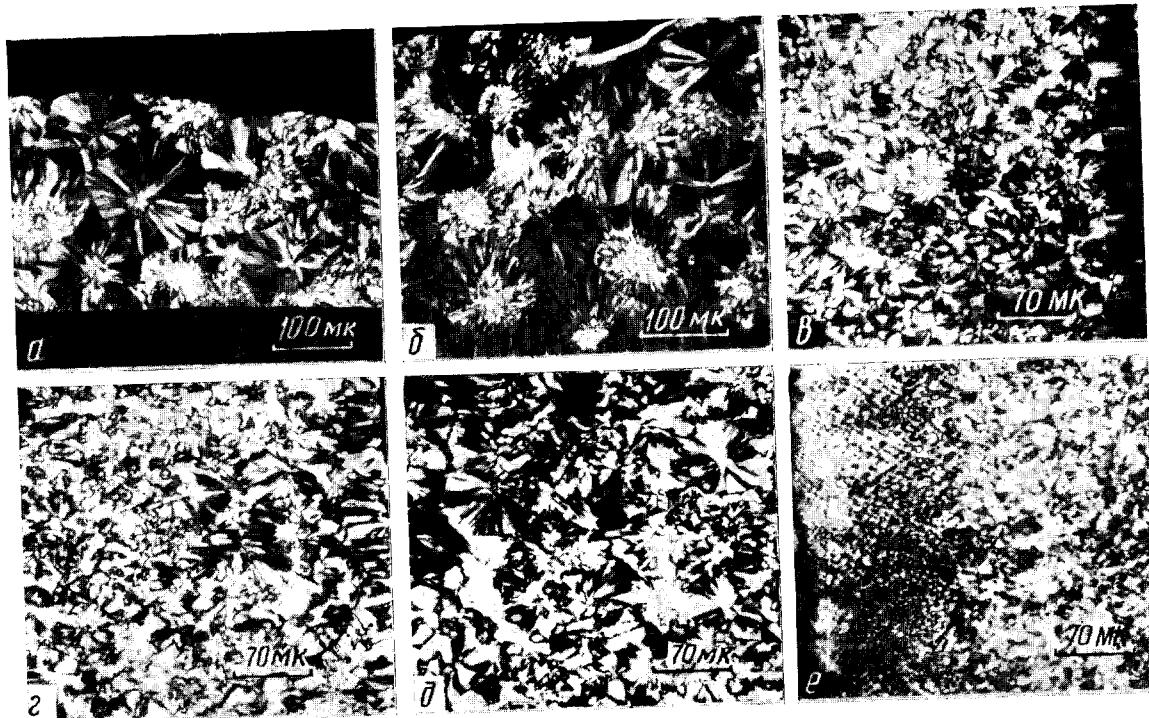


Рис. 1. Надмолекулярные структуры ПП-покрытий по толщине:
при охлаждении со скоростью 2,5 град/мин (подложка внизу): а — Ст-3, Л62, стекло, б — фторопласт-4; при охлаждении со скоростью 5,5 град/мин (подложка справа): в — фторопласт-4, г — пласт-4; при охлаждении со скоростью 20,5 град/мин (подложка справа): е — Ст-3, Ст-3, Л62, фторопласт-4, стекло

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена структура образцов ПП-покрытий, полученных в проходящем поляризованном свете при скрещенных николях, в зависимости от скорости охлаждения на различных подложках. При охлаждении в печи структура покрытий на Ст-3, латуни и стекле одинакова и состоит из крупных, хорошо развитых сферолитов (рис. 1, а). В покрытии, нанесенном на фторопласт-4 (рис. 1, б), со стороны подложки образуется модифицированный слой, толщина которого приблизительно равна половине диаметра сформированных сферолитов [1]. Однако на Ст-3, латуни и стекле в этих условиях возникновение модифицированного поверхностного слоя покрытия не обнаружено.

При охлаждении на воздухе размеры сферолитных образований в ПП-покрытиях соответственно уменьшаются (рис. 1, в—д). В ПП-покрытиях, сформированных на фторопласте-4 (рис. 1, в), латуни и Ст-3 (рис. 1, г), видна структурная модификация поверхностного слоя, более четко выраженная на подложке из фторопласта-4, менее четко — на металлических подложках. Модифицированный слой на стеклянной подложке не обнаруживается (рис. 1, д).

При увеличении скорости охлаждения вследствие различных условий охлаждения наружного и внутреннего слоев ПП-покрытия возникает структурная неоднородность полимерных покрытий по толщине (рис. 1, е). Слои покрытия, расположенные снаружи подложки, охлаждаются быстрее, структура в этом случае мелрокристаллическая, и, наоборот, часть покрытия, контактирующая с подложкой, охлаждается медленнее, что приводит к образованию более крупносферолитной структуры. В покрытиях, сформированных на всех подложках, структурной модификации поверхностного слоя не обнаружено, причем характер надмолекулярной структуры одинаков для всех подложек (рис. 1, е).

Анализируя полученные результаты, можно прийти к заключению, что образование модифицированного слоя в полимерном покрытии, полученном методом напыления в псевдоожженном слое, определяется химической природой подложки при определенных условиях кристаллизации ПП-покрытия. При этом подложки с высокой концентрацией зародышеобразователей на поверхности (фторопласт-4) способны образовывать устойчивый модифицированный слой на ПП-покрытии при скоростях охлаждения расплава не выше 10 град/мин. Металлические подложки, обладающие, по-видимому, меньшей концентрацией зародышеобразователей на поверхности, влияют на структуру ПП-покрытий при определенном соотношении скоростей роста надмолекулярных образований в объеме полимера и в его поверхностном слое, обращенном к подложке. Аморфные вещества (стекло) не вызывают изменений в надмолекулярной структуре полимерных покрытий.

Таким образом, по степени активности структурообразования в поверхностном слое полимера (исследованный нами размер толщины поверхностного слоя полимера лежит за пределами толщины пленок, изученных в работах [3, 4]) применяемые нами подложки располагаются в следующем порядке: фторопласт-4, латунь, Ст-3 и стекло.

Прочность ПП-покрытий, полученных напылением на различные подложки, практически не зависит от природы подложки, а следовательно, и от наличия модифицированного поверхностного слоя покрытия (табл. 1). Это объясняется, по-видимому, тем, что в опытах мы изучали покрытия толщиной 0,35 мм (наиболее употребительной в производстве), и доля модифицированного слоя составляет незначительную часть всего покрытия. Однако в случае создания модифицированного слоя с обеих сторон покрытия (при его формировании между двумя одинаковыми пластинами) прочность ПП-покрытий, полученных на фторопласте-4, оказалась примерно на 30% ниже прочности покрытий на стекле и на металлических

подложках с менее упорядоченным модифицированным слоем (табл. 1). Уменьшение прочности ПП-покрытий в данном случае обусловлено, по-видимому, их структурной неоднородностью вследствие наличия модифицированного слоя.

Микротвердость ПП-покрытий со стороны подложки при всех условиях охлаждения оказалась выше микротвердости покрытия с противоположной

Таблица 1
Прочность ПП-покрытий, полученных на разных подложках

Подложка	Покрытие на подложке						Покрытие между пластинаами	
	$v_{\text{охл}} = 2,5 \text{ град/мин}$		$v_{\text{охл}} = 5,5 \text{ град/мин}$		$v_{\text{охл}} = 20,5 \text{ град/мин}$		$v_{\text{охл}} = 5,5 \text{ град/мин}$	
	$\sigma_p, \text{ кГ/см}^2$	$\varepsilon, \%$	$\sigma_p, \text{ кГ/см}^2$	$\varepsilon, \%$	$\sigma_p, \text{ кГ/см}^2$	$\varepsilon, \%$	$\sigma_p, \text{ кГ/см}^2$	$\varepsilon, \%$
Стекло	194	8,2	175	25,3	136		208	10,4
Ст-3	233	10,5	208	9,3	172	> 200	222	15,2
Латунь	234	11,0	207	15,3	137		245	8,0
Фторопласт-4	239	8,1	212	11,4	102		147	10,2

Таблица 2
Микротвердость ПП-покрытий, полученных на разных подложках

Подложка	Покрытие на подложке						Покрытие между пластинаами	
	$v_{\text{охл}} = 2,5 \text{ град/мин}$		$v_{\text{охл}} = 5,5 \text{ град/мин}$		$v_{\text{охл}} = 20,5 \text{ град/мин}$		$v_{\text{охл}} = 5,5 \text{ град/мин}$	
	подложка	среда	подложка	среда	подложка	среда	подложка	среда
Стекло	7,22	7,95	6,82	6,38	5,72	3,58	5,5	4,64
Ст-3	9,98	7,95	7,27	5,98	7,15	3,93	6,22	7,76
Латунь	11,22	6,20	6,72	6,12	5,85	2,54	5,2	6,22
Фторопласт-4	8,02	7,55	5,90	5,08	6,98	4,94	6,43	6,56

стороны, обращенной к охлаждающей среде (табл. 2), по-видимому, вследствие большей упорядоченности модифицированного поверхностного слоя по сравнению с объемом покрытия. Однако, следует отметить, что при охлаждении в воде повышение микротвердости покрытия со стороны подложки обусловлено, по-видимому, и общей неоднородностью структуры по толщине покрытия (рис. 1, e).

Модифицированный поверхностный слой оказывает влияние на характер трения ПП-покрытий (рис. 2). Наименьшее значение коэффициента трения наблюдается у покрытий, полученных на фторопласте-4, наибольшее — у покрытий на стекле. Если коэффициент трения у покрытий на фторопласте-4, латуни и Ст-3 при 20° был равен соответственно 0,238, 0,258 и 0,258, то в этих же условиях коэффициент трения покрытий на стекле увеличился до 0,574, т. е. в 2,2—2,4 раза. По степени возрастания коэффициента трения изученные нами подложки располагаются в следующем порядке: фторопласт-4, латунь, Ст-3 и стекло, что совпадает с результатами микроструктурных исследований.

Износстойкость покрытий, полученных на фторопласте-4, латуни и Ст-3, была в 2,0—2,5 раза выше износстойкости ПП-покрытий, полученных на стекле.

Таким образом, при нанесении покрытий методами порошкового напыления природа напыляемой детали (Ст-3, латунь) также, как подложки из кристаллических полимеров (фторопласт-4, полиамид АК-80/15), опре-

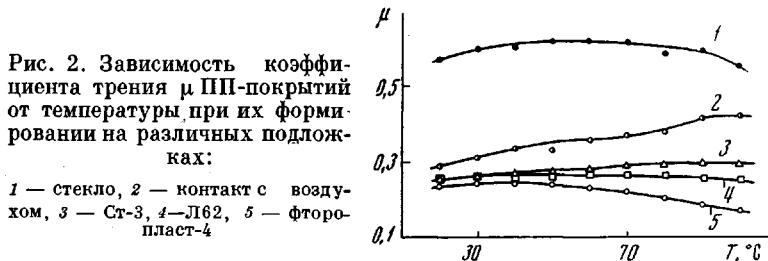


Рис. 2. Зависимость коэффициента трения μ ПП-покрытий от температуры при их формировании на различных подложках:

1 — стекло, 2 — контакт с воздухом, 3 — Ст-3, 4 — Л62, 5 — фторопласт-4

деляет характер надмолекулярных структур в поверхностном слое покрытия, что приводит к изменению их механических свойств.

Выводы

1. Установлено, что при нанесении полипропиленовых (ПП) покрытий на детали методами порошкового напыления природа напыляемой детали определяет характер структурной модификации поверхностного слоя сформированных покрытий.

2. Показано, что модифицированный поверхностный слой ПП-покрытий обладает повышенной твердостью, низким коэффициентом трения и высокой износостойкостью по сравнению с немодифицированным покрытием.

Всесоюзный научно-исследовательский
инstitut криогенного машиностроения

Поступила в редакцию
18 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Карагин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Докл. АН СССР, 180, 901, 1968.
2. А. П. Макушкин, С. Д. Осипова, Вест. машиностроения, 1969, № 7, 45.
3. Ю. М. Малинский, И. В. Эпельбаум, Н. М. Титова, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., А10, 786, 1968.
4. Ю. М. Малинский, И. В. Эпельбаум, Высокомолек. соед., Б9, 500, 1967.

УДК 541.64 : 678.13

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛОГЕКСАДИЕНА-1,3 С БУТАДИЕНОМ ПОД ВЛИЯНИЕМ *транс*-СТЕРЕОРЕГУЛИРУЮЩИХ КООРДИНАЦИОННЫХ СИСТЕМ

Нго Зуй Кыонг, Ю. В. Коршак, Б. А. Долгоплоск

Использование π -аллил-(кротил)никельиодида и окисно-хромового катализатора позволяет осуществлять стереоспецифическую полимеризацию линейных диенов с образованием кристаллических *транс*-полимеров [1, 2, 11]. Проведение совместной полимеризации линейных диенов на окиснохромовых системах приводит в случае значительного содержания обоих компонентов к взаимному нарушению кристалличности и образованию аморфных *транс*-сополимеров [3, 4].

Данное сообщение посвящено изучению процесса сополимеризации циклического диена — циклогексадиена-1,3 (ЦГД-1,3) с бутадиеном (БД) на *транс*-стереорегулирующих системах: π -аллилникельиодиде и окисно-хромовом катализаторе.