

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1973

Том (A) XV

№ 12

УДК 541.64 : 539.3

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА С РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ В БЛОКЕ

*Р. Г. Гумен, В. В. Коврига, И. Г. Кузнецова*

Исследовано влияние структуры полиформальдегида (ПФА) в блоке, полученном переработкой промышленными методами, на механические свойства его при растяжении. Установлено, что изменение сферолитной и надсферолитной структуры ПФА в блоке оказывает значительное влияние на величину деформации полимера при разрушении в области температур  $-40\text{--}120^\circ$ . Показано, что свойства, выявляемые при растяжении в пределах упругих деформаций и текучести, не зависят от характера надмолекулярной структуры ПФА.

В настоящее время структура полиформальдегида (ПФА) изучена достаточно подробно [1, 2]. Исследованы его механические свойства, включая прочностные, деформационные и релаксационные [3, 4]. Проведена качественная оценка изменения структуры ПФА в процессе переработки [5].

В данной работе в отличие от исследований, посвященных ПФА и проблеме установления связи между структурой и свойствами полимеров, проведено последовательное изучение полимера, включая промышленную его переработку, анализ структуры на двух уровнях надмолекулярной организации (НМО) с учетом неоднородности строения блока и механические исследования в широком интервале температур. Методы исследования структуры ПФА в блоке на двух уровнях НМО и регулирования ее в процессе переработки описаны нами ранее [6–8].

Экспериментальная часть

Исследование механических свойств при растяжении проводили на универсальной машине фирмы «Zwick», оснащенной электронным силоизмерителем с автоматической записью измерения нагрузки и деформации на диаграмме потенциометра. Величину деформации снимали с базы образца электронным тензометром. Испытание образцов типа V ГОСТ 11262-68 на растяжение при комнатной температуре проводили при скорости деформации  $2,5 \cdot 10^{-2}$  сек $^{-1}$ . Для исследования ПФА на растяжение в интервале температур  $-40\text{--}120^\circ$  применяли специальную термокамеру. Равномерность распределения температуры воздуха в объеме камеры обеспечивали циркуляцией воздуха с помощью вентилятора. Колебание температуры воздуха при установленном режиме работы не превышало  $\pm 2^\circ$ . Испытание на растяжение проводили после 15 мин. выдержки при заданной температуре. Получаемую на диаграммной ленте зависимость усилие – время перестраивали в координатах «напряжение – деформация», по которой рассчитывали разрушающее напряжение  $\sigma_p$ , относительное удлинение при разрыве  $\varepsilon_p$ , предел текучести  $\sigma_{rek}$  (в нашем случае соответствующий напряжению рекристаллизации), относительное удлинение рекристаллизации  $\varepsilon_{rek}$ , предел пропорциональности  $\sigma_{pr}$ , относительное удлинение, соответствующее пределу пропорциональности  $\varepsilon_{pr}$ , модуль упругости  $E_{upr}$  при деформации 1%.

Механические исследования ПФА проводили на образцах, полученных литьем под давлением при различных режимах. Строение литьевых блоков ПФА исследовали на рентгеновском и оптическом уровнях, причем на оптическом уровне были выделены структуры двух типов: сферолитная и надсферолитная [6]. Величина кристаллитов незначительно зависит от условий литья под давлением, хотя средний размер кристаллитов в поверхностном слое блока несколько меньше, чем в центре.

Для исследования зависимости свойств ПФА от характера надсферолитной и сферолитной структуры в блоке были изучены процессы разрушения литьевых блоков при растяжении.

Полная характеристика структуры литьевых блоков ПФА и свойства их при растяжении приведены в таблице, из которой видно, что образование надсферолитной структуры и уменьшение размера сферолитов в блоках ПФА при литье увеличивает деформационную способность полимера. Независимо от размеров сферолитов и кристаллитов в блоке образцы с надсферолитной структурой имеют максимальную величину  $\varepsilon_p$ . В то же время показатели  $\sigma_{pr}$ ,  $\varepsilon_{pr}$ ,  $E$ ,  $\sigma_{rekpr}$ ,  $\varepsilon_{rekpr}$ , характеризующие свойства ПФА в пределах упругих деформаций и на участке рекристаллизации, не зависят от характера НМО. Приведенные результаты показывают реальную перспективу использования метода создания в блоках ПФА надсферолитных структур для повышения его способности деформироваться и поэтому представлялось целесообразным определить температурные границы, при которых эффективен вклад надсферолитной структуры в деформационную

**Свойства блока ПФА с различной сферолитной и надсферолитной структурой при растяжении**

Толщина слоя в блоке, мкм	Размер сферолитов, мкм	Размер кристаллитов, Å	$\sigma_{pr}$ , кГ/см <sup>2</sup>	$\varepsilon_{pr}$ , %	$E \cdot 10^3$ , кГ/см <sup>2</sup>	$\sigma_{rekpr}$ , кГ/см <sup>2</sup>	$\varepsilon_{rekpr}$ , %	$\sigma_p$ , кГ/см <sup>2</sup>	$\varepsilon_p$ , %
--	2--6	105--120	309	2,0	14,8	624	9,9	620	15,5
10--50*	2--6	105--120	317	2,2	14,0	625	10,0	618	20,0
50--150	2--6	105--120	291	2,0	14,4	625	9,6	605	34,5
10--50	2--6	105--120	311	2,2	14,4	606	10,1	580	41,0
--	2--10	110--125	320	2,0	16,0	655	9,0	650	10,0
50--150	2--10	110--125	310	2,0	15,5	649	9,1	640	19,5
10--50	2--10	110--125	295	2,2	13,4	609	9,7	610	30,5

\* Слой только в прилегающей к поверхности части блока.

способность блока. Исследовали блоки трех типов: блок прессованый, размеры кристаллитов 100--120 Å, сферолиты размером 25 мкм в надсферолитную систему не упорядочены (I); блок литьевой, размеры кристаллитов 100--120 Å, сферолиты размером 2--8 мкм не упорядочены (II) и блок литьевой, размеры кристаллитов 100--120 Å, сферолиты размером 2--8 мкм упорядочены в виде слоевой надсферолитной структуры, толщина слоев 10--50 мкм (III). Кривые растяжения при -40--120° для трех типов структуры (рис. 1) имеют аналогичный характер для всех трех структур. Отличие заключается в том, что развитие  $\varepsilon_{rekpr}$  типа I наблюдается при 80°, у блоков типа II при -20° и блоков типа III при -40°. Температура, при которой наблюдается возрастание напряжения в блоках ПФА трех типов после предела рекристаллизации 120 (тип I), 100 (тип II) и 80° (тип III). Данные рис. 2, свидетельствующие об изменении  $\sigma_{rekpr}$  и  $\varepsilon_{rekpr}$  ПФА для блоков трех типов в интервале температур -40--120°, указывают на независимость свойств, выявляемых на участках пропорциональности и рекристаллизации, от характера надмолекулярной структуры в блоке.

Для всех типов блоков значение  $\sigma_{rekpr}$  при повышении температуры от -40--120° снижается от 1000 до 300 кГ/см<sup>2</sup>, а  $\varepsilon_{rekpr}$  возрастает от 10 до 20%.

Наиболее значительный интерес представляют данные об изменении  $\sigma_p$  и  $\varepsilon_p$  ПФА в зависимости от температуры растяжения (рис. 3). Для всех типов блоков наблюдается падение  $\sigma_p$  по мере повышения температуры, однако характер изменения  $\sigma_p$  связан со структурой ПФА. В области температур ниже 0 и выше 100° большей прочностью обладают блоки, размер

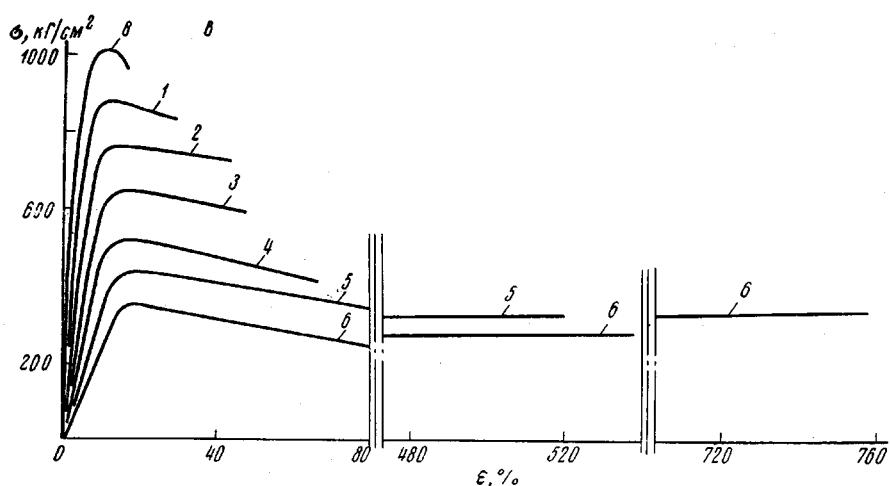
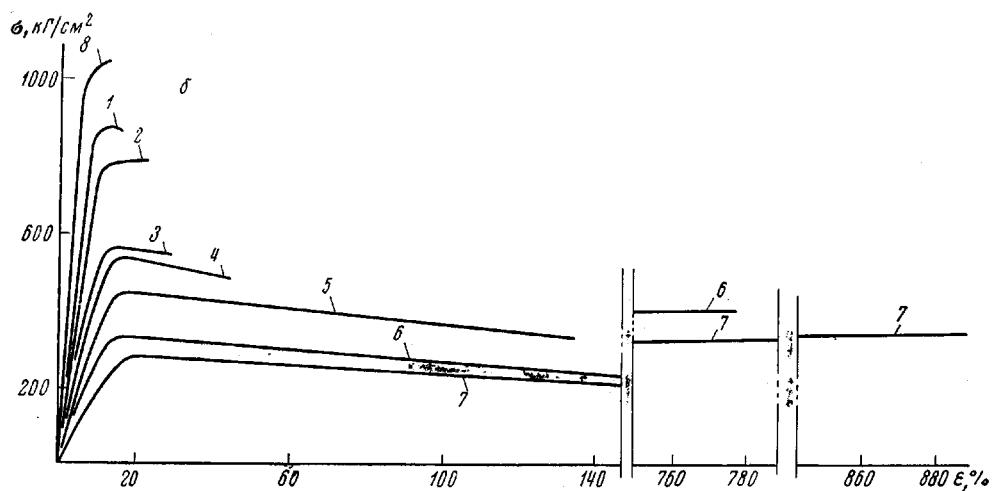
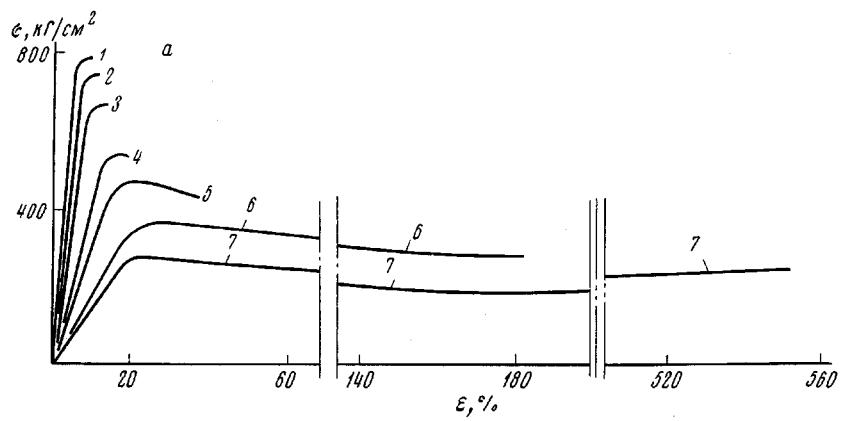


Рис. 1. Температурные кривые растяжения ПФА типов I (а), II (б) и III (в) при  
-20 (1), 0 (2), 19 (3), 60 (4), 80 (5), 100 (6), 120 (7), -40° (8)

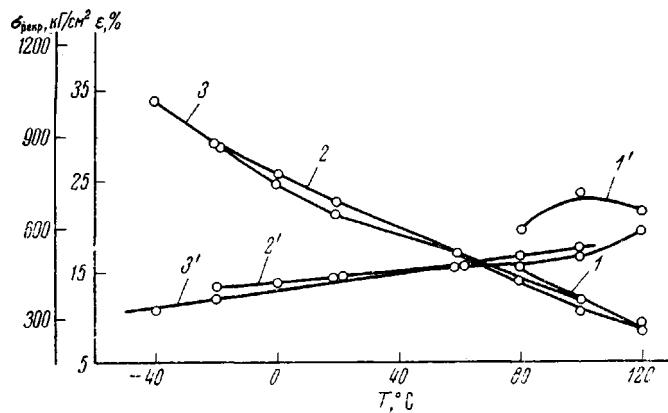


Рис. 2. Зависимость  $\sigma_{\text{пекр}}$  (1–3) и  $\varepsilon_{\text{пекр}}$  (1'–3') от температуры при растяжении ПФА типов I (1, 1'), II (2, 2') и III (3, 3')

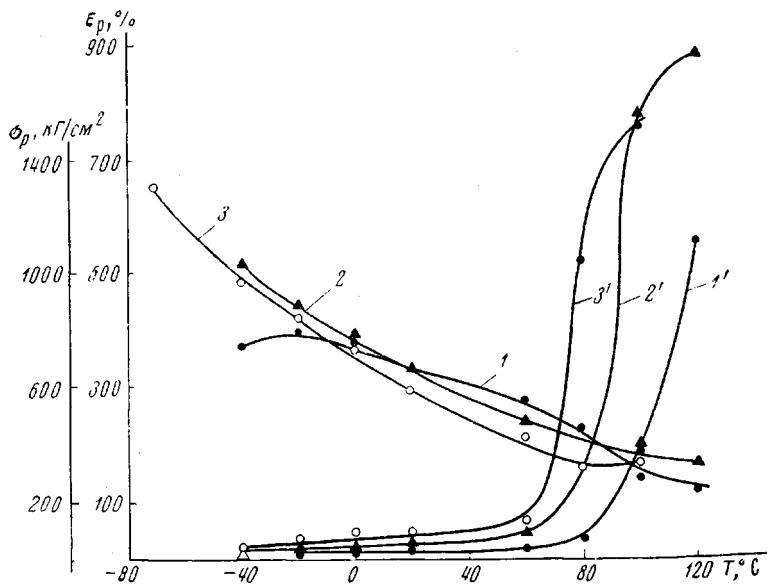


Рис. 3. Зависимость  $\sigma_p$  (1–3) и  $\varepsilon_p$  (1'–3') ПФА при разрушении от температуры. Обозначения см. рис. 2

сферолитов в которых меньше. При температурах от 20–80°, наоборот, значение  $\sigma_p$  блоков с крупными сферолитами выше. Деформационная способность блоков ПФА во всей исследованной области температур в значительной степени определяется их НМО, причем с повышением температуры различие в  $\varepsilon_p$  проявляется еще ярче. Если при 19°  $\varepsilon_p$  блоков типа I–III имеет значение 13, 29 и 46%, то при 80° оно равно 35,175 и 525% соответственно. Было также замечено, что чем меньше толщина слоев надсферолитной структуры, тем выше  $\varepsilon_p$  блока ПФА.

### Результаты и их обсуждение

Результаты механических исследований ПФА, приведенные в этом разделе, относятся к изучению свойств блока в тех случаях, когда структуру можно изменить количественно только на оптическом уровне НМО.

Неоднородное строение блока несколько усложняет задачу установления связи между отдельными параметрами структуры и свойствами, вслед-



Рис. 4. Микрофотографии картин разрушения литьевых блоков ПФА типа III под действием  $H_2SO_4$  (а) и при растяжении (б)

ствие чего и обсуждение результатов проводили с учетом структурной неоднородности блоков ПФА. Прежде всего следует отметить, что свойства ПФА, выявляемые на участке пропорциональности и рекристаллизации, практически не зависят от характера структуры полимера на оптическом уровне (рис. 1–3, таблица), в то время как свойства, выявляемые при разрушении ПФА, в значительной степени определяются структурой полимера, причем особенно чувствительным к структуре является  $\varepsilon_p$  — своеобразный критерий хрупкости полимера. Обсуждая роль размера сферолитов и наличие надсферолитной слоевой структуры в блоках ПФА, следует отметить, что, когда с помощью технологических приемов величина сферолитов уменьшается в большей части объема блока в 1,5–2 раза,  $\varepsilon_p$  ПФА увеличивается в 1,5 раза (таблица). Повышение  $\varepsilon_p$  ПФА с уменьшением размера его сферолитов объясняется тем, что релаксационные процессы, которыми сопровождается ориентация и рекристаллизация при растяжении в мелкосферолитных блоках ПФА, происходят более легко по сравнению с крупносферолитными. Такое явление для других полимеров наблюдали и ранее [9]. Объяснение представляется справедливым для конкретно выбранных нами условий растяжения ПФА.

Обнаружено явление увеличения  $\varepsilon_p$  за счет создания в литьевых блоках надсферолитных структур. Эти данные можно объяснить возникновением в блоке с надсферолитной структурой большего числа менее упорядоченных дефектных участков полимера в процессе кристаллизации ПФА из движущегося расплава. О существовании дополнительных малоупорядоченных участков в блоке ПФА с надсферолитной структурой свидетельствуют два экспериментальных факта: интенсивное растрескивание блоков с надсферолитной структурой по слоям при длительном воздействии конц.  $H_2SO_4$  (рис. 4, а) и характер разрушения блока при растяжении (рис. 4, б). Разрушение как в первом, так и во втором случае происходит по границам между более упорядоченными слоями надсферолитной структуры, причем разрушение при растяжении сопровождается ступенчатым выдвижением центральной части образца из оболочки.

Данные о температурной зависимости  $\sigma_p$  ПФА позволяют предположить следующее: большая прочность мелкосферолитных блоков, полученных литьем, при температуре ниже 0° связана с их повышенной деформа-

ционной способностью. Так, разрушение прессованных крупносферолитных блоков происходит до предела рекристаллизации, а литьевых мелкосферолитных блоков после достижения  $\sigma_{рекр}$  (рис. 1). В области температур 20–80° меньшее значение  $\sigma_p$  литьевых мелкосферолитных блоков по сравнению с прессованными объясняется тем, что их разрушение происходит после предела рекристаллизации, а не на пределе (рис. 1). Наконец, большую величину  $\sigma_p$  блоков ПФА с мелкосферолитной структурой при температурах выше 100° можно объяснить большим ориентационным упрочнением мелкосферолитных блоков в процессе деформации за пределом рекристаллизации.

Научно-исследовательский институт  
пластических масс

Поступила в редакцию  
14 III 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Х. Джейл, Полимерные монокристаллы, «Химия», 1968, стр. 215.
2. Н. С. Ениколопян, С. А. Вольфсон, Химия и технология полиформальдегида, «Химия», 1968, стр. 167.
3. Ф. А. Ахмедов, М. А. Колтунов, Пласт. массы, 1965, № 10, 23.
4. Ф. А. Ахмедов, М. А. Колтунов, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., 7, 1169, 1966.
5. А. В. Ермолина, И. М. Абрамова, М. С. Акутина, Механика полимеров, 1967, 782.
6. В. В. Коврига, Р. Г. Гумен, Механика полимеров, 1968, 205.
7. В. В. Коврига, Р. Г. Гумен, Механика полимеров, 1968, 394.
8. В. В. Коврига, Р. Г. Гумен, Э. А. Саакян, Пласт. массы, 1967, № 3, 60.
9. В. Е. Гуль, В. В. Коврига, Э. М. Роговая, Н. П. Громова, Химия и химич. технол., 9, 486, 1966.