

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ПОЛИАМИДА-12**

***В. В. Кузнецов, Р. Г. Гумен, В. В. Коврига,
Л. А. Зезина, Л. Г. Казарян***

Практика изготовления и эксплуатации изделий из полиамида-12 показала, что их свойства в значительной степени зависят от условий переработки.

В данной работе была предпринята попытка установления взаимосвязи температурных режимов литья под давлением и физико-механических свойств со структурой литьевых образцов полиамида-12.

Изучение структуры осуществляли рентгенографическим методом. В качестве объектов исследования использовали полиамид-12 со средневязкостными молекулярными массами 18 200, 15 400 и 12 100 (образцы 1—3 соответственно).

Образцы в виде «лопатки» (рис. 1, а) отливали под давлением в одногнездную форму на шnekовой машине «Баттенфельд BS KM-10НК» при удельном давлении 1200 кГ/см², скорости вспрыска 9,2 см³/сек, выдержке под давлением 30 сек. и времени охлаждения в форму 20 сек. Литье образцов в форму происходило при 20 и 60°. Температуру расплава изменяли в пределах 240—340°.

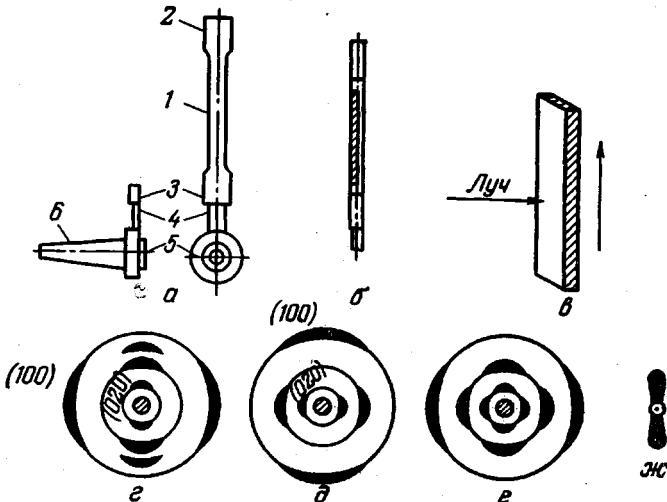


Рис. 1. а — Литьевая лопатка: 1 — рабочая часть, 2 — верхняя, 3 — нижняя захватные части, 4 — выпускной канал, 5 — накопитель, 6 — центральный литник; б — вырезанный из «лопатки» образец (заштрихован) для рентгеноструктурных исследований; в — расположение образца по отношению к рентгеновскому лучу (стрелкой указано направление литья); г — жс — схема рентгенограмм в больших углах образцов с продольной, поперечной, двухосной (смешанной) ориентацией кристаллитов и схема малоугловой рентгенограммы образца из полиамида-12, полученного литьем в форму при 20° соответственно

Часть образцов после изготовления проходила термообработку в течение 24 час. при 100°.

Рентгеноструктурные исследования проводили фотографическим и ионизационным методами с использованием фильтрованного никелем СиК_α-излучения на приборе УРС-60 в малоугловой камере РКМП и дифрактометре ДРОН-1. Структуру полимерного блока изучали по всей длине «лопатки», для чего вырезанный из лопатки образец (рис. 1, б) устанавливали по направлению к первичному пучку так, как это показано на рис. 1, в.

Рентгенограммы в больших углах, полученные фотографическим методом, показали, что все образцы обладают аксиальной текстурой, ось которой совпадает с направлением оси полимерной цепи. При этом одни образцы ориентированы одноосно-продольно (рис. 1, г) или поперечно (рис. 1, д), вдоль или поперек направления литья соответственно, а другие двухосно (рис. 1, е) вдоль и поперек направления литья.

Малоугловая рентгенограмма образца 1, полученного литьем в форму при 20°, представляет шаровой радиальный рефлекс (рис. 1, ж) и свидетельствует о слоевой (ламелярной) надмолекулярной структуре. Степень кристалличности и размеры кристаллитов определяли с помощью ионизационного метода. При этом в связи с наличием ориентации проводили быстрое вращение образцов в плоскости, перпендикулярной первичному пучку.

Показано, что степень кристалличности практически не зависит от температурных режимов получения образцов и молекулярной массы полиамида-12 и составляет 50—60 %.

Эффективный размер кристаллитов измеряли по ширине рефлекса (100) [1]. В качестве эталона использовали уротропин. Размеры кристал-

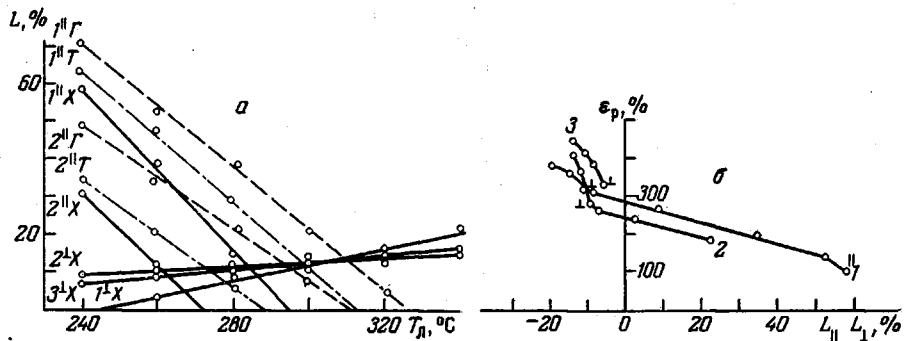


Рис. 2. Зависимость доли ориентированных кристаллитов от температуры литья образцов (а) и относительного разрывного удлинения (растяжение образцов при 25° на воздухе) от результирующей ориентации (образцы получены литьем под давлением в форму при 20°) (б):

1—3 — образцы полиамида-12 с продольной (//) и поперечной (⊥) ориентацией; X, Г, Т — температура формы 20, 60° и термообработка соответственно

литов не зависят от температуры литья, несколько увеличиваются с повышением температуры формы, при термообработке и с удалением от поверхности к середине образца.

Размеры кристаллитов, например в образцах высокомолекулярного полиамида-12, отлитых в форму при 20°, распределяются по поперечному сечению «лопатки» следующим образом: поверхностный слой — 45 Å, на расстоянии 1 мм от поверхности — 50 Å, на расстоянии 1,5 мм от поверхности (в центре образца) — 55 Å. Столь малые размеры кристаллитов объясняются несовершенством кристаллической решетки полиамида-12 [2], а незначительное изменение их в зависимости от температурных условий — высокой скоростью кристаллизации.

Доля ориентированных кристаллитов L и угол дезориентации относительно оси текстуры полиамида-12 [3] определяли при медленном азимутальном вращении образца. Счетчик устанавливали в положениях, соответствующих рефлексам (100) и (020). Угол дезориентации полимерных цепей относительно оси текстуры в образцах составляет в среднем 20° и, по-видимому, связан с характером течения расплава в форме. Доля ориентированных кристаллитов (L , %) в значительно большей степени зависит от температуры литья и молекулярной массы полиамида-12.

Экспериментальные данные, представленные на рис. 2, а, свидетельствуют о том, что, во-первых, с увеличением температуры литья и уменьшением молекулярной массы полимера продольная ориентация падает, а у образцов из низкомолекулярного полиамида-12 вообще отсутствует. Во-вторых, почти у всех образцов имеется незначительная поперечная ориентация и, в-третьих, при литье в нагретую до 60° форму и после термообработки образцов наблюдается увеличение продольной ориентации при неизменной поперечной.

Сопоставление физико-механических свойств при растяжении образцов и ориентации кристаллитов в зависимости от температурных условий литья под давлением полиамида-12 позволило установить между ними корреляцию. В связи с тем что значительная часть образцов обладает двухосной ориентацией, а продольная ориентация совпадает с направлением растяжения, на графике зависимости относительного разрывного удлинения ϵ_p (%) от ориентации образцов, отлитых в форму при 20° , по оси абсцисс отложена разность продольной и поперечной ориентации (рис. 2, б). Видно, что с уменьшением продольной и увеличением поперечной ориентации кристаллитов разрывное удлинение возрастает. У образцов

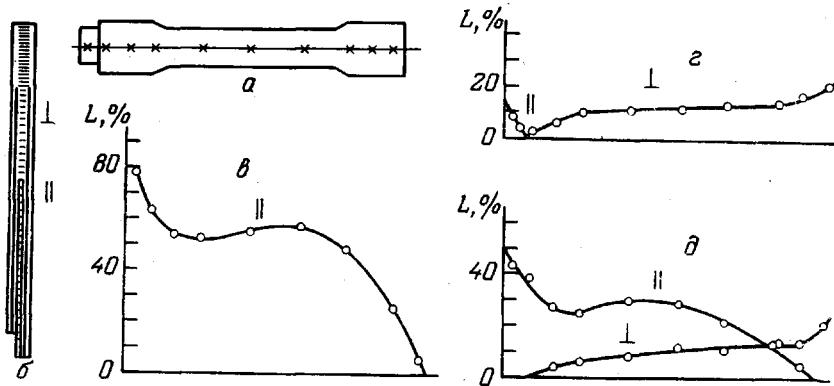


Рис. 3. Распределение ориентации кристаллитов по образцу:
а — литьевая лопатка с указанием мест замеров ориентации; б — продольное сечение «лопатки»; в — продольная, г — поперечная, д — смешанная (двуосная) ориентация кристаллитов

с чистой поперечной ориентацией ϵ_p возрастает еще резче. Это объясняется явлением переориентации под действием растягивающего усилия, так как при этом рефлекс (020) перемещается с экватора рентгенограммы на меридиан. Литье в форму при 60° и термообработка образцов не оказывают существенного влияния на характер изменения ϵ_p с ориентацией.

Изучение распределения ориентации по образцу показало, что кристаллиты, ориентированные вдоль направления литья, сосредоточены в основном в поверхностном слое, а поперек — во внутреннем (рис. 3, б).

При одноосной продольной ориентации максимальные значения L наблюдаются во впускном канале. При удалении от него ориентация уменьшается, достигая минимального значения в верхней зажимной части «лопатки» (рис. 3, в). Одноосная поперечная ориентация, наоборот, имеет минимальные значения в нижней части зажима образца и, постепенно увеличиваясь, достигает наибольшего значения в верхней (рис. 3, г). В случае двухосной ориентации (рис. 3, д) характер распределения продольно и поперечно ориентированных кристаллитов по образцу не меняется.

Продольная ориентация, по-видимому, является результатом «замораживания» продольных сдвиговых деформаций, возникающих при заполнении формы расплавом. При этом «замораживание» может вызываться не только соприкосновением расплава с холодной стенкой формы, но и кристаллизацией при течении полимера. Низкие температуры литья способствуют быстрому затвердеванию расплава в форме как с увеличением расстояния от впуска, так и в поперечном направлении.

Однако во внутренней части образца благодаря более высокой температуре (из-за низкой теплопроводности затвердевшего у стенок материала) происходит разориентация кристаллитов во времени. Именно поэтому даже у высокомолекулярного полимера продольная ориентация здесь

не наблюдается. С повышением температуры литья и уменьшением молекулярной массы полимера увеличивается молекулярная подвижность уже в поверхностном слое.

Таким образом, в работе выявлено влияние структуры на относительное разрывное удлинение полиамида-12, установлена зависимость степени ориентации кристаллитов от температурных режимов литья под давлением и молекулярной массы полимера. При этом обнаружено возникновение одноосной продольной, поперечной и смешанной двухосной ориентации. Изучено распределение каждого из типов ориентации в образцах и предложен механизм возникновения продольной ориентации при литье под давлением.

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
15 I 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Гинье, Рентгенография кристаллов, Физматгиз, 1961, стр. 392.
2. G. Cojazzi, A. Fishera, G. Garbuglio, V. Malta, R. Zannetti, Chimica e Industria, 54, 40, 1972.
3. Л. Г. Казарян, Д. Я. Цванкин, Л. З. Роговина, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 267.

УДК 541 (64 + 12.034)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ НА ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ

Г. А. Кузнецов, В. М. Голубев

Изучению влияния давления на свойства полимерных материалов в последние годы уделяется большое внимание (см., например, [1]). Переработка полимеров в изделия в большинстве случаев проводится под давлением. Дело, однако, не ограничивается только эксплуатационно-технологическими аспектами влияния давления на поведение полимеров. Эта проблема имеет большое значение и с научной точки зрения, так как изменение такого параметра как давление может дать дополнительную информацию об особенностях конденсированного состояния полимеров. В данной работе изложены результаты изучения сжимаемости и коэффициента поглощения ультразвука при различных температурах и давлениях некоторых новых ароматических полиамидов. Для сравнительной оценки такие же измерения выполнены для поликарбоната.

Образцами для исследования служили следующие полиамиды: полиметафениленизофталамид (ПФИА), сополимер на основе ПФИА и полисульфонамид. Синтез ПФИА и сополимера осуществляли методом эмульсионной поликонденсации [2]. Сополимер был синтезирован на основе *m*- и *n*-фенилендиамина (75 и 25% соответственно) и дихлорангидрида изофталевой кислоты. Синтез полисульфонамида на основе 3,3'-диаминодифенилсульфона и дихлорангидрида изофталевой кислоты вели в растворе ДМАА [3]. Поликарбонат брали в виде промышленного образца марки «дифлон». Ароматические полиамиды и поликарбонат были аморфными по структуре (рентгеновские данные).

Методика измерения изотермического сжатия в замкнутом объеме была подробно описана [4]. Образцы из полимеров диаметром 10 и высотой 15 мм прессовали при 320° под давлением 330 кГ/см². Охлаждение с 260° до комнатной температуры проходило без избыточного давления. Образцы из дифлона прессовали под таким же давлением при 220°; начиная со 160° охлаждали без давления. Полученные образцы помещали в рабочую ячейку, представляющую собой матрицу с двумя хорошо притер-