

**ИССЛЕДОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ КАПРОНА,
ПЕРЕРАБОТАННОГО МЕТОДОМ ЛИТЬЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ**

**Груздева И. Г., Иванова Г. Ф., Кузнецов В. В.,
Энпель П. Я.**

В ряде работ [1—8] показано существование в литьевом блоке из различных полимеров ярко выраженной структурной неоднородности. В некоторых случаях [3—6] наблюдаются надмолекулярные структуры, состоящие из ламеллярных и сферолитных лент. Как правило, структура блока частично кристаллизующихся термопластов [7] характеризуется наличием трех зон: мелкокристаллической поверхностной зоны, *транс*-кристаллической зоны с ориентированными сферолитами, средней зоны с неориентированными крупными сферолитами. Наружная поверхность блока существенно отличается от ядра по морфологии [8]. В то время как у поверхности блока формируется равномерная мелкокристаллическая структура, размер кристаллических образований в зонах, расположенных ближе к центру блока, увеличивается. Это различие обусловлено разницей действующего в процессе кристаллизации градиента температур, который обуславливает образование неоднородной структуры.

Морфология надмолекулярных образований в капроне изучается давно, однако в настоящее время отсутствуют четкие данные о зависимости ее от условий переработки и влияния на физико-механические свойства. Необходимость таких исследований обусловлена тем, что в последнее время возросла потребность в капроновых изделиях с определенными заданными свойствами, получить которые можно, варьируя технологические режимы переработки.

В работе использовали различные партии капрона марки Б, отличающиеся относительной вязкостью раствора в пределах ТУ 6-06-309-72. Материал перерабатывали на шнековой литьевой машине KUASY 25/32 в стандартные образцы для механических испытаний в виде лопатки и бруска. Исследование надмолекулярной структуры осуществляли оптическим методом на микроскопе МБИ-6. Для работы в проходящем поляризованном свете использовали срезы толщиной 10 мкм, полученные с литьевых образцов на микротоме типа Х. Размеры сферолитов определяли методом «маски» [1, 2]. Одновременно проводили исследования ориентации и кристалличности с помощью рентгеноструктурного анализа. Для выявления ориентации кристаллитов в образцах использовали фотографический метод широкоголовой рентгеновской дифракции на приборе УРС-50. Степень кристалличности и размер кристаллитов определяли по дифрактограммам, полученным на приборе УРС-50ИМ с Cu K_{α} -излучением, фильтрованным никелем. Определение степени кристалличности осуществляли по методике Германса — Вейдингера [9] с использованием площадей кристаллического пика и аморфного рассеяния с максимумами интенсивности при $2\theta \sim 21,3$ и 21° соответственно. Выделение аморфного гало осуществляли наложением дифрактограммы образца, полученного закалкой расплава полимера в жидким азоте, на дифрактограммы исследуемых литьевых образцов до их совмещения вдали от дифракционных максимумов. В качестве эталона при определении эффективного размера кристаллитов использовали уротропин [10].

Исследования литьевых образцов показали, что независимо от исходных характеристик капрона в образцах возникают макрослоевые образования, представляющие собой систему концентрических колец или завихрений. Эти слоевые образования проходят через весь образец. В поляризованном свете при скрещенных поляроидах интерференционная картина от таких образований представляет собой последовательность светлых (границы) и темных (слои) участков (рис. 1). Количество слоевых образований в зависимости от исходных характеристик капрона может быть от одного (в центре) до четырех (по углам), как это схематично показано на рис. 2. Наиболее четкие слоевые картины наблюдались для

всех партий капрона при температурах расплава 250—260° независимо от температуры формы. Детальное изучение слоев и их границ показало, что в большинстве случаев они состоят из различных по величине сферолитов: в слое — менее, а на границе — более крупных. В некоторых случаях небольшие участки границ (рис. 3, *a*, *b*), а также центральная часть слоевого образования — вырожденная граница слоя (рис. 3, *c*) — состоят из

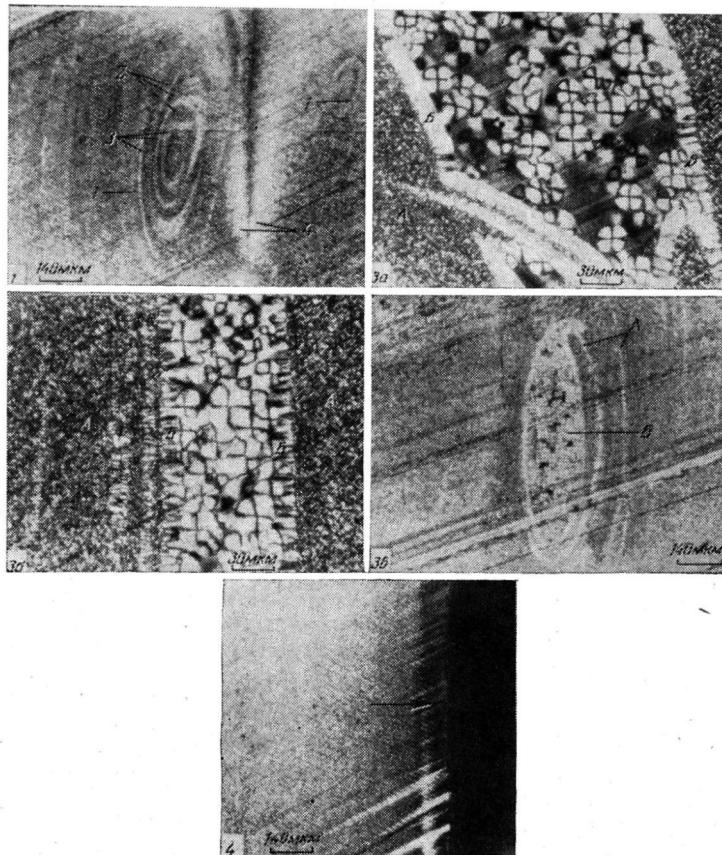


Рис. 1. Макрослоевое образование:

1 — в поперечном сечении литьевого образца капрона; 2 — слои; 3 — границы слоев; 4 — изоклины, характеризующие, по-видимому, направление течения расплава при заполнении формы [11]. Здесь и на рис. 3: поляризованный свет, поляроиды скрещены

Рис. 3. Элементы макрослоевых образований:

a, *b* — слои (*A*) и участки границ слоевого образования с отдельными шаровидными (*a*) и полизделическими (*b*) сферолитами в центре и палисадами (*B*) по краям; *c* — границы слоев (*A*) и центральная часть слоевого образования — вырожденная граница слоя (*B*) с крупными, хорошо оформленными сферолитами

Рис. 4. Край поперечного среза с образца. Стрелкой указана слабо двулучепреломляющая оболочка

отдельных хорошо развитых сферолитов. По краям границ наблюдаются ленты из стержневидных кристаллических образований — палисадов [12].

Рентгеноструктурный анализ показал, что образцы со слоевыми образованиями неориентированы. Отсутствие ориентации можно объяснить, по-видимому, тем, что в литьевых образцах капрона слои и их границы состоят из сферолитов, являющихся в структурном отношении изотропными элементами. Характер распределения слоев и их границ в образце, наличие изоклинов [11], а также расположение и количество макрослоевых

образований [13, 14] позволяют заключить, что возникновение их вызвано течением расплава и температурными условиями кристаллизации.

Отдельные участки границ, состоящие из палисадов, безусловно, должны обладать ориентацией. Однако вклад этой ориентации в общую

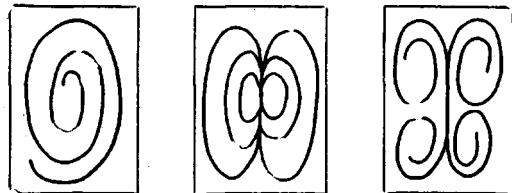


Рис. 2. Схематическое изображение расположения слоевых образований в поперечных срезах с литьевых образцов капрона Б

дифракционную картину, по-видимому, настолько мал, что выявить ее фотометодом не представлялось возможным.

В общем случае литьевой блок капрона даже в отсутствие макрослоевых образований неоднороден. В поперечном сечении он состоит из различных по размерам сферолитов, возрастающих от поверхности к центру.

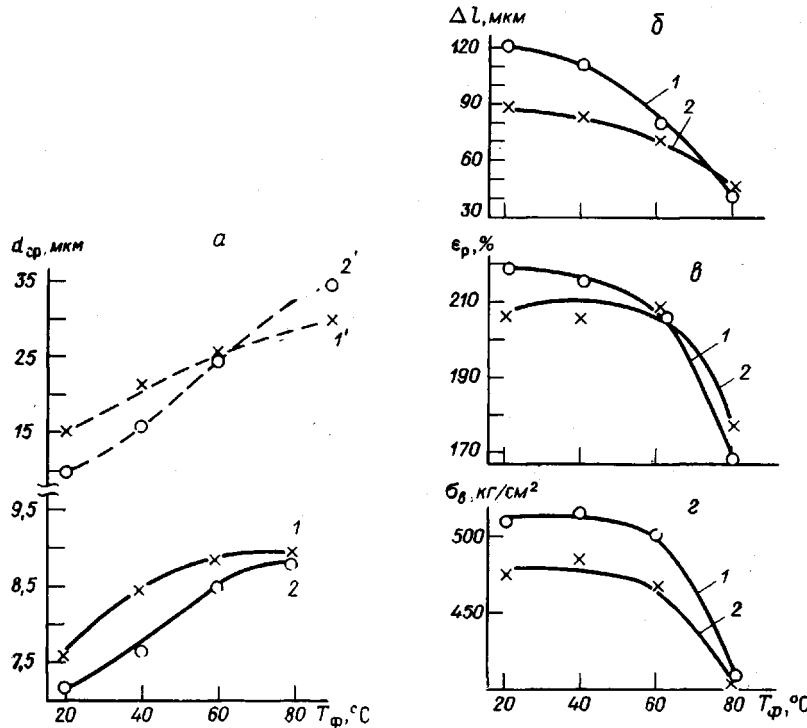


Рис. 5. Зависимость:

a — среднего размера сферолитов в слоях (1, 2) и на их границах (1', 2'); *б* — ширины оболочки Δl ; ϵ_p — относительного удлинения при разрыве; σ_b — предела прочности при растяжении σ от температуры формы. Температура литья 240 (1, 1') и 270° (2, 2')

Практически у всех образцов имеется бесструктурная на оптическом уровне слабо двулучепреломляющая пристенная зона — оболочка (рис.4). Анализ структуры оболочки позволяет предположить, что она состоит из мелких неразрешимых на оптическом уровне сферолитов или даже отдельных кристаллитов. Результаты рентгеноструктурного анализа под-

тверждают наличие кристаллической фазы в оболочке, однако степень кристалличности и размеры кристаллитов в ней значительно меньше (20%, 40 Å), чем в центре (55%, 150 Å).

Наиболее подробно нами исследована структура внутренней части образца в зависимости от условий литья. Было установлено, что размеры сферолитов в слоевых образованиях практически не зависят от температуры расплава и возрастают с увеличением температуры формы (рис. 5, а). Ширина оболочки также в большей степени зависит от температуры формы (рис. 5, б). С ростом температуры формы ширина оболочки уменьшается, очевидно, за счет роста сферолитов. Из рис. 5, в, г следует, что между размерами сферолитов в слоевых образованиях, шириной оболочки и физико-механическими свойствами существует определенная корреляция. Одновременно с ростом сферолитов происходит изменение предела прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве. Характерно, что при низкой температуре литья и низкой температуре формы достигаются более высокие значения прочности и относительного удлинения капроновых образцов.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при литье под давлением капрона Б может возникать структурная неоднородность на разном уровне.

Показано существование в литьевом блоке макрослоевых структур, сформировавшихся при течении расплава в форме и состоящих из различных по размеру сферолитов.

Полученные результаты подтверждают имеющиеся в литературе данные о зависимости физико-механических свойств от размеров сферолитов и распределения их в блоке. Вместе с тем обнаружено, что локализация крупных сферолитов может происходить не только в центральной части отливки, но и на периферии — в слоевых образованиях, расположенных на достаточном расстоянии от продольной оси литьевого блока.

Установленная корреляция ширины оболочки и размеров сферолитов с физико-механическими показателями может быть использована при выборе режимов литья и контроля качества изделий из капрона Б.

Научно-производственное
объединение «Пластик»

Поступила в редакцию
11 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коврига, Р. Г. Гумен. Механика полимеров, 1968, 205.
2. В. В. Коврига, Р. Г. Гумен. Механика полимеров, 1968, 394.
3. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапопорт. Высокомолек. соед., 6, 1559, 1964.
4. В. Г. Савкин, В. А. Белый, Т. И. Соголова, В. А. Каргин. Механика полимеров, 1966, 659.
5. Е. Г. Никитин, В. В. Марусенко. Механика полимеров, 1971, 200.
6. T. W. Owen, D. Hull. Plaste and Polymer, 42, 19, 157, 1974.
7. E. Wolters, H. L. Buchberger, K. G. Kohlhepp. Plastverarbeiter, 24, 549, 1973.
8. R. G. Crystal, J. H. Southern. J. Polymer Sci, 9, A-2, 1641, 1971.
9. М. А. Мартынов, Н. А. Вылегжанина. Рентгенография полимеров, «Химия» 1972, стр. 14.
10. А. Гинье, Рентгенография кристаллов. Физматгиз, 1961, 392.
11. W. Woebchen Mod. Plast., 40, 146, 1962.
12. I. Ch. F. Kessler. Trans. and Plast. Inst., 25, 62, 281, 1957.
13. В. Г. Литвинов. Механика полимеров, 1968, 1103.
14. В. Г. Литвинов, В. М. Гончаренко. Механика полимеров, 1974, 333.