

УДК 541.64:539.3

**ФИЗИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ИЗМЕНЕНИЕ
МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИ ТЕПЛОВОМ СТАРЕНИИ
АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ**

Павлов Н. Н., Кудрявцева Г. А., Абрамова И. М.,
Васильева В. А., Зезина Л. А., Казарян Л. Г.

При тепловом старении алифатических ПА увеличивается плотность, степень кристалличности, совершенствуется надмолекулярная структура, в приповерхностных слоях появляются микротрецины, что сопровождается изменением механических свойств образцов.

Алифатические ПА, являющиеся перспективными конструкционными термопластами, широко применяют при изготовлении изделий различного назначения, которые, как правило, эксплуатируются в температурном интервале, не превышающем 120°.

При литье под давлением кристаллизующихся термопластов не всегда удается обеспечить равновесные условия кристаллизации и формирования надмолекулярных структур [1]. Поэтому в процессе теплового старения в интервале температур, не превышающем температуру плавления алифатических ПА, можно ожидать изменений как степени кристалличности и размеров кристаллитов, так и надмолекулярных образований, что может оказывать влияние на эксплуатационные свойства полимера в изделии. В связи с этим изучены происходящие при тепловом старении в интервале 50–160° изменения степени кристалличности, надмолекулярных структур и механических свойств алифатических ПА, отличающихся соотношением групп CH_2 и CONH .

Исследования проводили на стандартных образцах (ГОСТ 11262-80) в форме двусторонних лопаток толщиной 3 мм, полученных методом литья под давлением из ПА-6 (ОСТ-6-06-С9-76) и ПА-12 (ОСТ-6-05-425-76). Характеристика исходных образцов приведена в табл. 1. Кроме указанных образцов для изучения полиморфных переходов использовали пленку толщиной 23 ± 3 мкм, полученную из ПА-6 экструзий. Поскольку при литье под давлением формирующаяся надмолекулярная структура и кристалличность в поперечном сечении образца различны, исследование их

Таблица 1

Свойства образцов ПА в исходном состоянии

Параметр	Значение параметра	
	ПА-6	ПА-12
Соотношение групп CH_2 и CONH ρ , г/см ³	5 1,123/1,130	11 1,014/1,016
K , %	30/38	30/33
L , А	—	40/48
Предел текучести при растяжении, МПа	55±5	45±3
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	70±10	51±9
Относительное удлинение при разрыве, %	300±60	290±60

Примечание. Числитель — для поверхностного слоя (толщиной 300 мкм), знаменатель — для центральной части образца (на расстоянии ~1500 мкм от поверхности).

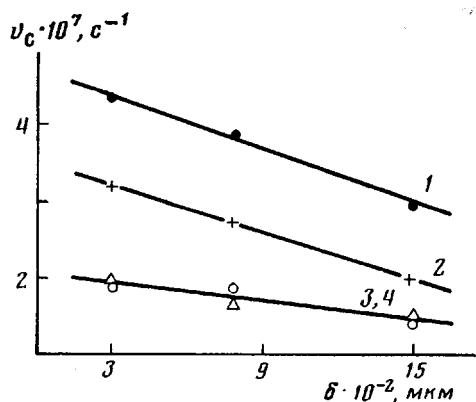


Рис. 1

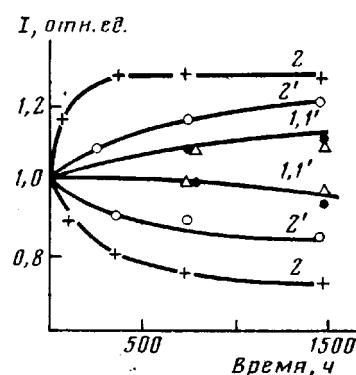


Рис. 2

Рис. 1. Влияние глубины слоя на скорость изменения степени кристалличности в процессе теплового старения при 100° для ПА-6 (1, 2) и ПА-12 (3, 4) на воздухе (1, 3) и в инертной среде (2, 4)

Рис. 2. Влияние продолжительности старения ПА-6 при 70 (1, 1') и 100° (2, 2') на воздухе (1, 2) и в инертной среде (1', 2') на содержание α - и γ -кристаллической модификации

изменения в процессе теплового старения проводили на срезах толщиной $300 \pm 20 \text{ мкм}$, полученных с поверхности образца в направлении параллельном направлению литья.

Степень кристалличности K и размер кристаллитов L_{200} определяли широколучевым ионизационным методом на дифрактометре УРС-50ИМ (излучение $Cu K\alpha$). Плотность определяли методом градиентных труб (ГОСТ 15139-78) в смеси n -ксиол — тетрахлорметан при 25°. Полиморфные переходы в ПА-6 определяли методом рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии по изменению интенсивности поглощения вблизи 936 и 1075 см^{-1} , обусловленного кристаллической фазой ПА-6 в α - и γ -модификации соответственно [2-4].

Надмолекулярную структуру ПА до и после различных периодов старения исследовали методом электронной микроскопии с помощью двухступенчатых ПС — угольно-платиновых реплик, полученных с поверхности хрупкого скола образца. Сколы делали с пластин, полученных разрезанием образца на части, параллельные направлению литья. Такая методика подготовки образцов для электронной микроскопии позволила выделить различия в морфологии отдельных слоев литьевого образца, а также происходящие в них при тепловом старении изменения.

На рис. 1 показана начальная скорость роста K в зависимости от глубины исследованного слоя. С увеличением расстояния от поверхности образца скорость роста K снижается. При старении исследованных ПА в инертной среде также отмечено увеличение K , однако скорость этого процесса оказывается меньше, чем при старении на воздухе. Скорость изменения K при одинаковых условиях старения свидетельствует о том, что этот процесс более интенсивно протекает в ПА-6 по сравнению с ПА-12. В последнем практически не обнаружено влияния на скорость изменения K состава газовой среды, в которой проводили тепловое старение. Определение из данных рентгеноструктурного анализа размера кристаллитов показало, что в ПА-12 наибольшее увеличение (на 80%) происходит в поверхностном слое ($\delta \approx 300 \text{ мкм}$). Влияние состава газовой среды на изменение размера кристаллитов более значительно, нежели на изменение K . В процессе теплового старения при заданной температуре K и L_{200} увеличиваются, причем эти изменения зависят от температуры в большей степени, чем от времени. При тепловом старении в интервале 100—160° в поверхностном слое образца ПА-6 отмечено не только изменение степени кристалличности, но и полиморфный переход кристаллической структуры из γ - в α -модификацию.

На рис. 2 приведены результаты, характеризующие полиморфный переход в ПА-6, обнаруженный методом ИК-спектроскопии. Таким образом, обнаруженный полиморфный переход наблюдается в образцах ПА-6, полученных литьем под давлением или экструзией.

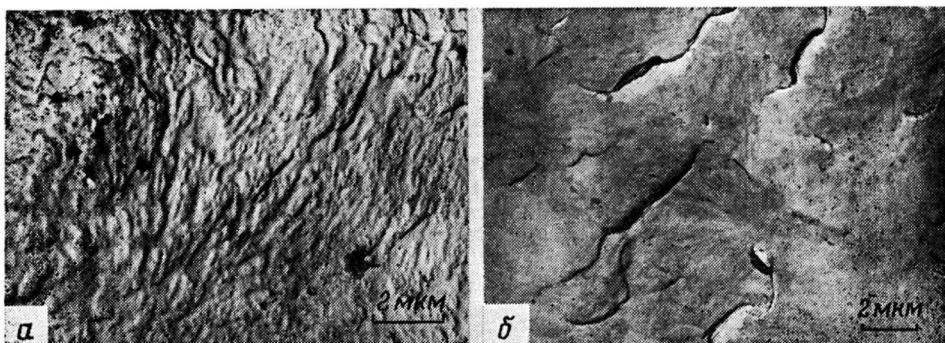


Рис. 3. Микрофотографии внешнего слоя (300 мкм) образцов ПА-6 до (а) и после старения (б) при 70° в течение 180 сут

Весовая степень кристалличности, рассчитанная по уравнению [5],

$$W_c = \frac{\rho_c}{\rho} \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho}$$

оказалась несколько меньше, чем степень кристалличности, определенная из данных рентгеноструктурного анализа. Такое различие, по-видимому, обусловлено наличием микродефектов в образцах.

При исследовании морфологии надмолекулярной структуры различных слоев образцов ПА-6 и П-12 установлено, что поверхностный слой образца ПА-6 имеет ламелярную структуру (рис. 3, а). Более глубоко расположенные слои имеют крупносферолитную структуру, характерную также для образцов ПА-12 и не зависящую от глубины. Различие в структуре поверхностного слоя и более глубоких слоев образцов ПА-6 и однородность надмолекулярной структуры по всему объему образцов ПА-12, по-видимому, обусловлена более высокой температурой плавления ПА-6. При одинаковой температуре литьевой формы степень переохлаждения расплава больше в случае ПА-6, что затрудняет формирование сферолитной структуры в поверхностном слое. Тепловое старение при 70° в течение 180 сут сопровождается появлением слабовыраженных единичных сферолитов в поверхностном слое ПА-6 (рис. 3, б); в образцах ПА-12 изменений сферолитной структуры практически не обнаружено.

У всех исследованных полимеров появлялись микротрецины, количество которых в поверхностном слое значительно больше, нежели в более глубоких слоях. Наибольший размер микротреций в поверхностном слое 2–8 мкм, в более глубоких слоях микротреции имеют размер 2–3 мкм. Повышение температуры теплового старения сопровождается более выраженными изменениями в структуре поверхностного слоя ПА-6. Так, при температуре старения 160° надмолекулярная структура приобретает четко выраженный сферолитный характер по всему объему образца. В образцах ПА-12 сферолитная структура сохраняется практически без изменения. Размеры микротреций в поверхностном слое колеблются от 5 до 8 мкм, в случае ПА-6 появляются единичные поры диаметром ~5 мкм независимо от глубины слоя.

Таким образом, электронно-микроскопические исследования позволили выявить изменения в морфологии надмолекулярной структуры, проявляющиеся, с одной стороны, в совершенствовании первоначально сформированной структуры (в случае ПА-6) и, с другой стороны, в появлении микротреций, причем в большем количестве в приповерхностных слоях. Подобные изменения надмолекулярной структуры были обнаружены также при прогревании при 160° исследованных полимеров в инертной среде в течение 7 сут. Тепловое старение в инертной среде также сопровождается появлением микротреций, наибольший размер которых достигает 8 мкм. Сопоставление результатов электронно-микроскопического исследования надмолекулярной структуры образцов ПА-6 и ПА-12 до и после теплового старения на воздухе и в инертной среде позволяет считать, что проис-

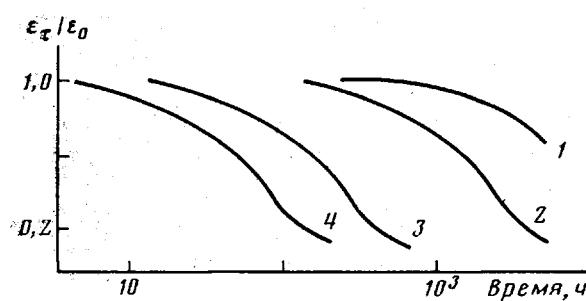


Рис. 4

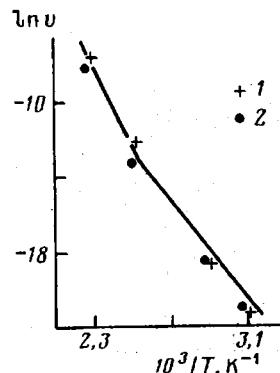


Рис. 5

Рис. 4. Изменение относительного удлинения при разрыве ПА-6 после теплового старения на воздухе при температурах приведения 50 (1), 70 (2), 100 (3) и 120° (4)

Рис. 5. Температурная зависимость скорости снижения относительного удлинения при разрыве стандартных образцов ПА-6 (1) и ПА-12 (2)

ходящие изменения качественно идентичны, однако при старении на воздухе скорость этих изменений больше. Наиболее отчетливо структурные изменения проявляются в приповерхностных слоях. По-видимому, этому способствует более интенсивно протекающее в этих слоях окисление [6].

Из сопоставления результатов, полученных при исследовании влияния условий теплового старения на структурные превращения алифатических ПА, следует, что независимо от способа получения образца (литьем под давлением или экструзией) тепловое старение сопровождается изменением надмолекулярной структуры. Последнее активируется термоокислительными реакциями и более выражено в приповерхностных слоях образцов, полученных методом литья под давлением.

Поскольку рассмотренные превращения физической структуры ПА наиболее интенсивно происходят в поверхностных слоях, которые определяют механические свойства образца при растяжении [5, 6], естественно было ожидать их изменения в процессе теплового старения на воздухе и в инертной среде. На рис. 4 показано в обобщенном виде влияние температуры и продолжительности теплового старения на величину относительного удлинения при разрыве образцов ПА-6. Обобщенные кривые были получены методом температурно-временной суперпозиции [7]. Кроме снижения относительного удлинения при разрыве, после старения увеличивались предел текучести и модуль упругости, снижалось разрушающее напряжение при растяжении.

Таблица 2

Влияние продолжительности и температуры теплового старения в инертной среде на механические свойства при растяжении литьевых образцов ПА-6 и ПА-12

$T_c, ^\circ$	Время, сут	K_{σ_y}	K_{σ_p}	K_{ϵ_p}
50	30	1,07/1,00	1,03/0,95	1,02/1,00
	90	1,11/1,03	1,03/0,90	1,01/0,90
	180	1,15/1,05	0,75/0,90	0,75/0,80
70	30	1,15/1,03	1,00/0,94	1,00/0,94
	90	1,18/1,05	0,75/0,87	0,78/0,90
	180	1,23/1,10	0,68/0,78	0,67/0,72
100	15	1,21/1,05	0,87/0,92	0,79/0,86
	30	1,25/1,08	1,00/1,83	1,00/0,81
	60	1,27/1,13	1,00/0,67	1,03/0,73

Примечание. В числителе — данные для ПА-6, в знаменателе — для ПА-12.

Изменение механических свойств после старения в инертной среде качественно аналогично наблюдаемому при старении на воздухе, как это показано в табл. 2, где приведены отношения пределов текучести σ_y , разрушающего напряжения σ_p и относительного удлинения ε_p до и после старения в инертной среде. Поскольку старение в инертной среде сопровождается изменением физической структуры и появлением микротрецин, можно предположить, что одной из причин, обуславливающих снижение деформационных и прочностных свойств, является микрорастрескивание поверхностных слоев образца. Действительно, удаление обработкой растворителем (*м-крезолом*) с поверхности образца слоя толщиной ~ 200 мкм обеспечивает значительное восстановление утерянных в процессе теплового старения механических свойств. Например, такая обработка образцов ПА-б после их старения позволила восстановить относительное удлинение с 5% до практически первоначального значения. Полученные результаты указывают на важную роль микрорастрескивания поверхностного слоя.

Как установлено, растрескивание происходит независимо от состава газовой среды, в которой происходит тепловое старение и, очевидно, определяется технологическими параметрами при изготовлении образца. Наличие кислорода воздуха способствует микрорастрескиванию. Повышение температуры старения приводит к более интенсивному развитию окисления, сопровождающегося образованием трещин в большем количестве и большего размера.

Температурная зависимость скорости снижения относительного удлинения при разрыве хорошо описывается уравнением Аррениуса (рис. 5), однако угловой коэффициент в интервале температур 100–120° изменяется. Это важное обстоятельство следует учитывать при выборе предельных температур искусственных испытаний ПА. Обычно такие испытания проводят с целью прогнозирования изменения контролируемого показателя в другом, как правило, более низком диапазоне температур. С целью выяснения возможных причин изменения углового коэффициента была изучена температурная зависимость межплоскостных расстояний в кристаллитах исследованных полимеров и установлен ее нелинейный характер в диапазоне 20–200°. Точка перегиба температурной зависимости межплоскостных расстояний находится в области 100–120°, что можно связать с разрывом водородных связей в кристаллитах. Положение точки перегиба на температурной оси зависит от совершенства исходной структуры и с ее ростом смещается в сторону более высоких температур.

Изменение углового коэффициента зависимости скорости изменения контролируемого показателя от температуры теплового старения необходимо учитывать при выборе максимальной температуры искусственных испытаний, которая не должна превышать в случае алифатических ПА 120°. Результаты, полученные в процессе теплового старения при температурах ниже 120°, могут быть использованы для прогнозирования сроков сохранности контролируемого показателя (свойства) на заданном уровне.

Авторы благодарят А. Я. Малкина за полезное обсуждение результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лапшин В. В. Основы переработки термопластов методом литья под давлением. М., 1974. С. 137.
2. Kazuo J., Sadao H. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1973. V. 11. № 6. P. 1077.
3. Kolning J. L., Ipekkei M., Lando J. B. Macromolec. Sci. 1972. V. 11. № 4. P. 713.
4. Инфракрасная спектроскопия полимеров/Под ред. Деханта И. М. 1976. 472 с.
5. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 1. М., 1976. С. 439.
6. Мачюлис А. М., Торнау Э. Э. Диффузионная стабилизация полимеров. Вильнюс, 1974. 255 с.
7. Калинчев Э. Л., Кацевман М. Ш. // Пласт. массы. 1976. № 4. С. 28.