

УДК 678.01:53+678.675

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАПОЛНИТЕЛЕЙ
НА ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИКАПРОАМИДА
МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

Ю. Ю. Керча, Р. В. Войцеховский

Метод дифференциального термического анализа (ДТА) находит в последнее время все более широкое применение для исследования термических свойств полимеров. При этом основное внимание уделяется процессам плавления и кристаллизации полимеров [1—5].

Бакон Ke [6] на основе результатов, полученных им при исследовании влияния ряда низкомолекулярных разбавителей как жидких, так и твердых, но плавящихся в ходе нагревания, на температуру плавления полистилена, делает вывод о высокой точности метода ДТА и для оценки степени взаимодействия в системе полимер — разбавитель.

Целью наших исследований было выяснение возможности применения метода ДТА для определения влияния природных наполнителей, не претерпевающих в испытуемом интервале температур никаких превращений, на термическое поведение поликапроамида и, в конечном счете, для определения степени взаимодействия последнего с введенным в него наполнителем.

Поликапроамид (ПКА) был выбран нами как полимер, обладающий кристаллической структурой и сильным межмолекулярным взаимодействием, обусловленным наличием водородных связей между его молекулами.

В качестве наполнителей применяли вещества природного происхождения: пирофилит и каолин (алюмосиликаты), маршаллит (силикат), а также графит.

Для получения максимального контакта между полимером и наполнителем последний вводили в виде высокодисперсного порошка в исходную полимеризационную смесь. Все исследованные композиции содержали 25 вес. % наполнителя. Полимеризацию проводили в лабораторном автоклаве в атмосфере азота при 250° в течение 8 час. при тщательном перемешивании смеси.

В наших исследованиях был использован фотографирующий пирометр Курнакова ФПК-55 со специальным алюминиевым блоком [7] и комбинированной хромель-алюмелевой термошарой. Скорость нагревания составляла 4—5 град/мин, а охлаждения — 3—3,5 град/мин.

Навески полимеров в отдельных опытах составляли 0,05 г и представляли собой кусочки с поперечными размерами, не превышающими 1 мм. В качестве эталонного вещества применяли окись магния.

Характеристика исследованных нами образцов наполненных поликапроамидов приведена в табл. 1.

Термограмма нагревания чистого ПКА, приведенная на рисунке *a*, мало отличается от имеющихся в литературе [2, 4]. Четкий минимум с вершиной при 216° характеризует процесс плавления кристаллической фазы полимера. Размытый минимум в области 100° следует приписать процессу удаления воды, а подъем с максимумом при 185°, по-видимому, характеризует кристаллизацию полимера до его плавления, что согласуется с другими литературными данными [8, 9].

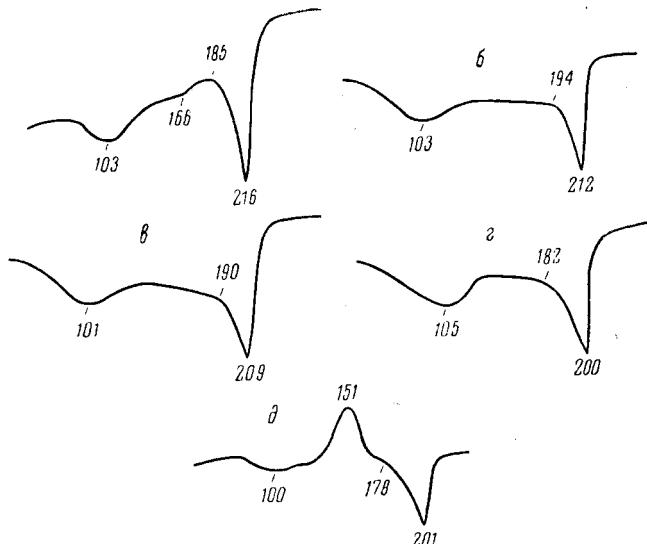
Таблица I

Характеристика образцов, наполненных поликапроамидов

Наполнитель	Характеристика поликапроамидов		
	относительная вязкость	мол. вес по вязкости	водорастворимая фракция, %
Без наполнителя	2,25	14100	5,8
Пирофиллит	2,31	14800	11,2
Маршаллит	2,25	14100	6,0
Каолин	2,19	13400	9,6
Графит	2,27	14300	7,6

На рисунках, б — г показаны термограммы нагревания ПКА, наполненного различными минералами, а на рисунке, д — графитом.

Как видно из рисунков, термограммы ПКА, наполненного минералами, сходны между собой, а их отличие от таковой для чистого ПКА сводится к отсутствию на них максимумов, обусловленных экзотермическим процессом кристаллизации полимера до плавления. Наблюдаемое явление, по-видимому, следует объяснить одним из двух возможных факторов: 1) подавлением минералами сегментальной подвижности полимерных цепей, обусловленной в свою очередь увеличением вязкости системы и взаимодействием цепных молекул с поверхностью наполнителей (это, естественно, затрудняет ориентацию цепей и их последующую кристаллизацию); 2) кристаллизующим действием минералов как зародышевых центров в ходе полимеризации и после нее. Возникающая мелкоизернистая структура полимера уже не увеличивается в температурных условиях получения термограмм.



Дифференциальные кривые термограмм нагревания ПКА:

а — чистый ПКА, б — наполненный пирофиллитом, в — маршаллитом, г — каолином, д — графитом

Не имея, однако, существенного качественного различия, термограммы ПКА, наполненного минералами, отличаются друг от друга, а также и от термограммы чистого ПКА температурным значением вершины минимума плавления полимера. Как видно, все образцы наполненного ПКА плавятся при температуре более низкой, чем чистый ПКА.

Из рисунка, *δ* видно, что термограмма наполненного графитом ПКА отличается от описанных выше и качественно, поскольку при $\sim 150^\circ$ на ней обнаруживается четкий экзотермический максимум, плавно переходящий в эндотермический минимум плавления. Отсутствие каких-либо отклонений на термограммах, снятых нами с чистого графита, позволяет судить о том, что обнаруженный экзотермический процесс протекает в полимере, а соизмеримость его с эндотермическим процессом плавления позволяет полагать, что он обусловлен кристаллизацией почти полностью аморфного полимера.

Из этого следует, по-видимому, что в условиях полимеризации и после нее графит, в силу своей химической природы отличающийся от минералов, не благоприятствует кристаллизации полимера, и только в условиях повторного нагрева при получении термограмм создаются условия для кристаллизации. Возможно, одним из таких факторов является понижение в ходе повторного нагрева интенсивности адсорбционного взаимодействия между поверхностью графита и молекулами полимера, что обуславливает увеличение сегментальной подвижности цепей.

Из термограмм видно, что введенные в ПКА наполнители повлияли на его термическое поведение, в котором особого внимания заслуживают изменения в температурах плавления, степень которых зависит от химической природы наполнителей.

Различную степень понижения температуры плавления наполненного ПКА следует обусловить различной интенсивностью взаимодействия полимерных молекул с поверхностью наполнителей, которое вызвало в свою очередь понижение межмолекулярного взаимодействия полимера.

Из литературных данных известно, что введение в полиамиды таких твердых наполнителей, как окиси металлов (ZO , CaO , MgO , VO_3) [10] и метилоксидцептиламмониевого бентонита [11], которые не взаимодействуют с полимером химически, влияют только на вторичные структурные образования, а это влияние не должно сказываться на температуре плавления полимера.

Однако в указанных работах для определения температуры плавления применяли динамометрические весы, фиксирующие деформируемость полимеров, использование которых для определения температуры плавления исследованных систем затруднено. Обусловлено это тем, что введение в такие системы твердых наполнителей приводит к повышению их температур текучести [12]. Кроме того, как отмечается в работе [10], введение в полимер достаточного количества наполнителя может привести даже к тому, что такая система остается выше температуры плавления полимера в твердом состоянии.

Поэтому можно полагать, что для систем, состоящих из полимера и твердого наполнителя, метод ДТА дает более достоверные значения температур плавления кристаллической фазы полимера, поскольку на его результаты не влияет физическое состояние испытуемой системы.

С целью подтверждения наших предположений о влиянии изучаемых нами наполнителей на межмолекулярное взаимодействие в полимере были сняты и термограммы охлаждения расплавов образцов ПКА. На всем интервале температуры охлаждения от 225 до 20° на термограммах обнаружен только один четкий экзотермический максимум кристаллизации. Однако температурное значение вершин различное и зависит от природы введенного в ПКА наполнителя.

Как и следовало ожидать, для наполненного ПКА температура кристаллизации ниже, чем для чистого полимера. При этом, как видно из табл. 2, степень понижения температуры кристаллизации находится в симметричной зависимости от степени понижения температуры плавления ПКА.

Сопоставляя данные табл. 1 и 2, можно видеть, что вряд ли фактор молекулярных весов, а также пластифицирующее действие низкомолеку-

Таблица 2

Температуры плавления и кристаллизации наполненных поликапронамидов

Наполнитель	Т. пл., °C	Т. крист., °C	Наполнитель	Т. пл., °C	Т. крист., °C
Без наполнителя	216	188	Каолин	200	173
Пирофилит	212	186	Графит	201	176
Маршаллит	209	184			

лярной фракции могли вызвать такие различия в температурах плавления и кристаллизации испытуемых образцов ПКА.

В связи с изложенным выше можно предположить, что такие твердые наполнители, как пирофилит, маршаллит, каолин, графит, которые химически не взаимодействуют с ПКА, при введении в исходную полимеризационную смесь в зависимости от своей химической природы в различной степени вступают во взаимодействие с полимером, понижая межмолекулярное взаимодействие в нем. Следовательно, твердые наполнители могут влиять не только на вторичные, но и на первичные структурные образования в ПКА.

Выводы

- Исследовано влияние наполнителей (пирофилита, маршалита, каолина, графита) на термическое поведение поликапронамида.
- Высказано предположение о том, что твердые, химически не взаимодействующие с ПКА наполнители в зависимости от своей химической природы в различной степени могут влиять не только на вторичные, но и на первичные кристаллические образования в полимере.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
11 III 1965

ЛИТЕРАТУРА

- Vason Ke, J. Polymer Sci., 42, 15, 1960.
- Vason Ke, J. Polymer Sci., 50, 87, 1961.
- Н. А. Нечитайло, П. И. Сандин, И. М. Толчинский, Пласт. массы, 1961, № 8, 3.
- Ipoie Masakazu, J. Polymer Sci., 1, 2697, 1963.
- В. О. Горбачева, И. В. Михайлов, Высокомолек. соед., 7, 28, 1965.
- Vason Ke, J. Polymer Sci., 50, 79, 1961.
- Г. Г. Цуринов, Пирометр Курнакова, Академиздат, 1953.
- В. В. Коршак, М. Г. Фрунзе и Н. Г. Матвеева, Успехи химии, 25, 419, 1956.
- А. А. Кутько, Пласт. массы, 1961, № 11, 23.
- В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Высокомолек. соед., 2, 1093, 1960.
- И. А. Усков, Т. А. Кусницына и др., Высокомолек. соед., 2, 95, 1960.
- Ю. С. Липатов, И. Г. Перышкина, Сб. Адгезия полимеров, Изд. АН СССР, 1963, стр. 45.

STUDYING OF THE FILLERS ROLE IN THERMAL BEHAVIOUR
OF CAPROAMIDE BY MEANS OF DIFFERENTIAL THERMAL
ANALYSIS (DTA)

Yu. Yu. Kercha, R. V. Voitsekhovskii

Summary

By means of DTA it was studied the thermal behaviour of polycaproamide filled with 25% of the following mineral fillers; pyrophyllite, marshallite, kaolin and graphite. The fillers were introduced in the starting polymerizing mixture. On the basis of the different melting and crystallization temperature drop of filled samples the conclusion was drawn that solid fillers which do not chemically interact with polycaproamide could affect its primary crystalline structure.