

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1967

Том (A) IX

№ 5

УДК 678.675+678.01 : 54

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИОННОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ
ПОЛИКАПРОАМИДА

Э. Э. Торнау, А. Н. Мачюлис

Известно, что полимерные материалы, обработанные растворами некоторых неорганических солей [1] или стабилизованные диффузионным способом [2, 3], сохраняют высокие физико-механические свойства при термоокислительном воздействии. Однако диффузия антиоксидантов в полимерные материалы и взаимосвязь молекулярного механизма переноса и скопления антиоксиданта с эффектом сохранения прочностных свойств полимера очень мало изучены.

Несомненный интерес представляет исследование распределения антиоксиданта по глубине диффузионного слоя, толщина диффузионных слоев при различной концентрации рабочих растворов и времени стабилизации, а также выяснение влияния распределения стабилизатора по сечению образца на прочностные свойства в динамике термоокислительного воздействия.

Методика экспериментов

В настоящей работе указанные выше вопросы изучали на примере системы поликапроамид (ПКА) — хингидрон. Образцы для исследования были изготовлены из одной из той же партии материала (экстрагированная полиамидная смола, ВТУ 69-58, марки Б, партия 13, 15 мая 1963 г. Черниговского завода синтетических волокон). Удельная вязкость смолы 0,73, содержание низкомолекулярных соединений 1,0%. Хингидрон (ч.д.а.) с молекулярным весом 218,2. Методика изготовления образцов не отличалась от описанной ранее [2]. Стабилизацию образцов проводили в спиртовых растворах хингидрона: 1) при постоянном времени (4 часа) и температуре (77°) с изменением концентрации хингидрона в этаноле — 1,0; 5,0; 12,5 и 25,0%; 2) при постоянной концентрации раствора стабилизатора (12,5%) и температуре (77°) с изменением времени стабилизации 0,5; 2; 4; 8 и 12 час.

Микрофотометрическое исследование диффузии антиоксиданта в полимер и расчеты коэффициентов диффузии проводили по известной методике [2].

Влияние распределения антиоксиданта в ПКА по сечению образца на прочность после термоокислительного воздействия исследовали путем прогрева образцов в потоке нагретого воздуха, движущегося со скоростью 0,005 м/сек при 160° и определения разрывной прочности охлажденных образцов. Механические характеристики сняты на испытательной машине РТ-250М со специальными захватами при скорости деформации 0,013 м/мин.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Исследование диффузии хингидрона в ПКА. Известно, что диффузия молекул низкомолекулярного вещества в полимер представляет сложную совокупность факторов физико-химического и механического порядка. К их числу следует отнести: величину взаимодействия молекул среды с диффундирующими молекулами, что связано с размером последней, образование микрощелей нужных размеров для проникновения молекул [4, 5], а также дисперсность проникающих в полимер низкомолекулярных веществ [6].

При исследовании диффузии получены кривые распределения концентрации хингидрона в ПКА (рис. 1), имеющие большие отклонения от нормального распределения $c(x)$, характерного для строго монодисперсных веществ с постоянным коэффициентом диффузии. Во всех случаях диффузии хингидрона в ПКА из спиртовых растворов различной концентрации распределение стабилизатора по глубине происходит неравномерно.

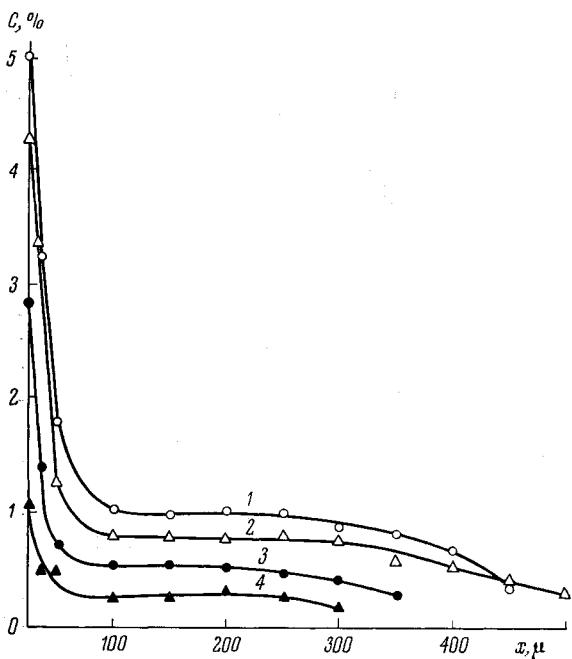


Рис. 1. Распределение концентрации хингидрона (C) по толщине диффузионного слоя (x) ПКА при диффузионной стабилизации из растворов различной концентрации

Концентрация хингидрона в этаноле (%): 1 — 25,0; 2 — 12,5; 3 — 5,0; 4 — 1,0

поперечника каналов структуры полимера, где они за определенное время (в нашем случае 4 часа) распределяются равномерно.

В глубинных диффузионных слоях ПКА концентрация хингидрона быстро убывает.

При различном времени стабилизации кривые распределения хингидрона в ПКА имеют характер, аналогичный кривым, полученным при различной концентрации растворов (рис. 2, а). С увеличением времени воздействия сильно возрастает скопление хингидрона в поверхностных слоях ПКА. Концентрация стабилизатора на поверхности глубиной 50 μ при 8- и 12-часовой стабилизации достигает значений 5,5 и 11,7%, по сравнению с концентрацией 0,5; 0,9 и 1,3% при обработке 0,5; 2 и 4 часа соответственно. Отчетливо выраженные средние зоны стабильной концентрации хингидрона при небольшом и среднем временах стабилизации (от 0,5 до 4 час.) с увеличением продолжительности воздействия становятся мало заметны и концентрация по толщине диффузионного слоя убывает более равномерно.

Толщина диффузионных слоев зависит от концентрации рабочих растворов и продолжительности стабилизации и возрастает с увеличением последних. Процесс диффузии хингидрона в ПКА во времени происходит неравномерно. Если при действии в течение 0,5 и 2 час. хингидрон проникает на глубину 200 и 350 μ соответственно, то в дальнейшем процесс

Поверхностные слои ПКА глубиной 25—50 μ содержат значительные количества хингидрона с равномерным убыванием концентрации, которая зависит от концентрации рабочих растворов. Видимо, в данном случае, проникновение стабилизатора обусловлено довольно большими размерами микрощелей на поверхности ПКА, образовавшихся в процессе формирования образцов.

По глубине диффузионного слоя в кривых распределения наблюдаются зоны стабильной концентрации протяженностью от 150 до 300 μ . Они зависят от концентрации растворов и уменьшаются с понижением последней. Мы предполагаем, что происходит фильтрующее действие грубодисперсных фракций частиц хингидрона в более мелких структурных элементах полимера [6]. В средние и дальние слои ПКА проникают только такие частицы или агрегаты хингидрона, которые по размерам меньше

замедляется и при 8- и 12-часовой стабилизации толщина диффузионного слоя достигает только 570—650 μ (рис. 2, б). Можно предполагать, что в данном случае известное значение имеет увеличенное фильтрующее действие частиц хингидрона в плотной сетке структуры ПКА и значительное взаимодействие между молекулами антиоксиданта и полимера.

Рассчитанные коэффициенты диффузии (D) хингидрона в ПКА при постоянном времени стабилизации, по мере увеличения глубины диффузионного слоя, монотонно растут (рис. 3) и имеют величину порядка $10^{-7} - 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$, что соответствует значениям D в случаях диффузии красителей в гели желатины [6], агрессивных жидкостей в полизэфирные смолы [7], ионола в полиэтилен [8]. Из рис. 3 видно, что с возрастанием продолжительности стабилизации коэффициенты диффузии, рассчитанные на одинаковой глубине диффузионного слоя, значительно уменьшаются. Так, например, на глубине 50 μ значения коэффициентов диффузии с увеличением времени воздействия от 0,5 до 12 час. уменьшаются более чем на порядок ($0,12 \cdot 10^{-7}$ до $0,063 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$). Даже значения коэффициентов диффузии (D_{\max}), которые определены по концентрации хингидрона на различных граничных глубинных диффузионных слоях в ПКА, с увеличением продолжительности диффузии падают от $1,8 \cdot 10^{-7}$ до $0,6 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$ при нагревании соответственно в течение 0,5 и 12 час. Это согласуется с результатами исследования диффузии красителей в гелях желатины [6].

Изменение статической прочности ПКА при термоокислении в зависимости от распределения антиоксиданта. Исследования статической прочности ПКА, стабилизованного диффузионным способом, в ходе термоокислительного воздействия показали, что сохранение прочности связано не только с абсолютным количеством хингидрона в полимере, но в большинстве случаев зависит от его распределения по сечению образца.

При введении антиоксиданта диффузионным способом из раствора в поверхностном слое ПКА глубиной 50—100 μ наблюдается весьма значительное содержание хингидрона (0,5—12,0%), зависящее от времени стабилизации и концентрации рабочих растворов (рис. 1 и 2). Такое распределение хингидрона позволяет сохранить высокие механические свойства ПКА при термоокислительном воздействии значительно дольше, чем при введении того же количества антиоксиданта равномерно по всему сечению в массу образца (рис. 4, а и 4, б).

Различная скорость уменьшения прочности ПКА при термоокислительном воздействии в зависимости от распределения антиоксиданта по

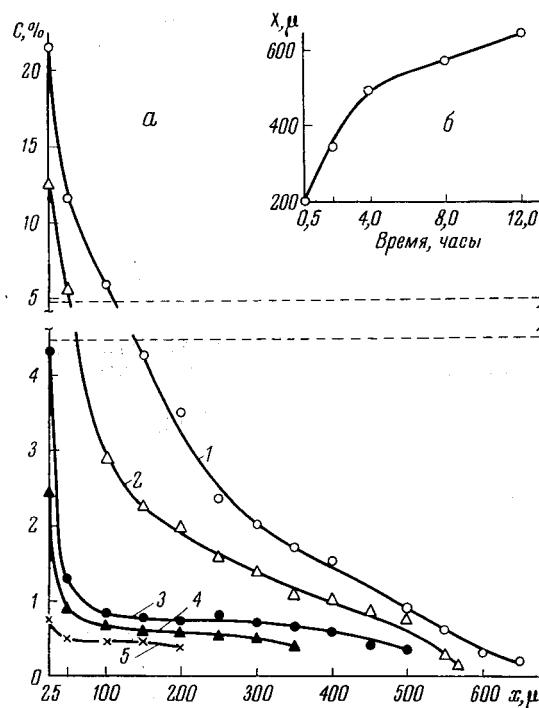


Рис. 2. а: Кривые распределения концентрации (C) по толщине диффузионного слоя (x) для системы ПКА — хингидрон

Продолжительность диффузионной стабилизации (часы): 1 — 12; 2 — 8; 3 — 4; 4 — 2; 5 — 0,5
б: Влияние продолжительности диффузионной стабилизации на толщину диффузионного слоя в системе ПКА — хингидрон

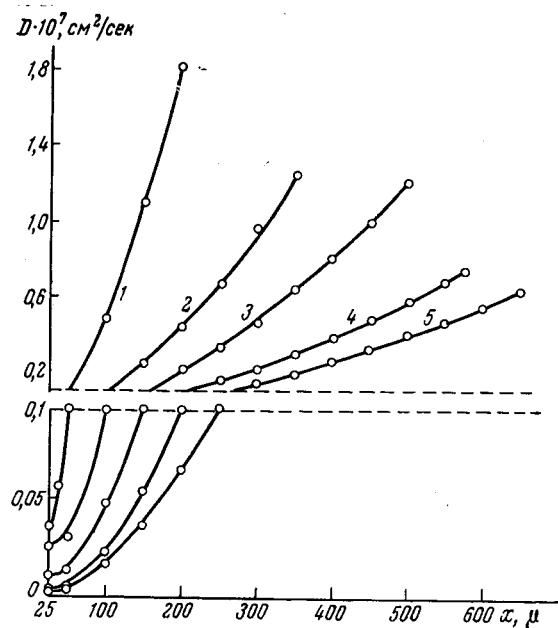


Рис. 3. Зависимость одностороннего коэффициента диффузии от толщины диффузионного слоя:
Продолжительность диффузионной стабилизации (часы): 1 — 0,5; 2 — 2; 3 — 4; 4 — 8; 5 — 12

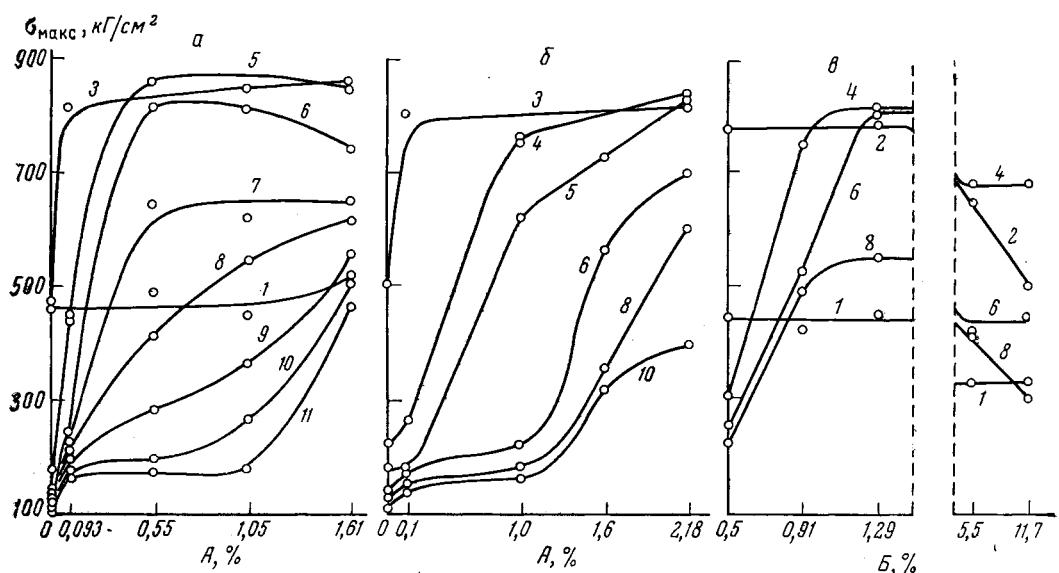


Рис. 4. Влияние концентрации хингидрона (от веса полимера) и способа его введения на прочность при растяжении ПВА после термоокислительного воздействия при 160°. Время воздействия: 1 — исходный образец, 2 — 6 час., 3 — 12 час., 4 — 48 час., 5 — 72 час., 6 — 96 час., 7 — 108 час., 8 — 120 час., 9 — 144 час., 10 — 192 час., 11 — 240 час.; а, в — хингидрон введен путем диффузионной стабилизации; б — хингидрон введен в массу при переработке равномерно по всему сечению. А — Абсолютная концентрация антиоксиданта, В — концентрация антиоксиданта на глубине 50 мк

сечению образца связана в основном с химическими процессами, протекающими при термоокислении. Скопление сравнительно большого количества хингидрона на глубине 50—100 μ эффективно тормозит радикально-цепные реакции термоокисления, протекающие преимущественно в поверхностном слое образцов, что подтверждает определение нерастворимой гель-фракции ПКА на различных глубинах.

При растворении ПКА, подвергнутого термоокислительному воздействию при 160° в течение 150 час., в трикрезоле при 30° замечено, что вещество, находящееся на глубине более 500 μ нестабилизированных и стабилизированных образцов не содержит нерастворимого остатка. В то же время поверхностный слой стабилизированного ПКА содержал 2—4%, а нестабилизированного — 10—16% гель-фракции. Растворение ПКА, стабилизированного равномерно по всему сечению, дает больше гель-фракции по сравнению с ПКА, стабилизованным диффузионным способом тем же количеством антиоксиданта.

Не исключено, что при диффузионной стабилизации хингидрон, выданный из раствора в ПКА, может действовать как мелкодисперсный наполнитель, увеличивающий число центров кристаллизации при температуре термического воздействия [9] и ускоряющий сам процесс кристаллизации [10]. Это приводит к образованию на поверхности ПКА более мелкой сферолитной структуры, нами замеченной при проведении микроскопических исследований. Предполагается, что данное явление благоприятно влияет на сохранение прочности при термоокислительном воздействии.

Исследование влияния изменения концентрации антиоксиданта на поверхности ПКА (глубина 50 μ) на прочность при термоокислении показало, что увеличение количества хингидрона до определенного предела улучшает стабилизирующий эффект прочности (рис. 4, в). Так, при концентрации 1,3—1,8% длительное время (120—190 час.) сохраняются высокие показатели прочности (500—600 kG/cm^2). Дальнейшее увеличение концентрации антиоксиданта на поверхности полимера (50 μ) до 5,5% и более (достигается при более длительном времени диффузионной стабилизации) ведет к уменьшению прочности как до, так и после термоокислительного воздействия. Видимо, уменьшение прочности до термоокислительного воздействия связано со значительной пластификацией ПКА спиртом, которая восстанавливается при медленном удалении растворителя. Уменьшение прочности после термоокислительного воздействия в основном связано с достижением критической концентрации антиоксиданта в поверхностном слое образца. Большое количество антиоксиданта, аналогичное действию наполнителей, показанному в работе [9], заполняет менее плотные аморфные межсферолитные образования ПКА, создает прослойки между сферолитами и увеличивает дефектность структуры поверхности полимера.

Выводы

1. На примере системы поликапроамид — хингидрон исследована диффузия и характер распределения антиоксиданта в поверхностных слоях полимера при диффузионном способе стабилизации. Показано, что глубина диффузионных слоев и скопление антиоксиданта на поверхности поликапроамида зависят от времени стабилизации и концентрации рабочих растворов.

2. Изменение статической прочности поликапроамида при термоокислении зависит от распределения антиоксиданта. При оптимальных концентрациях последнего на поверхности полимера наблюдается более высокий термостабилизирующий эффект прочности по сравнению с другими методами стабилизации.

3. Высказано предположение о влиянии диффузионной стабилизации на образование мелкой сферолитной структуры в поверхностном слое поликапропамида.

Каунасский Политехнический институт
Институт физико-технических проблем
ЛитССР

Поступила в редакцию
23 III 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Берестнев, И. П. Нагдасева, А. Н. Погорелко, В. А. Каргин, Химич. волокна, 1961, № 4, 26.
2. А. Н. Мачюлис, Э. Э. Торнай, Материалы 6-й республиканской научно-технической конференции по вопросам исследования и применения полимерных материалов, Вильнюс, 1965, стр. 85.
3. А. Н. Мачюлис, Р. Б. Баневичюс, там же, стр. 97.
4. Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., 5, 1220, 1963.
5. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., 7, 586, 1965.
6. А. В. Бромберг, Коллоидн. ж., 11, 211, 1949.
7. Б. М. Борисов, Пласт. массы, 1965, № 4, 50.
8. С. С. Юшкевиччюте, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., 7, 2094, 1965,
9. В. П. Соломко, Г. А. Молокоедова, И. А. Усков, Высокомолек. соед., 8, 104, 1966.
10. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапорт-Молодцова, Докл. АН СССР, 156, 1406, 1964.

STUDY OF DIFFUSION STABILIZATION OF POLYCAPROAMIDE

E. E. Tornau; A. N. Machulis

Summary

On the example of polycaproamide — quinhydrone system diffusion and distribution of antioxidant in polymer at diffusion method of stabilization has been studied. The depth of diffusion layers and antioxidant accumulation depends on the time of stabilization and concentration of the solutions. Quinhydrone diffusion coefficients in polycaproamide on different depths of diffusion layers have been determined. The change of static strength of polycaproamide at thermooxidation depends on antioxicant distribution. It has been proved efficiency of diffusion stabilization of polymers comparing to the other methods.