

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1968

Том (A) X

№ 1

УДК 678.675:678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУР ПЛАВЛЕНИЯ
НАПОЛНЕННОГО ПОЛИКАПРОАМИДА МЕТОДОМ
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В. П. Соломко, Т. Т. Савченко, Т. А. Жаринова

Важнейшей характеристикой кристаллических полимеров является их температура плавления, которая может значительно изменяться под влиянием различных факторов [1]. Одним из таких факторов может быть наполнитель, влияющий своим присутствием на условия кристаллизации полимера, что приводит к изменению его структуры, а следовательно и свойств.

Об исследовании влияния твердых добавок на термическое поведение кристаллических полимеров с использованием метода дифференциального термического анализа (ДТА) имеется несколько работ, которые к тому же содержат противоречивые данные [2–4]. В работе [4] изучено влияние некоторых наполнителей на температуру плавления (т. пл.) и кристаллизации поликарбоната (ПКА) только при одной довольно высокой их концентрации (25 вес. %).

Температуры перехода кристаллических полимеров могут зависеть как от концентрации наполнителя, так и от величины частицы и химической природы его поверхности, т. е. от характера взаимодействия полимера с наполнителем. Поэтому в качестве наполнителей, вводимых в широком интервале концентраций (от 0,1 до 50 вес. %), нами были выбраны немодифицированный и модифицированный аминогруппами аэросилы, способные к взаимодействию с ПКА, и метилполисилоксан (МПС), обладающий поверхностью, инертной в химическом отношении к макромолекулам капромана. Использовали МПС с частицами двух размеров: 20–50 мк и 1–5 мк. Для варьирования степени взаимодействия полимера с аэросилом последний вводили различными путями: при полимеризации капролактама (КЛ) (полученный таким образом ПКА назовем ПКА-1) и в ПКА, переосажденный из промышленной крошки (ПКА-2).

Для полимеризации брали навеску КЛ, соль АГ, составляющую 3% от навески КЛ, 0,5% адипиновой кислоты и соответствующее количество наполнителя. Все компоненты тщательно растирали в фарфоровой ступке, загружали в термостойкую пробирку, которую помещали в печь с терморегулятором, где смесь нагревали в токе инертного газа до температуры 270°. После этого из пробирки откачивали воздух, отпаивали и оставляли смесь полимеризоваться при 270° в течение 6 час. Полученные таким образом образцы чистого и наполненного ПКА-1 подвергали также термообработке. Для этого их помещали в пресс-форму, спрессовывали в холодном состоянии под давлением 7800 кГ/см², снимали давление и нагревали до 180°, вновь спрессовывали при этой температуре под давлением 3500 кГ/см². Сняв давление, продолжали нагревать в течение 1 часа до 270°. Затем со

скоростью 1—2 град/мин охлаждали образец до 260° и выдерживали при этой температуре 1 час. После этого охлаждали образец до комнатной температуры с той же скоростью. Дальнейшему исследованию подвергали как термообработанные, так и термонеобработанные образцы. Изучение т. пл. проводили на модернизированном фоторегистрирующем пиromетре Курнакова ФПК-55 в инертной атмосфере. В качестве эталона использовали прогретую окись алюминия. Образцы нагревали со скоростью 1,7 град/мин

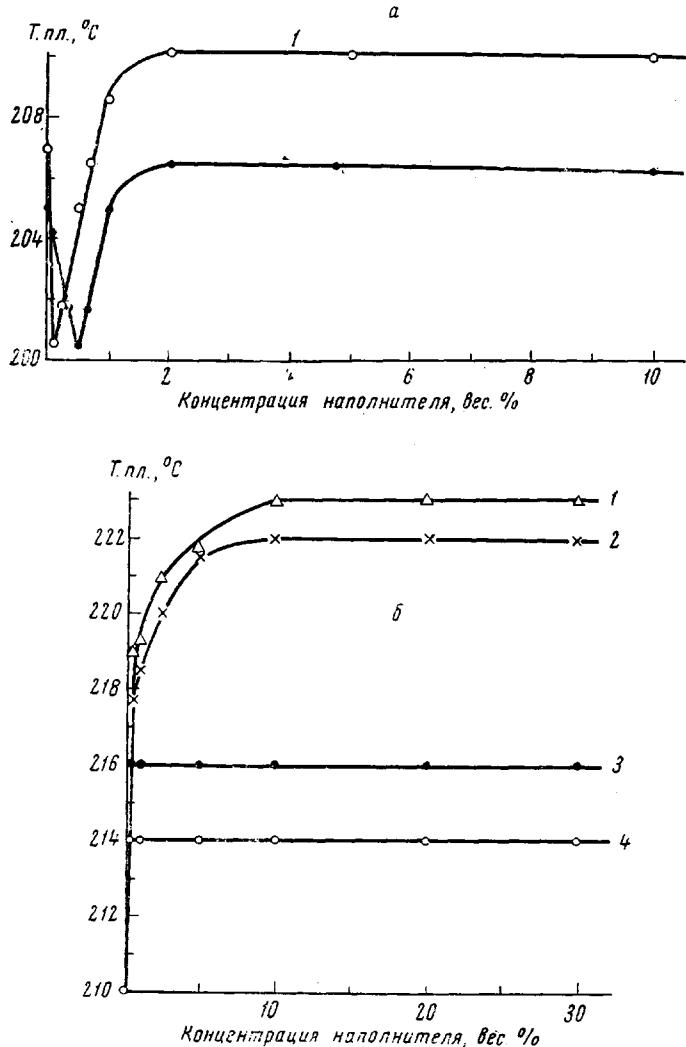


Рис. 1. Зависимость температур плавления:

а — ПКА-1 от концентрации немодифицированного аэросила: 1 — термообработанный ПКА; 2 — термонеобработанный ПКА; б — ПКА-2 от концентрации аэросила и МПС: 1 — аминированный аэросил; 2 — немодифицированный аэросил; 3 — МПС с частицами 20–50 мк; 4 — МПС с частицами 1–5 мк

до температуры ниже температуры деструкции, что позволяло снимать повторные термограммы с одного и того же образца.

Параллельно с ДТА проводили оптико-микроскопическое изучение надмолекулярной структуры блочных образцов на микроскопе МИМ-8 в обычном и поляризованном свете. Определяли морфологию и размеры сферолитов в зависимости от природы и концентрации наполнителя для термообработанных и термонеобработанных образцов. Кроме того, для наполненного и ненаполненного, термообработанного и термонеобработанного ПКА-1

были исследованы твердость и плотность методом градиентных труб. Дисперсность наполнителей оценивали электронномикроскопическим методом. При снятии повторных термограмм с одного и того же образца последний после снятия первой термограммы медленно охлаждали в нагревательном блоке со скоростью 1 град/мин.

Термообработка чистого ПКА-1 и повторное снятие термограмм с чистого ПКА-2 сопровождается повышением т. пл. и появлением на дифференциальной кривой термограммы более резкого перехода в начале плавления. При повторном снятии термограммы образцов наполненного ПКА-2 т. пл. не изменяется. Повышение т. пл. чистого ПКА-1 в результате термообработки и чистого ПКА-2 при повторном снятии термограммы, когда первичный нагрев может рассматриваться как термообработка, по-видимому, связано с перекристаллизацией, приводящей к увеличению размеров кристаллитов и, следовательно, к повышению т. пл. [1]. Неизменность т. пл. при повторном нагреве наполненного ПКА-2 может быть объяснена тем, что в данном случае наполнитель является зародышем структурообразования, облегчающим [5] и ускоряющим кристаллизацию полимера [6]. Поэтому за одно и то же время термообработки в случае наполненного ПКА, по сравнению с ненаполненным, успевает сформироваться более совершенная кристаллическая структура, которая плавится при более высокой температуре.

На рис. 1, а представлена зависимость т. пл. термообработанных и термонеобработанных образцов ПКА-1 от концентрации немодифицированного аэросила. Здесь наблюдается весьма интересное явление различного изменения т. пл. полимера при введении малых и больших количеств наполнителя. Введение малых ($< 1\%$) количеств наполнителя сопровождается понижением т. пл. термообработанных и термонеобработанных образцов ПКА-1. При дальнейшем повышении концентрации наполнителя т. пл. повышается, достигает предельного значения приблизительно при 2% аэросила и дальше не изменяется. При этом для термообработанных образцов минимум т. пл. лежит при 0,1%, а для термонеобработанных при 0,5% аэросила. Т. пл. наполненного термообработанного ПКА-1 при концентрации наполнителя $> 1\%$, лежит всегда выше т. пл. соответствующих термообработанных образцов.

На рис. 1, б представлена зависимость т. пл. ПКА-2 от концентрации немодифицированного и аминированного аэросила и МПС с частицами разных размеров. В данном случае наблюдается только повышение т. пл. при введении наполнителей, причем наиболее резкое при малых его концентрациях. Т. пл. ПКА-2, наполненного аэросилом, растут при увеличении концентрации наполнителя до 5–10%, а наполненного МПС при увеличении концентрации последнего только до 0,5%, а затем остаются неизменными. Как видно из рис. 1, б, введение аминированного аэросила сопровождается большим, чем в случае введения немодифицированного аэросила, повышением т. пл. ПКА-2. Введение МПС, инертного по отношению к ПКА, приводит к меньшему росту т. пл. полимера, чем добавки аэросила. При этом МПС с малыми частицами при одной и той же концентрации повышает т. пл. ПКА-2 в большей степени, чем МПС с крупными частицами.

Таким образом, во всех случаях наиболее значительное изменение т. пл. ПКА наблюдается при введении небольших количеств наполнителя. Оптико-микроскопические исследования зависимости размеров сферолитов ПКА от концентрации наполнителей (рис. 2) также показывают, что их величина значительно изменяется только при введении первых порций наполнителя (до 1–2%) и в дальнейшем остается неизменной. При этом у термообработанных наполненных и ненаполненных образцов размеры сферолитов больше, чем в случае нетермообработанных. Твердость при наполнении ПКА также изменяется наиболее значительно при введении малых добавок наполнителей (рис. 3), а затем практически не изменяется.

Твердость термообработанных образцов больше, чем термонеобработанных, но характер ее зависимости от концентрации наполнителя одинаков в обоих случаях.

Исследование плотности наполненного и ненаполненного ПКА показало, что плотность наполненных образцов лежит ниже аддитивной прямой.

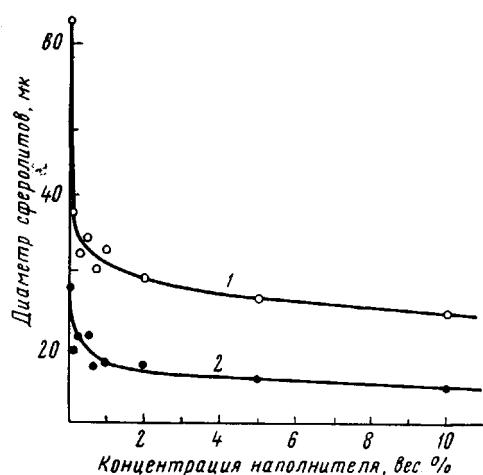


Рис. 2. Зависимость размеров сферолитов ПКА-1 от концентрации аэросила: 1 — термообработанный ПКА; 2 — термонеобработанный ПКА

При этом и в данном случае наибольшее отклонение от аддитивности наблюдается при малых содержаниях наполнителя. Таким образом, для всех изученных свойств можно говорить об эффекте малых добавок наполнителя. При этом наблюдается корреляция между характером изменения т. пл. и характером изменения размеров сферолитов, а также твердости и плотности при введении наполнителей. Значительное влияние на т. пл. и другие свойства ПКА именно малых добавок наполнителя, когда он сам еще не образует никаких структур в среде полимера, может быть в основном связано с его влиянием на процесс кристаллизации и образующиеся при этом надмолекулярные структуры полимера, характер и степень совершенства которых в большей мере определяют его свойства.

Следует отметить, что изменение размеров сферолитов при введении наполнителей, по-видимому, является уже вторичным проявлением его действия на надмолекулярное структурообразование в полимере. Происходящим при этом измельчением сферолитной структуры не всегда, как это часто делается, можно объяснить изменение всех свойств полимера, и, в частности, изменения его температуры плавления. По-видимому, в этом случае главным в действии наполнителя является уже отмеченное выше его влияние на первичное структурообразование и изменение кинетических условий кристаллизации. При этом более существенную роль должны играть не размеры сферолитов, а их внутренняя организация, связанная с размерами образуемых кристаллитов и межкристаллитных неупорядоченных областей, а также количество аморфной межсферолитной части.

Как видно из проведенного исследования, степень влияния наполнителя на т. пл. (а значит и на первичные надмолекулярные образования) ПКА зависит от силы взаимодействия поверхности наполнителя с полимером, а при одинаковой химической природе поверхности — от ее величины. Действительно, наибольшее повышение т. пл. ПКА-2 вызывает аминированный аэросил, который может взаимодействовать с макромоле-

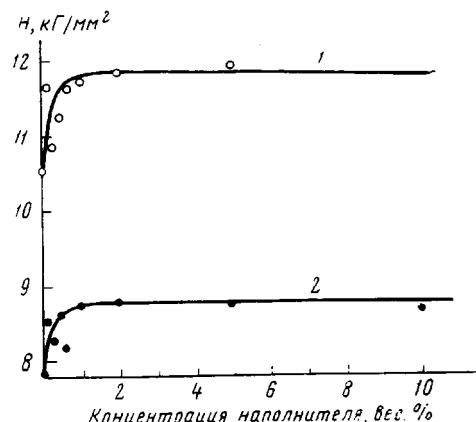


Рис. 3. Зависимость твердости ПКА-1 от концентрации аэросила: 1 — термообработанный ПКА; 2 — термонеобработанный ПКА

кулами капрона наиболее активно, и наименьшее — МПС, обладающий поверхностью, инертной по отношению к ПКА. Однако увеличение поверхности того же МПС сопровождается большим влиянием на т. пл. капрона. Значит во всех случаях наполнитель действует как зародыш структурообразования [5], способствуя упорядочению макромолекул полимера у своей поверхности и уменьшая тем самым свободную энталпию образования кристаллита из расплава. Такое частичное упорядочение полимера должно приводить к уменьшению энтропии системы, что, как следует из соотношения т. пл. = $\Delta H_{\text{пл}} / \Delta S_{\text{пл}}$, может вызывать повышение т. пл. Степень этого упорядочения макромолекул будет зависеть от сил взаимодействия их с поверхностью наполнителя и от величины самой поверхности. Поэтому немодифицированный аэросил, аминированный аэросил и МПС с частицами различной величины в разной мере повышают т. пл. ПКА. Увеличение т. пл. и кристаллизации при введении искусственных зародышей наблюдали также в работах [3, 7], в которых исследовали процессы плавления и кристаллизации в наполненном полипропилене. Наоборот, в работе [4], где наполнитель вводили в полимеризующуюся систему при одной довольно высокой концентрации, найдено уменьшение т. пл. и кристаллизации ПКА. В работе при аналогичном способе введения наполнителя ПКА-1 уменьшение т. пл. наблюдали только при очень малых содержаниях аэросила (рис. 1, а). Затем т. пл. с ростом концентрации наполнителя увеличивалась как и в случае введения наполнителей в ПКА-2 и как это было найдено в [3, 7].

Уменьшение т. пл. ПКА при введении очень малых порций аэросила в полимеризующуюся систему может быть связано с тем, что в данном случае наряду с рассмотренными выше факторами, вызывающими повышение т. пл., могут играть роль факторы, понижающие ее: возможное уменьшение молекулярного веса полимера при полимеризации в присутствии твердых добавок, способствующих обрыву цепей и формированию дефектной рыхлой структуры полимера. При дальнейшем повышении концентрации наполнителя над этими факторами начинают преобладать факторы, вызывающие повышение т. пл. Вследствие конкуренции этих противоположно действующих факторов кривая зависимости т. пл. ПКА-1 от концентрации наполнителя проходит через минимум.

Выводы

1. Методом ДТА изучено влияние немодифицированного и аминированного аэросилов, а также метилполисилоксана (МПС) разной дисперсности в широком интервале концентраций и разном способе введения на температуру плавления поликапроамида (ПКА). Изучены также морфология и размеры сферолитов, твердость и плотность наполненных и ненаполненных образцов полимера.

2. Показано, что при введении немодифицированного аэросила в полимеризующуюся систему температура плавления ПКА при малых добавках наполнителя уменьшается, а затем растет и при концентрациях выше 2% остается неизменной. Минимум температуры плавления для термообработанных образцов лежит при 0,1, а для термообработанных при 0,5% аэросила.

3. При введении наполнителя в ПКА, полученный переосаждением промышленной крошки, наблюдается только повышение его температуры плавления, наиболее резкое при малых содержаниях наполнителя. При этом повышение температуры плавления ПКА наибольшее при введении аминированного аэросила, способного к наибольшему взаимодействию с макромолекулами полимера и наименьшее при введении МПС, инертного по отношению к капрону. Наполнитель с меньшими частицами вызывает большее повышение температуры плавления ПКА.

4. Обнаружена корреляция между характером изменения температуры плавления ПКА с изменением концентрации наполнителя и характером

изменения размеров сферолитов, твердости и плотности полимера. Во всех случаях наиболее значительное изменение указанных свойств наблюдается при малых содержаниях наполнителя (до 1—2%).

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию
28 VII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. H. G. Z a c h m a n n, Forsch. Hochpol. Forsch., 3, 581, 1964.
2. M. I n o u e, J. Polymer Sci., A1, 2697, 1963.
3. H. N. B e c k, H. D. L e d b e t t e r, J. Appl. Polymer Sci., 9, 2131, 1965.
4. Ю. Ю. К е р ч а, Р. В. В о й ц е х о в с к и й, Высокомолек. соед., 8, 415, 1966.
5. В. А. К а р г и н, Т. И. С о г о л о в а, Н. Я. Р а п о п о р т, Докл. АН СССР, 163, 1194, 1965.
6. M. I n o u e, J. Polymer Sci., A1, 2013, 1963.
7. Г. Л. С л о н и м с к и й, Ю. К. Г о д о в с к и й, Высокомолек. соед., 8, 718, 1966.

STUDY OF MELTING TEMPERATURE OF FILLED POLYCAPROAMIDE BY MEANS OF DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS

V. P. Solomko, T. T. Savchenko, T. A. Zharinova

S u m m a r y

By means of DTA effect of fillers of different nature and dispersity on melting temperature, morphology and dimensions of spherulites, hardness and density of polycaproamide had been studied at 0,1—50 weight % of the filler and different ways of its introduction. With unmodified aerosil in polymerizing system the polycaproamide melting temperature is decreased at low content of the filler, then rises and approaches constant value at its concentrations higher than 2%. At introduction of the filler in the polymer reprecipitated from the industrial product the only temperature rise is observed being the most in case of aminated aerosil interacting with the polymer in the strongest way and being the least in case of inert methylpolysiloxane. The filler with smaller particles causes higher temperature rise. There is correlation between change of melting temperature of polycaproamide at different fillers concentrations and spherulites dimensions, hardness and density of the polymer. The most change of the properties are observed at low filler content (up to 1—2%).
