

5. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Т. С. Башкеева, Пласт. массы, 1961, № 5, 18.
6. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, Т. С. Башкеева, М. М. Левицкий, Пласт. массы, 1964, № 5, 23.
7. F. A. Henglein, K. Lienhard, Makromolek. Chem., 32, 218, 1959.

УДК 678.01:53:678.675

СТАБИЛИЗАЦИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛИКАПРОАМИДА АНТИОКСИДАНТАМИ

*А. В. Ермолина, И. М. Абрамова, И. И. Левантовская,
Б. М. Коварская*

В процессе переработки и эксплуатации полимерные материалы подвергаются комбинированному воздействию различных факторов: тепла, света, радиации, действию механических сил и химических реагентов. При этом осуществляются самые разнообразные физические и химические процессы, разрушающие исходный полимер и приводящие к потере его ценных физико-механических свойств. Обычно процессы старения сопровождаются как понижением молекулярного веса полимера в результате разрыва молекул или деполимеризацией, так и структурированием.

Для сохранения исходных свойств полимерных материалов в настоящее время широко используются различного рода стабилизаторы [1, 2]. Так, используемые обычно в качестве антиоксидантов фенолы и ароматические амины, имеющие подвижные атомы водорода, тормозят окисление органических веществ, обрывая кинетические цепи. Одновременно в литературе имеются указания на значительное повышение стабильности физико-механических свойств при старении полимеров в присутствии ингибиторов [3]. В связи с этим представляло интерес исследовать влияние добавок, ингибирующих процессы деструкции полимеров, на их структуру.

В настоящей работе проведено исследование влияния одного из наиболее эффективных стабилизаторов для полиамидных материалов — фенил-β-нафтиамина (неозона Д) на структуру поликапроамида.

Стабилизатор в количестве от 0,5 до 5% вводили в раствор полимера в трикрезоле.

Исследование структуры проводили электронно-микроскопическим методом на пленках, приготовленных испарением растворителя на поверхности воды. Одновременно путем прессования порошкообразного полимера готовили образцы для рентгенографических и дилатометрических исследований.

Объекты исследования, приготовленные как в отсутствии, так и в присутствии стабилизатора, на статических установках подвергали термическому воздействию на воздухе и в вакууме. Сопоставляли между собой морфологические картины надмолекулярных структур поликапроамида с картиками этого же полимера в присутствии различных количеств стабилизатора при одинаковых условиях получения образцов.

Рис. 1, а воспроизводит типичную для данных условий структуру поликароамида, формирующуюся в виде сферолитов радиальной морфологии размером около 10 мк. На рисунке отчетливо видны отдельные крупные элементы и их агрегация в фибриллы, радиально расходящиеся из центра сферолита.

Введение в полимер 0,5% неозона Д заметно изменяет тонкую структуру сферолитов. При сохранении их среднего размера (около 10 мк) наблюдается уменьшение длины и поперечного размера элементов, составляющих фибриллы (рис. 1, б).

Электронно-микроскопическим методом не удалось обнаружить добавку в виде самостоятельно существующей фазы, и это позволило сделать вывод о полной взаимной растворимости компонентов этой системы. При этой концентрации стабилизатора на электронно-микроскопических фотографиях хорошо видно, что сферолиты поликарбамида в присутствии неозона Д

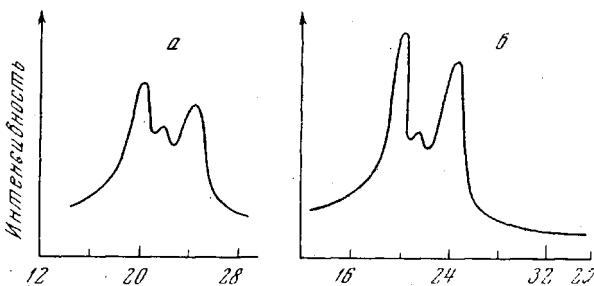


Рис. 2. Кривые распределения интенсивности рентгеновских лучей по углам рассеяния для исходного поликарбамида (a) и содержащего 0,5% неозона Д (b)

имеют более плотную внутреннюю структуру. Аналогичные результаты получены при дилатометрических и рентгенографических исследованиях. Образцы, изготовленные в присутствии 0,5% неозона Д, имели более высокие значения плотностей, которые были определены с помощью гидростатического взвешивания (таблица).

Дальнейшее увеличение содержания антиоксиданта от 2 до 5% мало отражается на значениях плотности образцов.

Рентгенографические исследования также показали, что введение даже минимального количества стабилизатора приводит к заметному увеличению кристалличности, определяемой по интенсивности рефлексов 100 и 010, полученных с помощью дифрактометра УРС-50И (рис. 2).

Увеличение количества неозона Д в дальнейшем заметно не изменило дифрактометрических данных, но выявило различия в размере и морфологии надмолекулярных образований. На рис. 3, а показана микрофотография поликарбамида с 1% неозона Д. Размер сферолитов заметно не меняется, и они также характеризуются весьма тонким внутренним строением, однако центры сферолитов становятся оптически более плотными.

Рис. 3, б—г воспроизводят структуру образцов поликарбамида, соответственно, с 2, 4 и 5% неозона Д, где хорошо видно дальнейшее изменение морфологии и размеров надмолекулярных структур. Большое количество мелких сферолитов, построенных из весьма тонких элементов и фибрill, утрачивает свою круговую симметрию вследствие тесного контакта друг с другом. Располагаясь в цепочку, сферолиты приобретают общие границы раздела и сами начинают играть роль отдельных элементов более сложных структурных форм.

При содержании антиоксиданта в количестве 4 и 5% возникают новые морфологические структуры в виде длинных лент с единственным центром анизодиаметрической формы и общими границами раздела (рис. 3, в, г). В образцах нестабилизированного поликарбамида, получаемых в идентичных условиях, подобные структуры не наблюдаются.

Поликарбамид	Значения плотностей поликарбамида с добавками неозона Д	
	Плотность, г/см ³ до термо- обработки	после термо- обработки
Исходный	1,1156	1,1216
С 0,5% неозона Д	1,1253	1,1265
С 2% неозона Д	1,1285	1,1295
С 5% неозона Д	1,1287	1,1293

Вероятно, изменение размеров, морфологии и тонкой структуры надмолекулярных образований следует отнести за счет действия добавок стабилизатора. Очевидно, уменьшение размеров сферолитов в связи с возрастанием их общего количества связано с действием неозона Д как зародышеобразователя структур.

В количестве 0,5—1% неозон Д полностью совмещается с поликарбамидом, тем самым вызывая лишь изменение тонкой структуры надмолекулярных образований.

Начиная с 2%-ного содержания стабилизатора, вероятно, происходит разделение фаз, когда наблюдается увеличение плотности центральной части сферолитов. В этом случае неозон Д, присутствуя в полиамиде как самостоятельная фаза в виде отдельных частиц, играет роль зародышей структур. Увеличение содержания стабилизатора приводит к росту числа зародышей в системе и, соответственно, к уменьшению среднего размера сферолитов, которые образуются из них. Это предположение подтвердилось при проведении опытов по воздействию тепла на поликарбамид с добавкой и без нее. Образцы прогревали как в вакууме, так и в атмосфере воздуха при 200° в течение 5,5 часа. В нестабилизованном полимере термическое воздействие приводило к росту размеров надмолекулярных структур, кристалличности и плотности как на воздухе, так и в вакууме. В этих же условиях исходная структура поликарбамида в присутствии неозона Д (содержание менее 1%) менялась мало. При концентрации стабилизатора выше 1% наблюдалась высокая стабильность в размере надмолекулярных структур, плотности и кристалличности полимера.

Таким образом, добавки антиоксидантов не только ингибируют цепные процессы окисления, но и являются стабилизаторами надмолекулярных структур. Повышение термостабильности за счет образования плотно упакованных мелкосферолитных структур на частицах ингибитора связано с замедлением диффузии кислорода в полимер.

Выходы

1. Ингибиторы окислительных процессов в полимерах могут являться зародышеобразователями структур.

2. Повышение термостабильности полимеров в присутствии добавок стабилизатора является результатом как обрыва кинетических цепей, так и образования в полимере плотной мелкосферолитной структуры.

Научно-исследовательский институт
пластических масс
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
24 X 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Сб. Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. В. Неймана, изд-во «Наука», 1964.
2. М. В. Нейман, В. Б. Миллер, ЖВХО им. Менделеева, 11, 247, 1966.
3. Б. М. Коварская, П. М. Танунина, И. И. Левантовская, Л. П. Литвак, П. А. Кирпичников, Я. А. Гурвич, Пласт. массы, 1965, № 8, 7.

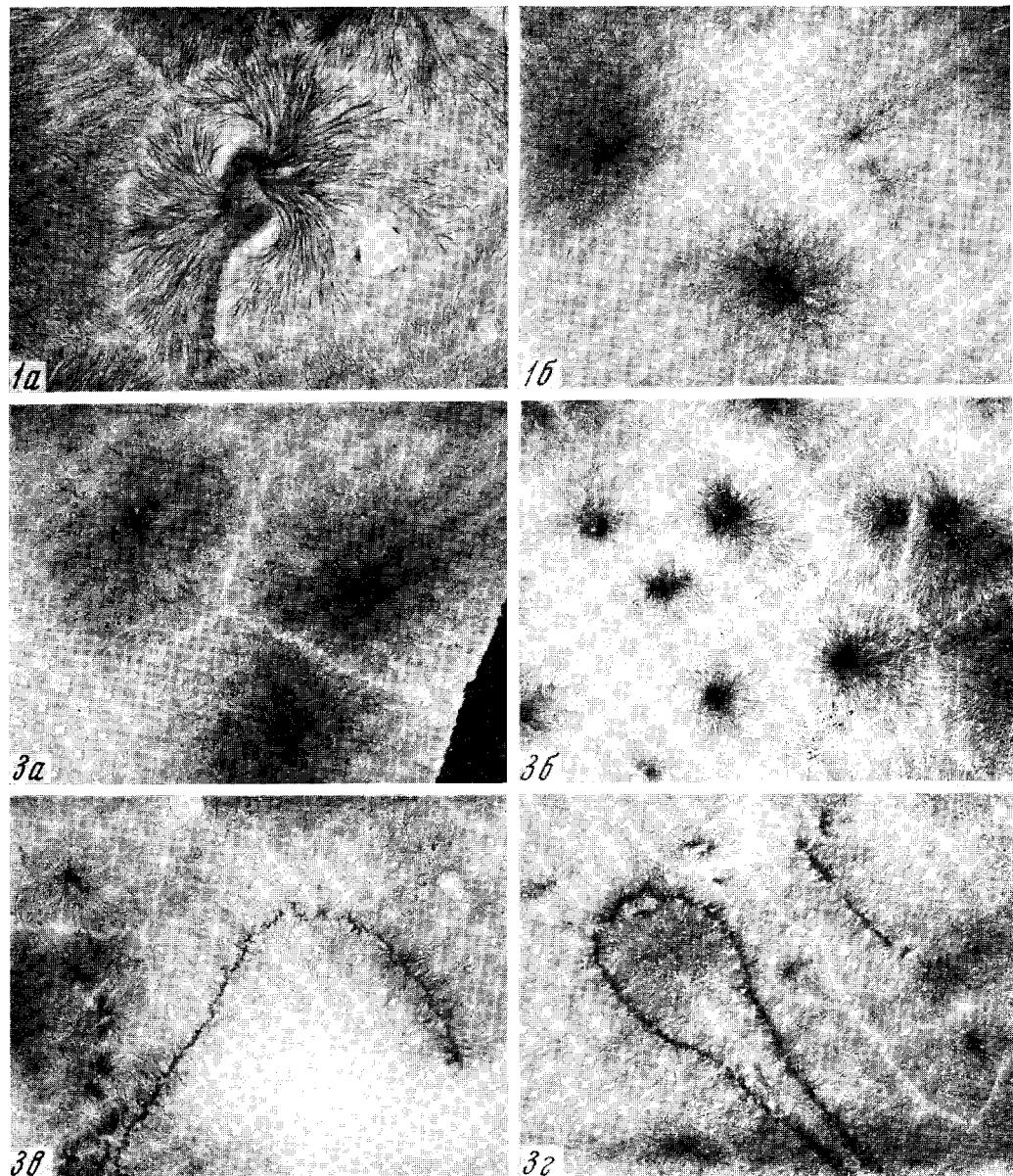


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии исходного поликарбоамида (а) и содержащего 0,5% неозона Д (б)

Рис. 3. Электронно-микроскопические фотографии поликарбоамида, содержащего 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4% (д) неозона Д