

УДК 539.21:678.675

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ
И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАПРОЛОНА
ФИЗИЧЕСКИМИ ПРИЕМАМИ

***В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова,
Н. И. Коршунова***

Известно, что детали из капролона могут быть изготовлены непосредственно полимеризацией ϵ -капролактама в форме или механической обработкой блока, полученного при полимеризации [1, 2]. Изделия из капролона имеют хорошие механические свойства, так как при таком способе их изготовления полимер ни разу не подвергается плавлению. Кроме того, капролон незаменим для изготовления крупногабаритных деталей, которые нельзя получить литьевым способом из других полиамидов. Таким образом, капролон обладает рядом преимуществ перед другими полиамидами при изготовлении деталей в машиностроении.

Однако недостатком капролона является наблюдаемое в некоторых случаях растрескивание и преждевременное разрушение деталей в процессе их эксплуатации или хранения. Это, по-видимому, в значительной степени обусловлено изменениями надмолекулярной структуры блока, легко происходящими в полимерных телах в условиях напряженного состояния и повышенных температур.

Задача настоящей работы — выяснить влияние надмолекулярной структуры на свойства капролона. Поскольку необходимо было применить такие способы преобразования структуры, которые не требовали бы усложнения метода получения изделий, нами были, в первую очередь, проведены исследования по регулированию структуры и свойств капролона изменением термического режима полимеризации и применением искусственных зародышей структурообразования.

Экспериментальная часть

Для проведения полимеризации ϵ -капролактам расплавляли при 100° и осушали барботированием сухого аргона. В осушенный расплав в токе аргона вносили инициатор реакции — металлический натрий (0,3 мол.% от веса мономера), затем расплав нагревали (в разных опытах до различной температуры: от 110 до 194°) и вносили активатор реакции — N-ацетилкапролактам (0,3 мол.%). После внесения активатора реакционный сосуд помещали в термостат (с постоянной температурой $180 \pm 2^\circ$) и выдерживали в нем 1,5 часа; затем термостат охлаждали до 25° со скоростью 2 град./мин. Температуру реакционной массы в ходе полимеризации регистрировали с интервалом 2 мин. в первые 30 мин. опыта и с интервалом 5 мин. в дальнейшем.

Из полученных в результате полимеризации блоков полимера (в виде цилиндров высотой ~ 50 мм и диаметром ~ 65 мм) механическим путем вырезали образцы для испытаний на статический изгиб, твердость и ударную вязкость в соответствии с действующими стандартами. Изгибающее напряжение при статическом изгибе определяли (на образцах размером $4 \times 6 \times 50$ мм) на универсальной машине ФМ-500 при скорости деформации 30 мм/мин и расстоянии между опорами 40 мм при величине прогиба 12 мм. Твердость капролона определяли на приборе ТШ по глубине вдавливания стального шарика диаметром 5 мм после выдержки под нагрузкой 75 кг

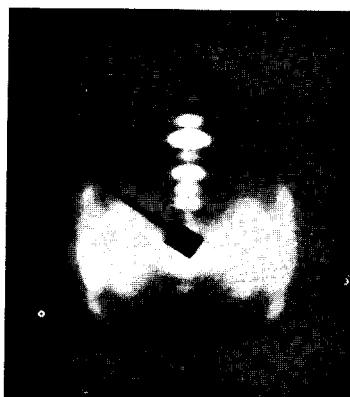


Рис. 2. Текстуррентгенограмма волокна из полииамида ПФГ (CuK_{α} -излучение, фильтрованное Ni). Расстояние образец — пленка около 50 м.м. Плоскость, проходящая через оси рентгеновского пучка и волокна, вертикальна; ось волокна наклонена к пучку приблизительно на 15°

К статье | В. А. Каргина |, Т. И. Соголовой и др., к стр. 649

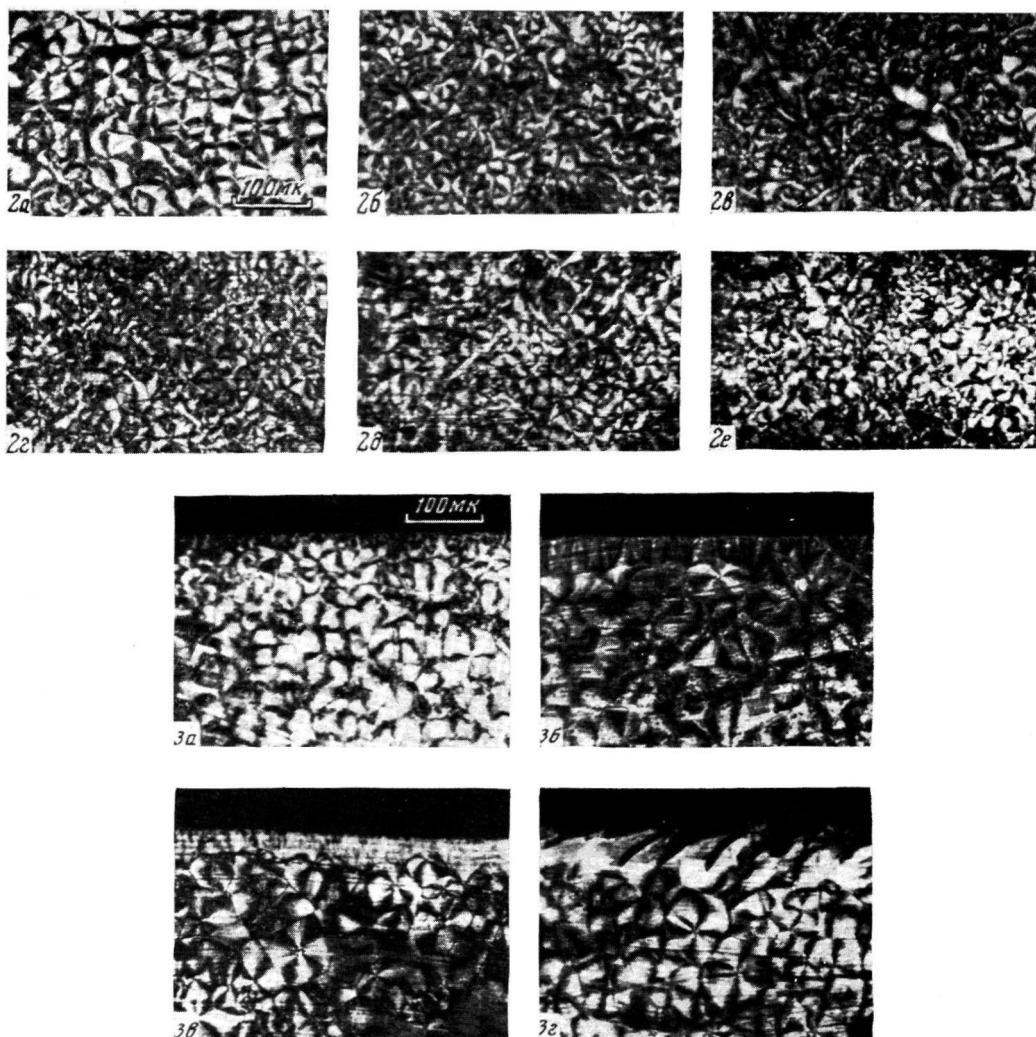


Рис. 2. Микрофотографии срезов блоков исходного капролона (а—е) и содержащего 0,5 вес.% талька (г—е). Температура начала полимеризации: а, г — 185; б, д — 137, в, е — 125°
Рис. 3. Микрофотографии срезов (изготовленных перпендикулярно поверхности) образцов капролона, полученных полимеризацией на стали (а); тefлоне (б); на подложке из алюминиевой фольги до (в) и после 150 час. истирания (г)

в течение 60 сек. Удельную ударную вязкость определяли на стандартном копре МК-0,5 с запасом энергии маятника 10 кГ/см (на образцах размером $4 \times 6 \times 55$ мм с надрезом по широкой стороне).

Для испытаний на растяжение из исходного капролона прессованием (при температуре расплава 235° , удельном давлении 50 кГ/см² и скорости охлаждения 5 град/мин) готовили пленки толщиной $60-100$ мк. Из пленок специальным штампом вырубали образцы в виде двухсторонних лопаток с шириной рабочей части $1,8$ мм и длиной 5 мм. Напряжение рекристаллизации и предел прочности при растяжении определяли на маятниковом динамометре (конструкции НИФХ им. Л. Я. Карпова) при скорости растяжения образца 30 мм/мин.

Таблица 1
Фрикционный износ образцов капролона, полученных прессованием и полимеризацией на различных подложках

Материал подложки при прессовании или полимеризации	Убыль в весе при истирании по сетке, мг/см ² ·час	
	образцы получены	
	прессованием (I)	полимеризацией (II)
Сталь	0,42	0,0523
Сталь со смазкой силиконовым маслом	0,192	0,0314
Тефлон	0,256	0,0161
Силикатное стекло	—	0,0054
Алюминиевая фольга	0,136	0,0223
Образец, полученный на алюминиевой фольге после полного истирания поверхностного модифицированного слоя (100 час. истирания)	—	0,035
Образец, выпиленный из середины блока	—	0,0333 *

* Вследствие большой неровности поверхности, полученной при механической обработке, притирочный период для этих образцов равен 25 час.

Образцы для оценки износостойкости в виде таблеток (диаметром 9 мм и высотой $4-5$ мм) готовили двумя способами — вышлифованием из блока полимера механическим путем и прессованием при температуре 235° и удельном давлении 20 кГ/см². Фрикционный износ оценивали по убыли в весе за единицу времени при истирании образца по сетке под давлением 4 кГ/см² и линейной скорости 1 м/мин [3]. В табл. 1 (I) приведены данные по истиранию образцов по сетке из нержавеющей стальной проволоки диаметром $0,25$ мм с количеством отверстий 225 на 1 см². В той же таблице (II) данные по истиранию получены по сетке из такой же проволоки, но с количеством отверстий 121 на 1 см². Во всех опытах убыль в весе за первые 5 час. истирания не учитывали.

Для оценки надмолекулярной структуры с разных участков блоков капролона готовили тонкие срезы, которые изучали при помощи поляризационного микроскопа МИН-8 и фотографировали при помощи фотонасадки с укрепленным на ней фотоаппаратом «Зенит». Приведенную вязкость $0,5\%$ -ных растворов полимера в свежеперегнанном м-крезоле определяли при 25° .

В качестве искусственных зародышей структурообразования (ИЗС) в капролон вводили различные твердые дисперсные вещества (PbO , Al_2O_3 , TiO_2 , графит, тальк, каолин, BaSO_4) с размером частиц $2-5$ мк (в каолине и тальке иногда встречались агрегаты размером до 50 мк).

Результаты и их обсуждение

Поскольку известно, что надмолекулярная структура и механические свойства кристаллизующихся полимеров существенно зависят от термического режима приготовления образцов из расплава и раствора [4], представлялось целесообразным выяснить, возможно ли преобразовать надмолекулярную структуру и свойства капролона изменением температурного режима полимеризации.

В связи с этим была поставлена серия опытов, в которых активатор реакции вводили при разных температурах (110 , 125 , 133 , 137 , 162 , 185 , 194°)*, а затем реакционную смесь помещали в термостат с температурой

* Температура, при которой вносится активатор реакции, является температурой начала полимеризации.

180°. Изменение температуры реакционной массы в ходе полимеризации в разных опытах представлено на рис. 1. Можно видеть, что термические режимы образования блоков различны в разных опытах. Это обусловлено, как показано в работах [5, 6], различием в начальной температуре полимеризации и тепловыми эффектами получавшегося кристаллизации *ε*-капролактама и капролона.

Изучение при помощи оптического микроскопа тонких срезов с блоков капролона показало, что в температурных режимах 5, 6, 7 (рис. 1) получается полимер с крупносферолитной, хорошо сформированной структурой (рис. 2, а). Мелкосферолитная, достаточно хорошо сформированная структура образуется в температурных режимах 3 и 4 (рис. 2, б). Структура, возникающая в блоке в температурных режимах 1 и 2, отличается неоднородностью и большой дефектностью (рис. 2, в). Таким образом, при проведении полимеризации при разных температурных режимах (что создает различные условия для кристаллизации капролона) получаются образцы с различной надмолекулярной структурой (рис. 2, см. вклейку к стр. 644).

При изучении механических свойств блоков капролона, изготовленных в разных температурных условиях, было найдено (табл. 2), что образцы, полученные на режимах 1 и 2, имеют высокую удельную ударную вязкость, низкие значения твердости и сопротивления статическому изгибу, что свидетельствует об их эластичности. В режимах 3 и 4 образуется полимер с более низкой удельной ударной вязкостью и более высокими значениями твердости и изгибающего напряжения при статическом изгибе. Такой комплекс свойств оптимален при использовании капролона в машиностроении. При переходе к режимам 5—7 возрастает устойчивость образцов к истиранию (табл. 2), другие свойства по сравнению с режимами 3 и 4 изменяются незначительно.

Можно предположить, что наблюдаемое различие в механических свойствах обусловлено разными молекулярными весами образцов. Из литературы известно, что механические свойства капролона не зависят от изменения молекулярного веса в интервале от 20 000 до 150 000 [7, 8]. Нами были измерены приведенные вязкости 0,5%-ных растворов капролона в *m*-крезоле*. На основании сравнения полученных нами значений вязкости (табл. 2) с литературными данными мы пришли к выводу, что различие в молекулярных весах наших образцов не могут являться причиной различия их механических свойств.

Сравнение результатов механических испытаний с данными структурных исследований позволяет сделать вывод, что различие в механических свойствах капролона, полученного в разных температурных режимах, в значительной степени определяется изменением его надмолекулярной структуры.

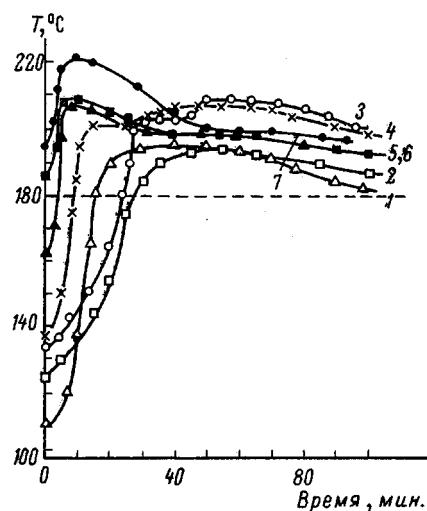


Рис. 1. Изменение температуры реакционной массы во времени в зависимости от начальной температуры полимеризации.

1 — 110; 2 — 125; 3 — 133; 4 — 137; 5 — 162; 6 — 185; 7 — 194°. Пунктирной линией обозначена температура терmostата

* Молекулярный вес капролона не определен из-за аномального увеличения приведенной вязкости при больших разбавлениях раствора, что часто наблюдается для полимеров с сильным межмолекулярным взаимодействием [9].

Известно [10, 11], что эффективным методом преобразования надмолекулярной структуры и свойств кристаллизующихся полимеров является введение в их расплав искусственных зародышей структурообразования, которые способствуют стабильности возникших структур к различным воздействиям. Поэтому мы считали необходимым рассмотреть возможность регулирования структуры и свойств капролона введением искусственных зародышей структурообразования непосредственно в процессе полимеризации.

В предварительных опытах в расплав капролона вводили различные твердые дисперсные вещества для выяснения их зародышеобразующего действия. Выбранные на основании этих опытов вещества, являющиеся зародышами структурообразования в капролоне, в дальнейшем вводили в расплав мономера перед началом полимеризации. Дисперсные частицы равномерно распределялись в реакционной массе благодаря перемешиванию пузырьками инертного газа, а в дальнейшем это равномерное распределение сохранялось из-за нарастания вязкости системы при полимеризации.

При введении талька, TiO_2 и $BaSO_4$ в процессе полимеризации было обнаружено, что в присутствии частиц ИЗС сохраняются те же температурные режимы образования блока. Приведенные вязкости растворов образцов капролона, полученных в присутствии ИЗС, практически не отличались от приведенной вязкости раствора исходного полимера, полученного в тех же температурных условиях (табл. 3). Из полученных данных следует, что частицы ИЗС не оказывают заметного влияния на процесс полимеризации.

Изучение структуры образцов показало, что в тех температурных условиях, в которых в исходном образце возникает крупная сферолитная структура, при введении ИЗС наблюдается наиболее заметное уменьшение размеров сферолитов (рис. 2, *a* и *г*). Следует отметить, что введение ИЗС дает возможность получать образцы с равномерной во всем объеме мелко-сферолитной структурой, не зависящей от термических условий получения (рис. 2, *г* — *е*).

В дальнейшем различные ИЗС (табл. 3) были введены в капролон в одном температурном режиме полимеризации. При изучении механических свойств таких образцов обнаружено, что каждый ИЗС по-разному влияет на свойства полимера аналогично малым добавкам в металлах. Al_2O_3 , тальк и каолин в 2—3 раза увеличивают стойкость к фрикционному износу. Тальк, графит и каолин увеличивают предел прочности и напряжение начального сдвига при растяжении капролона. При введении PbO и Al_2O_3 получен полимер с повышенной ударной вязкостью.

Таким образом можно видеть, что механические свойства образцов капролона с введенными ИЗС различны. Поскольку оптические исследования таких образцов показали, что размер сферолитов в них практически одинаков (рис. 2, *б*, *ð*), можно предположить, что различие в механических свойствах связано с разной упаковкой элементов структуры, не разрешимых в оптическом микроскопе.

Проведенные опыты показали, что введение ИЗС в процессе полимеризации является методом преобразования механических свойств капролона, что дает возможность получать материалы с желаемыми механическими характеристиками.

Сравнительно недавно было показано, что при использовании ИЗС не в дисперсном виде, а в виде зародышеобразующей подложки при формировании образцов из расплава в поверхностном слое возникают структуры, резко повышающие износостойкость образцов [12]. Мы считали целесообразным применить аналогичный прием при получении изделий из капролона в условиях полимеризации.

В предварительной серии опытов образцы капролона прессовали на подложках из различных веществ и затем при помощи оптического микро-

скопа изучали срезы, полученные перпендикулярно поверхности образцов. Найдено, что при прессовании на подложках из тефлона, силикатного стекла, алюминиевой фольги на поверхности образцов возникает характерный слой полимера с модифицированной структурой. При прессовании образцов в стальной форме слой полимера с модифицированной структурой не образуется, т. е. стальная поверхность не обладает зародышеобразующим действием. При изучении тренияционных свойств обнаружено, что образцы

Таблица 2

Физико-механические свойства капролона, полученного полимеризацией при различных температурных режимах

Температурный режим образования блока капролона (см. рис. 1)	Напряжение при статическом изгибе, кГ/см ²	Твердость по Бринелю, кГ/мм ²	Удельная ударная вязкость, кГсм/см ²	Убыль в весе при истирании по сетке, мг/см ² час	Приведенная вязкость 0,5%-ных растворов в м-крезоле, η_{ud}/c
1	789	15,36	41,8	0,127	2,56
2	788	15,5	30,0	—	2,22
3	1217	35,4	10,45	—	4,66
4	1159	35,1	11,4	0,128	4,28
5	1142	34,0	10,6	—	4,34
6	954	23,3	8,45	0,09	3,0
7	1102	29,2	11,65	—	2,24

Таблица 3

Физико-механические свойства капролона исходного и содержащего частицы искусственных зародышей структурообразования
(Все образцы получены при температуре начала полимеризации 137°)

Искусственные зародыши структурообразования (уменьшено 0,5 вес. %)	Напряжение рекристаллизации при растяжении, кГ/см ²	Предел прочности при растяжении, кГ/см ²	Напряжение при статическом изгибе, кГ/см ²	Твердость по Бринелю, кГ/мм ²	Удельная ударная вязкость, кГсм/см ²	Убыль в весе при истирании по сетке, мг/см ² час	Приведенная вязкость 0,5%-ных растворов в м-крезоле, η_{ud}/c
—	654	746	1159	35,1	11,4	0,128	4,28
PbO	600	653	1040	35,4	14,7	0,082	3,92
Al ₂ O ₃	715	720	985	29,1	15,45	0,044	4,014
TiO ₂	767	850	1098	31,0	12,9	0,078	3,94
Графит	693	804	1178	35,4	10,6	0,110	4,4
Тальк	742	777	1173	33,8	11,3	0,066	4,34
Каолин	720	734	—	—	—	0,064	3,84

капролона, полученные на зародышеобразующих поверхностях, имеют значительно большую стойкость к истиранию (табл. 1), чем образцы, прессованные в стальной форме.

В дальнейших опытах подложки из тех же веществ использовали при получении образцов в условиях полимеризации. В этом случае на зародышеобразующих подложках (из тефлона, алюминиевой фольги, силикатного стекла) получены образцы капролона с модифицированным поверхностным слоем (рис. 3, б, в), обладающие большей стойкостью к истиранию, чем образцы, не имеющие модифицированного поверхностного слоя (рис. 3, а).

Поскольку известно, что в качестве ИЗС для полимеров могут быть использованы не только твердые тела, но и капли жидкости, мы попытались применить в качестве зародышеобразующей подложки поверхность, покрытую тонким слоем инертной жидкости. Для этого нами было использовано силиконовое масло, которое не растворяется в капролоне и не пла-

стифицирует его. Обнаружено, что при полимеризации на стальной подложке, смазанной силиконовым маслом, также образуется поверхностный слой с модифицированной структурой. При исследовании трения свойств таких образцов оказалось, что их износостойкость значительно выше, чем износостойкость образцов, полученных в стальной форме без смазки (табл. 1). Следовательно, поверхность, инициирующая кристаллизацию с образованием устойчивого к истиранию модифицированного поверхностного слоя, может быть как твердой, так и жидкой. Такой способ модификации поверхности не только улучшает свойства поверхностного слоя, но и способствует лучшему отделению изделия от формы.

Для выяснения длительности действия модифицированного слоя образцы капролона, полученные полимеризацией на алюминиевой фольге (рис. 3, в), подвергали износу по сетке в течение 150 час. Обнаружено, что через 85—95 час. трения износ возрастает и делается равным износу образцов, выпиленных из середины блока (не имеющих модифицированного поверхностного слоя) (табл. 1). Оптические исследования показали, что это связано с тем, что через 95 час. трения модифицированный поверхностный слой изнашивается (рис. 3, в, г и 4).

Рис. 4. Зависимость изнашивания модифицированных с поверхности образцов капролона, полученных полимеризацией на подложке из алюминиевой фольги, от длительности трения:

1 — образец выпилен с поверхности (рис. 3, в, г)
и 2 — из середины блока

трения износ возрастает и делается равным износу образцов, выпиленных из середины блока (не имеющих модифицированного поверхностного слоя) (табл. 1). Оптические исследования показали, что это связано с тем, что через 95 час. трения модифицированный поверхностный слой изнашивается (рис. 3, в, г и 4).

Из изложенного следует, что использование зародышеобразующих подложек в условиях полимеризации, варьирование термических условий проведения полимеризации и введение в процессе синтеза ИЗС являются эффективными способами преобразования надмолекулярной структуры и свойств капролона.

Выводы

1. Обнаружено, что физические приемы модификации полимеров могут быть успешно применены для преобразования надмолекулярной структуры и механических свойств капролона на стадии его полимеризации.

2. Изменяя температуру начала полимеризации ϵ -капролактама можно регулировать термический режим образования блока капролона, что существенно влияет на его надмолекулярную структуру и механические свойства.

3. Введение на стадии полимеризации малых количеств дисперсных веществ, являющихся зародышами структурообразования в капролоне, приводит к изменению его надмолекулярной структуры и позволяет в зависимости от природы вводимых частиц получать материал с необходимыми механическими характеристиками.

4. Предложен новый прием регулирования надмолекулярной структуры поверхностного слоя образцов капролона использованием в процессе полимеризации зародышеобразующих подложек, которыми могут быть вещества, находящиеся как в твердом, так и в жидким состояниях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Антропова, К. Н. Власова, Г. И. Павлова, А. В. Самохвалов, А. В. Шарова, Пласт. массы, 1961, № 7, 17.
2. О. Вихтерле, И. Шебенда, И. Краличек, Химия и технология полимеров, 1961, № 7, 39.
3. В. А. Карагин, Т. И. Соголова, В. М. Рубштейн, Высокомолек. соед., 8, 645, 1966.
4. В. А. Каагин, Т. И. Соголова, Л. И. Надарейшили, Высокомолек. соед., 6, 145, 1272, 1964.
5. I. Sebenda, Z. Pelzbauer, I. Tomka, Collect. czechoslov. chem. Communic, 28, 310, 1963.
6. Witter Paul, Gergens Heinz, Makromolek. Chem., 89, 27, 1965.
7. В. В. Коршак, А. М. Коган, В. А. Сергеев, Р. Б. Шлейфман, Л. Б. Гуревич, Г. Д. Авидюн, Сб. Гетероценные высокомолекулярные соединения, изд-во «Наука», 1964, стр. 24.
8. I. Janáček, I. Tomka, I. Sebenda, Collect. czechoslov. chem. Communic, 30, 692, 1965.
9. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.
10. В. А. Каагин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Докл. АН СССР, 156, 1156, 1964.
11. В. А. Каагин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапопорт-Молодцова. Докл. АН СССР, 156, 1406, 1964.
12. В. А. Каагин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Докл. АН СССР, 180, 901, 1968.

MODIFICATION OF SUPERMOLECULAR STRUCTURE AND MECHANICAL BEHAVIOR OF POLYCAPROAMIDE WITH PHYSICAL METHODS

**V. A. Kargin, T. I. Sogolova, T. K. Shaposhnikova,
N. I. Korshunova**

Summary

Using physical methods of modification (variation of temperature regime of preparation, introduction of artificial nuclei as a disperse phase or as a nucleating surface) one can successfully regulate supermolecular structure and mechanical behavior of polycaproamide on the stage of polymerization.
