

УДК 541.64 : 620.183 : 547.29

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАЦИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА
ПОЛИ- ϵ -КАПРОАМИДА, ПОЛУЧАЕМОГО АНИОННОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ϵ -КАПРОЛАКТАМА.

*Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Р. Б. Шлейфман,
Т. М. Бабчиницер, В. И. Зайцев, В. В. Курашев*

Как известно [1, 2], поли- ϵ -капроамид, получаемый анионной скоростной полимеризацией ϵ -капролактама, обладает высокими прочностными свойствами, значительно превышающими свойства поли- ϵ -капроамида, синтезированного гидролитической полимеризацией.

Ранее нами было показано [3—5], что одним из способов дальнейшего повышения механической прочности поли- ϵ -капроамида, главным образом его ударной вязкости, является использование полифункциональных активаторов процесса. Однако все типы поли- ϵ -капроамида, получаемого анионной полимеризацией, обладают общим недостатком: у них наблюдается значительный разброс по образцу величины ударной вязкости, которая является одной из весьма важных механических характеристик поли- ϵ -капроамида как конструкционного материала; разброс показателей по другим механическим свойствам находится в пределах допустимого.

Разброс механических свойств в данном случае имеет особо важное значение, потому что метод анионной полимеризации позволяет непосредственно в процессе синтеза получать поли- ϵ -капроамид в виде готовых изделий, не нуждающихся в дальнейшей переработке (прессованием, литьем под давлением и т. п.) и имеющих таким образом уже окончательно сформированную кристаллическую структуру, а, соответственно, и физико-механические свойства.

Относительно большой разброс ударной прочности поли- ϵ -капроамида, получаемого анионной полимеризацией по образцу, является, очевидно, результатом неоднородности структуры и внутренних напряжений, возникающих в полимере при его синтезе вследствие сложности характера анионной полимеризации, где процессы роста макромолекул и их упорядочения (кристаллизации) частично накладываются друг на друга.

Уменьшение разброса механических свойств поли- ϵ -капроамида может быть достигнуто различными путями: оптимизацией температурного режима синтеза [6], введением искусственных зародышебразователей [7], пластификацией и т. п. Данная работа посвящена исследованию влияния пластификации на структуру и механические свойства поли- ϵ -капроамида, образующегося в процессе анионной полимеризации.

В качестве пластификатора использовали N-метилкапролактам (МК), температура кипения которого (240°) выше температуры реакции и температуры плавления полимера, а химическое строение сходно со строением мономера — ϵ -капролактама и активатора — N-метакрилоилкапролактама. МК вводили в реакционную смесь одновременно с активатором, и процессы полимеризации, а затем и кристаллизации образующегося полимера, проходили в его присутствии. Следует отметить, что этот процесс существенно отличается от обычных методов пластификации, когда пластификатор вводят в уже готовый полимер. Были получены образцы, содержащие от 1 до 10 вес. %

Физико-механические свойства поли- ϵ -капроамида, полученного в присутствии различных количеств пластификатора МК

МК, вес. %	Количество водораство- римых ве- ществ, вес. %	Степень кристал- личности, %		Предел прочности, kG/cm^2		Относи- тельное удлинение, %	Твердость по Бринеллю, $\text{kG}/\text{мм}^2$
		по плот- ности	по спект- рам	статиче- ский изгиб	разрыв		
—	5,1	56	57	1300	545	520	20,0
1	4,8	51	54	1180	555	470	18,8
3	9,4	53	60	960	550	400	16,0
5	11,3	52	54	780	480	350	12,6
7	12,0	54	62	600	420	250	10,5
10	—	—	48	—	50	40	—

МК. Внешний вид образцов, содержащих 1, 3, 5 и 7 вес.% пластификатора, не отличался от образцов непластифицированного поли- ϵ -капроамида, в то время как полимер, содержащий 10 вес.% МК, уже имел внутренние дефекты и трещины, а его поверхность вследствие ограниченной совместимости полимера с пластификатором была маслянистой от выступившего на ней избытка последнего.

Из данных таблицы видно, что степень кристалличности всех пластифицированных образцов практически одинакова. С увеличением содержания пластификатора в полимерах наблюдается возрастание количества водорастворимых веществ. Одновременно наблюдается заметное уменьшение показателей прочности при статическом изгибе и твердости, что свидетельствует о повышении эластичности полимеров. Величины разрывной прочности и относительного удлинения начинают понижаться при содержании в полимере более 5 вес.% пластификатора. Интересно отметить, что при испытании на ударную вязкость все образцы, содержащие 3, 5 и 7 вес.% пластификатора, не разрушаются вообще, в то время как из десяти непластифицированных образцов в среднем три-четыре образца подвергаются разрушению, причем значения ударной вязкости для них могут колебаться от 500 до 1000 $\text{kG} \cdot \text{см}/\text{cm}^2$.

Образцы, содержащие 10 вес.% пластификатора, имеют очень низкие механические характеристики (например предел прочности при разрыве — 50 kG/cm^2).

Наряду с изучением влияния пластификации на механические свойства поли- ϵ -капроамида интересно было проследить ее влияние и на структуру последнего. Исследование надмолекулярной структуры образцов поли- ϵ -капроамида с различным содержанием пластификатора производили методами оптической и электронной микроскопии (рис. 1 и 2). При сравнении оптических микрофотографий отчетливо видно значительное изменение характера надмолекулярных образований в образцах, полученных в присутствии различных количеств пластификатора. Это изменение первоначально выражается в постепенном уменьшении размеров структурных элементов в образцах, содержащих до 3 вес.% МК (рис. 1, *a* — *e*), а затем в их последовательном укрупнении в образцах, содержащих 5, 7 и 10 вес.% пластификатора (рис. 1, *g* — *e*). Так, в структуре непластифицированного поли- ϵ -капроамида (рис. 1, *a*) наблюдаются сферолиты радиально-симметричного фибрillярного строения размером 30—40 μm . В образце, содержащем 1 вес.% пластификатора (рис. 1, *b*), размеры сферолитов уже несколько меньше (20—30 μm), а в полимерном блоке, полученном в присутствии 3 вес.% пластификатора (рис. 1, *c*), формируется еще более мелкозернистая структура с размером сферолитов до 10—15 μm . Дальнейшее увеличение содержания в полимере МК вновь приводит к укрупнению структурных элементов, которые в образце с

5 вес.% пластификатора представляют собой сферолиты диаметром 15—20 мк (рис. 1, г), в образце с 7 вес.% пластификатора — сферолиты диаметром 25—30 мк (рис. 1, д), а в случае 10 вес.% пластификатора (рис. 1, е) — очень крупные, хорошо сформированные сферолиты диаметром около 100 мк, что в три раза превышает размеры сферолитов в непластифицированном поли-ε-капроамиде. Сферолиты имеют очень четкие границы раздела, по которым, как видно из микрофотографии, располагается избыток пластификатора.

Более детальная информация о структуре пластифицированных образцов поли-ε-капроамида была получена нами с помощью электронно-микроскопических исследований. Так, в структуре образца, содержащего 1 вес.% пластификатора (рис. 2, а), были найдены очень мелкие структурные образования (размером 1—3 мк), расположенные вокруг капелек МК. В структуре образца, полученного в присутствии 3 вес.% пластификатора (рис. 2, б), наряду со сферолитами диаметром 10—15 мк наблюдались и структурные элементы фибрillлярного характера. В дальнейшем размеры структурных образований вновь увеличивались, и на их границах появлялись крупные агрегаты, состоящие из капелек МК (рис. 2, в).

При рассмотрении причин подобного изменения характера и размеров надмолекулярных структур следует учесть, что МК присутствует в реакционной смеси с самого начала процесса и, очевидно, может оказывать непосредственное влияние на процесс кристаллизации образующихся и распластичных макромолекул, играя в нем роль зародышеобразователя (рис. 2, а) и приводя к уменьшению размеров сферолитов. Способность к зародышеобразованию для ряда жидких и газообразных веществ была ранее отмечена Каргиным и Соголовой [8]. С увеличением концентрации МК в реакционной смеси его частицы начинают сливаться, образуя крупные агрегаты (рис. 2, в). При этом, очевидно, может происходить уменьшение общего числа центров кристаллизации и, как следствие, увеличение размеров сферолитных образований. Росту сферолитов может также способствовать уменьшение вязкости системы, вызванное присутствием в ней больших агрегатов пластификатора.

Таким образом, введение небольших количеств пластификатора МК в процессе анионной полимеризации ε-капролактама оказывает заметное влияние на надмолекулярную структуру и, соответственно, на свойства образующегося поли-ε-капроамида, приводя к некоторому повышению эластичности и значительному уменьшению разброса его механических свойств. Введение 10 вес.% и выше пластификатора, напротив, приводит к резкому падению механической прочности.

Экспериментальная часть

Синтез поли-ε-капроамида проводили по обычной методике [6]. К расплаву ε-капролактама (1200 г) в инертной атмосфере при 95° добавляли 0,86 г (0,35 мол.%) металлического натрия. Затем температуру поднимали до 140° и вводили необходимое количество пластификатора. Реакционную смесь перемешивали в течение 2—3 мин. и при 140° вводили 6,73 г (0,35 мол.%) N-метакрилопролактама. Реакционную смесь вновь перемешивали 1,5—2 мин. и быстро переливали в форму, предварительно нагретую до 180°. Продукт выдерживали при этой температуре 1,5 часа и затем охлаждали со скоростью 1,5—2,0 град./мин.

Степень кристалличности поли-ε-капроамида определяли двумя методами: по плотности [6] и по данным ИК-спектроскопии [9].

Исследование структуры поли-ε-капроамида проходили методом оптической и электронной микроскопии. Оптические микрофотографии структуры поли-ε-капроамида были получены на срезах полимерных блоков толщиной 40 мк. Исследования проводили с помощью микроскопа МБИ-6 в проходящем поляризованном свете. Электронно-микроскопические исследования поли-ε-капроамида проводили методом угольно-платиновых реплик со сколов полимерных блоков. Использовали электронный микроскоп УЭМВ-400. Исследования физико-механических свойств полимеров проводили согласно действующим стандартам на методы испытания пластических масс.

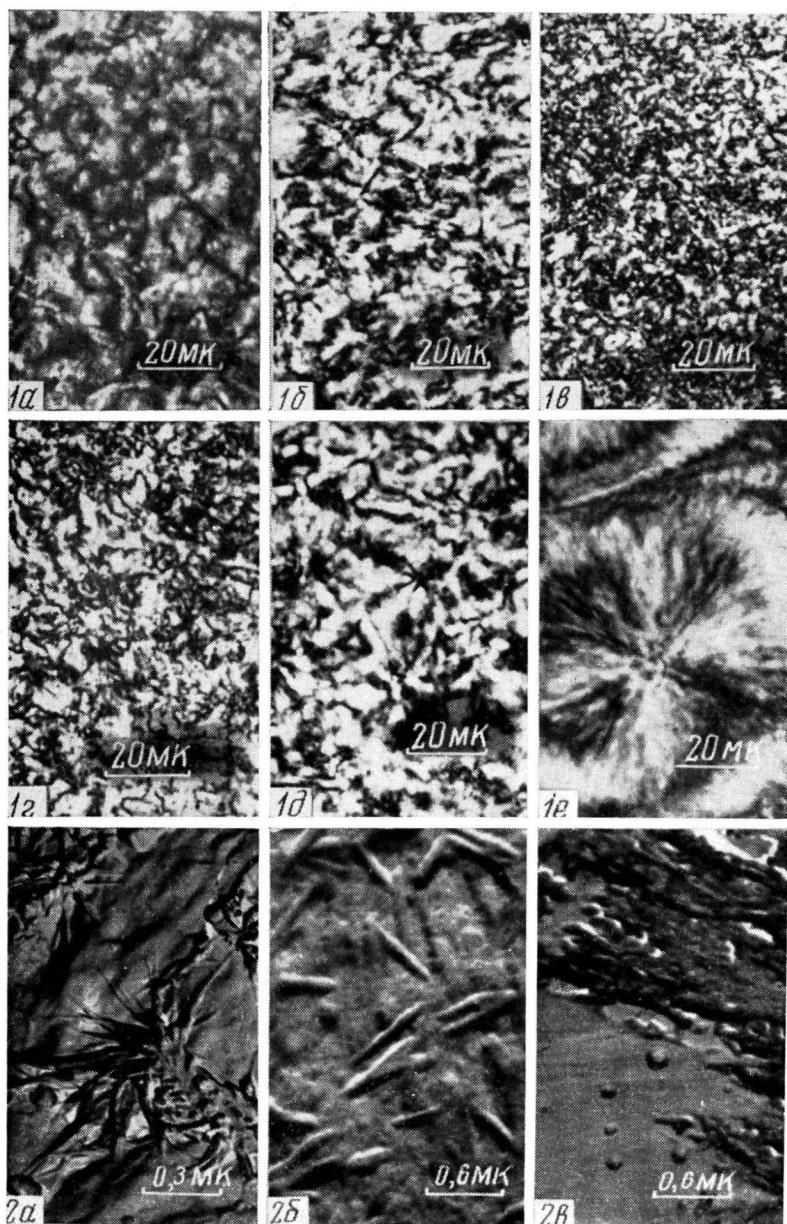


Рис. 1. Оптические микрофотографии структуры образцов поли- ε -капропамида с различным содержанием пластификатора (МК)

α — непластифицированный поли- ε -капропамид; δ — содержание пластификатора — 1; ϵ — 3; θ — 5; e — 7; $\text{вес.}\%$ — 10 вес.%

Рис. 2. Электронные микрофотографии образцов поли- ε -капропамида с различным содержанием пластификатора (МК)

Содержание пластификатора: a — 1, δ — 3, ϵ — 7 вес.%

Выводы

1. Исследовано влияние пластификации на механические свойства и структуру поли- ϵ -капроамида, получаемого анионной полимеризацией ϵ -капролактама в присутствии пластификатора.
2. Установлена зависимость изменения характера и размеров надмолекулярных образований в поли- ϵ -капроамиде от содержания в нем пластификатора — N-метилкапролактама (МК).
3. Показано, что введение небольших количеств МК (до 7 вес. %) приводит к повышению эластичности поли- ϵ -капроамида и уменьшению разброса его механических свойств по образцу.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
29 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, А. М. Коган, В. А. Сергеев, Р. Б. Шлейфман, Л. Б. Гуревич, Машиностроитель, 1961, № 10, 31.
2. Н. И. Антропова, К. Н. Власова, Г. И. Павлова, А. В. Самохвалов, А. В. Шарова, Пласт. массы, 1961, № 7, 17.
3. В. В. Коршак, А. М. Коган, В. А. Сергеев, Р. Б. Шлейфман, Л. Б. Гуревич, Г. Б. Аидион, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, изд-во «Наука», 1964, стр. 24.
4. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашов, Р. Б. Шлейфман, Л. Б. Данилевская, Высокомолек. соед., 8, 519, 1966.
5. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. И. Зайцев, В. В. Курашов, Т. М. Бабчинцер, Высокомолек. соед., А12, 416, 1970.
6. Т. М. Фрунзе, Р. Б. Шлейфман, Т. М. Бабчинцер, В. В. Курашов, В. И. Зайцев, Высокомолек. соед., А13, 1103, 1971.
7. В. В. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Н. И. Коршунова, Высокомолек. соед., А12, 649, 1970.
8. В. В. Каргин, Т. И. Соголова, Н. И. Курбанова, Высокомолек. соед., 8, 2104, 1966.
9. И. И. Новак, Высокомолек. соед., 5, 1645, 1963.

EFFECT OF PLASTICIZATION ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLY- ϵ -CAPROAMIDE OBTAINED BY ANIONIC POLYMERIZATION OF ϵ -CAPROLACTAM

*T. M. Frunze, V. V. Korshak, R. B. Shleifman,
T. M. Babchinitser, V. I. Zaitsev, V. V. Kurashov*

Summary

The effect of plasticization on the structure and properties of poly- ϵ -caproamide obtained by anionic polymerization of ϵ -caprolactam in the presence of an activator N-methacryloylcyclolactam was studied. N-methylcaprolactam was used as plasticizer. It was introduced into the reaction mixture in the amounts of 1, 3, 5, 7 and 10% by weight of ϵ -caprolactam. The dependence of the change in the nature and size of the supermolecular structures in poly- ϵ -caproamide on the plasticizer content was established. Introduction of small amounts of N-methylcaprolactam (up to 7 wt%) increases somewhat the elasticity of poly- ϵ -caproamide sample and decreases its mechanical nonuniformity.
