

УДК 541.64:620.183:547.295.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ
ПОЛИ- ϵ -КАПРОАМИДА, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПРИ АНИОННОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ϵ -КАПРОЛАКТАМА В ПРИСУТСТВИИ
ИСКУССТВЕННЫХ ЗАРОДЫШЕЙ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ**

**Т. М. Фрунзе, Р. Б. Шлейфман, Л. В. Жирова,
В. В. Курасев, В. И. Зайцев**

Поли- ϵ -капронамид (ПКА), получаемый анионной полимеризацией ϵ -капролактама, является перспективным конструкционным материалом. Этому способствуют как возможность получения изделий из него непосредственно в процессе полимеризации, так и высокие прочностные свойства полимера. В частности, ударная вязкость ряда марок ПКА (капролит «Р», капролит «РМ»), полученных с использованием полифункциональных активаторов [1, 2], достигает 600 кГ·см/см² и выше *.

Однако, как уже отмечалось нами ранее [3], специфические особенности анионной полимеризации, приводящие к образованию ПКА с несколько неоднородной надмолекулярной структурой и внутренними напряжениями, в ряде случаев обусловливают значительный разброс показателей ударной вязкости по образцу. Так, ударная вязкость образцов, вырезанных из одного блока ПКА, синтезированного в присутствии монофункционального активатора, может колебаться от 50 до 200 кГ·см/см², а в присутствии полифункциональных активаторов — от 200 до 600 кГ·см/см², причем разброс показателей может достигать 40—50% (по количеству образцов).

В предыдущих работах нами было исследовано влияние температурного режима синтеза [3, 4] и пластификации ПКА [5] на его надмолекулярную структуру и механические свойства.

Данная работа имела целью изучение структуры и свойств ПКА в зависимости от применения искусственных зародышей структурообразования (ИЗС), которые, как известно [6, 7], позволяют регулировать структуру полимеров. Влияние 0,5 вес.% ряда ИЗС на примере ПКА, полученного в присутствии монофункционального активатора, было описано в работе [8]. Нами было исследовано влияние различных количеств ИЗС на структуру и механические свойства ПКА, синтезированных в присутствии как моно-, так и полифункциональных активаторов, и имеющих вследствие этого различное молекулярное строение [1, 2].

В качестве монофункционального активатора использовали N-ацетилкапролактам (АКЛ), в качестве полифункциональных активаторов — N-метакрилоилкапролактам (МАКЛ) и N,N',N''-тримезиноил-тер-капролактам (ТКЛ). В качестве ИЗС были исследованы сажа ПМ-70, белая сажа «У-333» и Al₂O₃, которые вводили в реакционную смесь в количестве от 0,05 до 0,5 вес.%. Размер частиц ИЗС составлял ~10 мк, в случае белой сажи встречались агрегаты частиц размером до 50 мк и более. ИЗС вво-

* При испытании на копре МК-10 ударная вязкость ПКА не всегда может быть определена, поскольку часть образцов не разрушается при максимальной энергии удара 10 кГ·м.

Физико-механические свойства ПКА, содержащего искусственные зародыши структурообразования

Активатор	ИЗС	Количе- ство ИЗС, вес. %	Водорас- творимые вещества, вес. %	Степень кристал- личности, %	Прелеп прочности (кГ/см ²) при			Водо- погло- щение, %
					стаци- ческом изгибе	сжа- тии	растя- жении	
АКЛ	Сажа «ПМ-70»	—	5,1	62	1380	1000	560	5,8
		0,05	5,9	52	1320	1000	560	5,9
		0,10	5,8	57	1380	1000	560	5,8
		0,30	5,9	60	1340	990	550	5,9
		0,50	4,9	65	1300	1000	550	6,1
	Сажа «У-333»	0,05	4,2	56	1250	900	550	6,2
		0,10	5,8	53	1250	900	530	6,2
		0,30	5,8	53	1220	900	510	6,2
	Al_2O_3	0,05	4,2	56	1250	900	540	6,3
		0,10	4,5	54	1250	900	540	6,1
		0,30	4,5	55	1200	900	560	6,2
		0,50	4,0	53	1250	900	550	6,2
МАКЛ	Сажа «ПМ-70»	—	5,1	58	1300	1000	600	7,2
		0,05	6,2	60	1350	1050	600	6,9
		0,10	6,0	57	1350	1050	600	6,9
		0,30	5,8	52	1350	1050	600	6,9
		0,50	5,9	50	1350	1050	580	6,9
	Сажа «У-333»	0,05	6,1	50	1350	1000	550	6,9
		0,10	6,5	55	1300	1000	530	6,9
		0,30	7,5	56	1300	1000	530	6,9
	Al_2O_3	0,05	5,5	57	1200	900	600	6,6
		0,10	6,0	54	1200	900	570	6,7
		0,30	6,4	53	1200	900	570	6,7
		0,50	—	53	1200	900	570	6,6
ТКЛ	Сажа «ПМ-70»	—	4,9	55	1400	1050	560	7,3
		0,05	4,9	51	1400	1070	550	7,3
		0,10	4,9	52	1400	1070	570	7,3
		0,30	4,3	52	1400	1050	510	6,7
	Сажа «У-333»	0,05	4,9	48	1400	1050	540	7,2
		0,10	4,8	46	1400	1070	515	7,2
		0,30	4,6	50	1400	1060	520	7,2
	Al_2O_3	0,05	4,2	58	1300	980	590	—
		0,10	4,7	59	1300	1000	560	—
		0,30	4,1	58	1300	1020	570	—
		0,50	4,5	58	1300	1000	590	—

дили в расплав ϵ -капролактама перед началом полимеризации. Предварительно их подвергали осушке в муфельной печи в течение 2 час. при 400° для Al_2O_3 и сажи «У-333» и 250° — для сажи «ПМ-70». Полимеризацию осуществляли по обычной методике [1].

Механические свойства ПКА определяли на образцах, вырезанных из блоков. Испытания проводили, согласно действующим стандартам на испытания пластических масс, на 10—12 образцах. Ударную вязкость определяли на брусках размером $120 \times 15 \times 10$ мм на маятниковом копре МК-10, предел прочности при растяжении — на пленках $25 \times 3 \times 0,6$ мм на динамометре типа «Шоппер».

Надмолекулярную структуру ПКА исследовали методом оптической микроскопии на срезах полимерных блоков толщиной 10 мк. Исследования проводили на микроскопе МБИ-6.

Степень кристалличности ПКА определяли по данным ИК-спектроскопии [9].

В таблице приведены физико-механические свойства образцов ПКА, полученных с использованиемmono- и полифункциональных активаторов в присутствии различных количеств ИЗС. Зависимость ударной вязкости от концентрации ИЗС представлена на рис. 1. Можно видеть, что введение

ИЗС практически не влияет ни на содержание водорастворимых веществ, водопоглощение и степень кристалличности исследуемых полимеров, ни на их механические свойства. Исключение составляет лишь ударная вязкость, которая значительно изменяется в зависимости от природы и концентрации зародышеобразователя. Так, введение Al_2O_3 во всех случаях приводит к стабильному повышению значений ударной вязкости. В частности, ударная вязкость ПКА, содержащих 0,05–0,3 вес. % Al_2O_3 , возрастает в 2–3 раза.

Оптимальная концентрация Al_2O_3 для ПКА, полученных в присутствии АКЛ и МАКЛ (рис. 1, а, б) — 0,3 вес. %, в присутствии ТКЛ

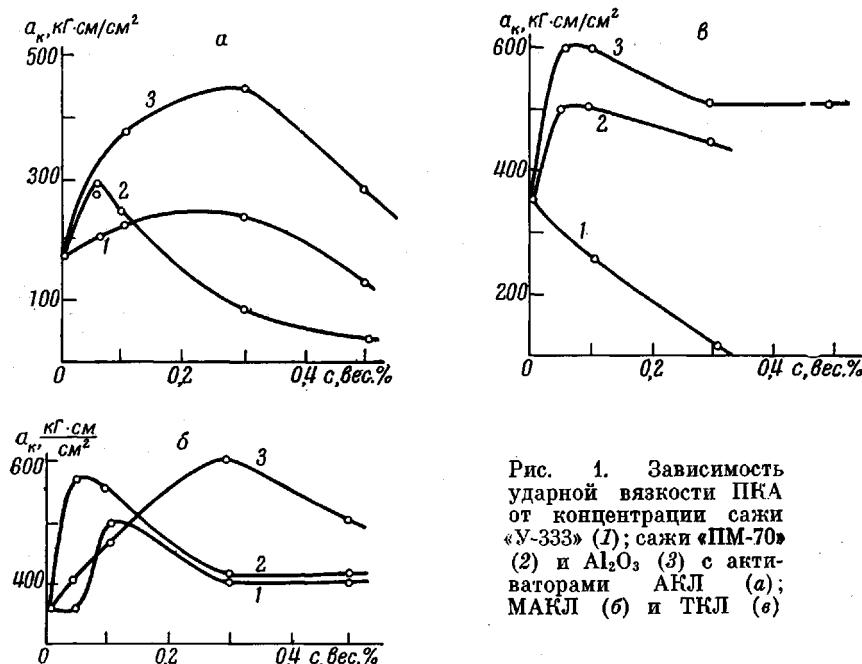


Рис. 1. Зависимость ударной вязкости ПКА от концентрации сажи «У-333» (1); сажи «ПМ-70» (2) и Al_2O_3 (3) с активаторами АКЛ (а); МАКЛ (б) и ТКЛ (в)

(рис. 1, в) — 0,05–0,1 вес. %. При этом необходимо отметить практически полное отсутствие разброса показателей ударной вязкости в этих полимерах. Введение сажи «ПМ-70» приводит к заметному возрастанию ударной вязкости (почти в 2 раза) и уменьшению ее разброса по образцу в узком интервале концентраций (0,05–0,1 вес. %). При увеличении содержания этого зародышеобразователя в ПКА значения ударной вязкости вновь падают (в случае АКЛ очень резко) и разброс по образцу расстет. Использование белой сажи «У-333» в качестве зародышеобразователя для ПКА, очевидно, следует считать нецелесообразным, так как в ее присутствии наблюдается лишь небольшое увеличение ударной вязкости и уменьшение ее разброса для полимеров, синтезированных в присутствии АКЛ и МАКЛ, и резкое падение прочности у ПКА, полученного в присутствии ТКЛ (рис. 1, в).

Поскольку, как отмечалось выше, степень кристалличности всех исследованных образцов практически одинакова, наблюдаемые изменения прочности ПКА, очевидно, должны определяться изменением его надмолекулярной структуры.

Исследовалась надмолекулярная структура образцов ПКА различного молекулярного строения (в зависимости от функциональности активаторов), содержащих различные количества ИЗС. Наблюдения показали, что в случае ПКА линейного строения (активатор — АКЛ) все исследуемые ИЗС при малых содержаниях равномерно распределяются в объеме полимера, обусловливая формирование однородной сферолитной структу-

ры, мало отличающейся от структуры исходного образца. Размеры сферолитов в образцах с сажей «ПМ-70» и Al_2O_3 составляют 10–15 μm , в образцах с белой сажей они несколько больше — 20 μm .

При увеличении концентрации ИЗС многие введенные частицы начинают слипаться и уже не участвуют в процессе структурообразования, присутствуя в системе как посторонние примеси. Такое слипание частиц сажи «ПМ-70» и «У-333» наблюдается при концентрациях выше 0,1 вес. %, а для Al_2O_3 — выше 0,3 вес. %. Для иллюстрации на рис. 2 приведены микрофотографии надмолекулярной структуры исходного ПКА (рис. 2, а); ПКА, содержащего небольшие количества ИЗС (рис. 2, б) и ПКА, полученного при больших концентрациях ИЗС (рис. 2, в).

В ПКА с разветвленным и спищим строением макромолекул (активаторы — МАКЛ и ТКЛ) малые количества ИЗС распределяются так же равномерно, как и в предыдущем случае, и способствуют образованию полимеров с однородной хорошо сформированной сферолитной структурой (размер сферолитов 25–30 μm). При использовании Al_2O_3 такая структура сохраняется в широком интервале концентраций 0,05–0,5 вес. %, в то время как для сажи «ПМ-70» и белой сажи допустимые интервалы концентраций заметно уже, чем в случае линейного ПКА. Частицы этих ИЗС равномерно диспергируются в объеме ПКА лишь при концентрации до 0,1 вес. %. Если их содержание выше этого количества, они начинают слипаться, структура полимеров утрачивает однородность и, наряду со сферолитами обычных размеров, в ней появляются крупносферолитные области. Особенно ярко это проявляется в образцах, полученных в присутствии белой сажи «У-333», где размеры сферолитов местами достигают 40–50 μm . При концентрациях черной и белой сажи выше 0,3 вес. % в межсферолитных областях образуются крупные агрегаты наполнителей, нарушающие сплошность структуры. На рис. 3 представлены микрофотографии надмолекулярной структуры ПКА разветвленного и спищего строения, демонстрирующие структуру исходного полимера (рис. 3, а), однородную сферолитную структуру, формирующуюся при малом содержании ИЗС (рис. 3 б, в), и неоднородную структуру, возникающую в присутствии больших количеств ИЗС (рис. 3, г, д).

Из всего вышеизложенного можно заключить, что:

1) в малых количествах все рассмотренные ИЗС приводят к образованию ПКА с однородной сферолитной структурой, мало отличающейся от структуры исходных образцов. При этом во всех исследованных случаях (кроме ПКА, синтезированного с ТКЛ в присутствии белой сажи) наблюдается значительное увеличение ударной вязкости ПКА и уменьшение разброса ее показателей по образцу;

2) молекулярное строение ПКА оказывает большое влияние на эффективность действия и равномерность распределения ИЗС. Так, в ПКА линейного строения эффективное действие зародышеобразователей проявляется в более широком диапазоне концентраций, чем в ПКА с разветвленным и спищим строением макромолекул;

3) наиболее эффективным зародышеобразователем для всех исследованных ПКА является Al_2O_3 , которая в большом интервале концентраций обусловливает формирование однородной сферолитной структуры и как следствие стабильное повышение значений ударной вязкости и уменьшение ее разброса по образцу.

Поскольку, как показали наши наблюдения, введенные ИЗС не приводят к видимым изменениям размеров сферолитных образований, можно предположить, что наблюдаемое в их присутствии заметное упрочнение ПКА, вызвано более совершенной упаковкой структурных элементов.

Падение прочности, имеющее место в присутствии больших количеств ИЗС, очевидно, является следствием дефектности структуры, развивающейся в большей или меньшей степени в зависимости от молекулярного строения полимера и природы ИЗС. Представленное на рис. 1 изменение

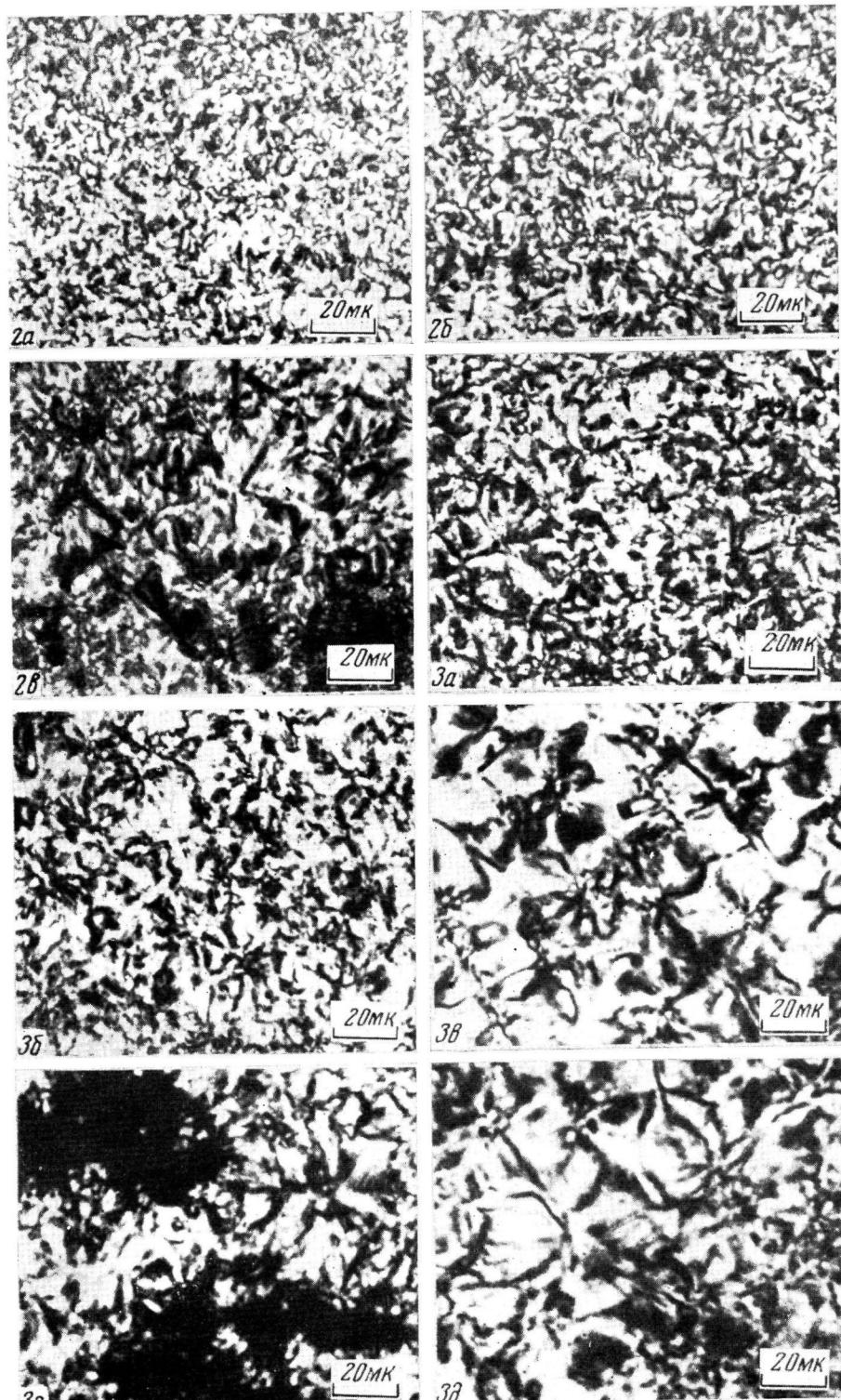


Рис. 2. Микрофотографии структуры ПКА с активаторами АКЛ для исходного ПКА
(а); с Al_2O_3 (0,1 вес.%) (б) и сажей «У-333» (0,3 вес.%) (в)

Рис. 3. Микрофотографии структуры ПКА с активатором МАКЛ для исходного ПКА
(а); с Al_2O_3 (0,05 вес.%) (б); сажей «У-333» (0,05 вес.%) (в); «ПМ-70» (0,3 вес.%)
(г) и «У-333» (0,1 вес.%) (д)

зависимости ударной вязкости от концентрации ИЗС, по всей видимости, и объясняется конкурирующим воздействием обоих упомянутых факторов: большего совершенства надмолекулярной структуры и нарушения ее однородности вследствие образования крупных агрегатов наполнителя.

Выводы

1. Исследовано влияние природы и концентрации искусственных зародышей структурообразования (ИЗС) (сажи «ПМ-70», сажи У-333» и Al_2O_3) на надмолекулярную структуру и механические свойства ПКА, синтезированных в присутствии активаторов различной функциональности.

2. Отмечено, что молекулярное строение поли- ϵ -капропамида (ПКА) оказывает существенное влияние на эффективность действия и равномерность распределения ИЗС.

3. Показано, что использование небольших количеств ИЗС приводит к формированию однородной сферолитной структуры и увеличению значений ударной вязкости ПКА. При этом значительно уменьшается разброс показателей ударной вязкости по образцу.

Институт элементоорганических
соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
15 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Р. Б. Шлейфман, В. В. Курашев, Л. Б. Данилевская, Высокомолек. соед., 7, 519, 1966.
2. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. И. Зайцев, В. В. Курашев, Т. М. Бабчинцев, Высокомолек. соед., А12, 416, 1970.
3. Т. М. Фрунзе, Р. Б. Шлейфман, В. И. Зайцев, В. В. Курашев, Т. М. Бабчинцев, Высокомолек. соед., А14, 962, 1972.
4. Т. М. Фрунзе, Р. Б. Шлейфман, Т. М. Бабчинцев, В. В. Курашев, В. И. Зайцев, Высокомолек. соед., А13, 1103, 1971.
5. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Р. Б. Шлейфман, Т. Б. Бабчинцев, В. И. Зайцев, В. В. Курашев, Высокомолек. соед., А13, 2582, 1971.
6. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапопорт-Молодцова, Докл. АН СССР, 156, 1406, 1964.
7. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, И. И. Курбанова, Высокомолек. соед., 12, 2104, 1966.
8. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Н. И. Коршунова, Высокомолек. соед., А12, 649, 1970.
9. И. И. Новак, Высокомолек. соед., 5, 1645, 1963.

STUDY OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLY- ϵ -CAPROAMIDE FORMED IN ANIONIC POLYMERIZATION OF ϵ -CAPROAMIDE IN THE PRESENCE OF ARTIFICIAL NUCLEI OF STRUCTURE FORMATION

*T. M. Frunze, R. B. Shleifman, L. V. Zhtrova, V. V. Kurashov,
V. I. Zaitsev*

Summary

A study has been made of the nature and concentration of artificial nuclei of structure formation (ANS) (PM-70 and U-333 carbon blacks, Al_2O_3) on the supermolecular structure and mechanical properties of poly- ϵ -caproamide (PCA) synthesized in the presence of mono- and polyfunctional activators. The molecular structure of PCA has been found to affect strongly the efficiency and the distribution uniformity of ANS. Small amounts of ANS lead to formation of polymers with a uniform spherulite structure and with the impact strength twice as high as that of initial samples. A decrease in the dispersion of the impact strength values throughout the sample has been observed for PCA containing small amounts of ANS.