

УДК 541.64:53

ЗНАЧЕНИЕ ФИЗИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИКАПРОАМИДА
АНТИОКСИДАНТАМИ ДЛЯ ЕГО СТАБИЛИЗАЦИИ
ПРИ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОМ СТАРЕНИИ

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

Показано, что антиоксиданты по-разному влияют на надмолекулярную структуру поликаапролактама (ПКА): они могут быть структурно инертными, пластификаторами или искусственными зародышами структурообразования. Преобразование надмолекулярной структуры в условиях синтеза ПКА или переработки его прессованием при введении зародышеобразующих или пластифицирующих антиоксидантов уплотняет физическую структуру полимера, что в значительной мере усиливает стабилизирующее действие антиоксиданта. Показано значение и соотношение объемной и поверхностной физической модификации при стабилизации ПКА в условиях термоокислительного старения.

В ряде исследований последних лет показано [1, 2], что введение в полимеры твердых частиц как в процессе переработки, так и в условиях синтеза, оказывает значительное влияние на их надмолекулярную структуру.

Известно, что для замедления термоокислительного старения в полимеры вводят антиоксиданты, которые в большинстве случаев являются дисперсными веществами.

Нами было предположено, что стабилизирующее действие, оказываемое антиоксидантами, в ряде случаев является не чисто химическим, а в некоторой мере связано с обусловленным их присутствием изменением физической структуры полимера. Такие изменения были обнаружены в ряде исследований [3–6].

Цель нашей работы — рассмотрение влияния частиц различных антиоксидантов на формирование надмолекулярной структуры поликаапролактама (ПКА), полученного анионной полимеризацией ϵ -капролактама в процессе его синтеза, а также при переработке прессованием с целью выяснения, в какой мере изменение физической структуры полимера влияет на стабилизирующее действие антиоксидантов.

Для решения поставленной задачи известные для полиамидов антиоксиданты — хингидрон, фенил- β -нафтиламин (неозон Д) и N,N'-ди- β -нафтил- n -фенилендиамин (ДНФДА) были введены в расплав мономера перед началом полимеризации*.

Было обнаружено, что введение этих антиоксидантов не изменяет температурные режимы полимеризации и молекулярные веса полученных образцов полимера, т. е. не влияет на нормальный процесс полимеризации.

Для изучения надмолекулярной структуры образцов ПКА, стабилизованных антиоксидантами, были приготовлены тонкие срезы с его блоков, полученных полимеризацией, а также поперечные срезы с пленок после перепрессования блочных образцов (в работе использовали пленки толщиной $\sim 300 \text{ мкм}$). Кроме того, для струк-

* Анионную полимеризацию ϵ -капролактама и изучение свойств полученного полимера проводили по методикам, описанным в [2]. Внесение антиоксидантов (в количестве 0,5 вес. %) осуществляли в расплаве мономера при 130°.

турных исследований были приготовлены тонкие (толщиной ~20 мкм) модельные пленки испарением на воздухе капли 1%-ного *m*-крезольного раствора ПКА со взвешенными в нем частицами антиоксиданта.

При изучении оптическим методом (при помощи поляризационного микроскопа МИН-8) образцов ПКА, содержащих хингидрон, было найдено, что надмолекулярная структура их во всех случаях практически не отличается от структуры исходного полимера (рис. 1, а, б), на основании чего хингидрон отнесен нами к структурно-инертным антиоксидантам. В отличие от хингидрона при введении в ПКА неозона наблюдается некоторое увеличение размеров сферолитов после переплава заполимеризованных блоков (рис. 1, в). Данные структурных исследований свидетельствуют о том, что неозон Д оказывает в ПКА пластифицирующее действие (температура плавления неозона Д, равная 105–106°, значительно ниже температуры кристаллизации капролона). Этот вывод подтверждается данными термомеханических исследований, которые показали, что введение неозона Д несколько понижает температуру стеклования капролона.

При изучении структуры всех образцов ПКА, содержащих ДНФДА, было найдено, что размер сферолитов в них значительно меньше, чем в образцах исходного ПКА. В пленочных образцах, полученных из раствора, очень хорошо видно, что частицы ДНФДА располагаются в центре всех образующихся сферолитов и вызывают кристаллизацию ПКА на своей поверхности, т. е. являются искусственными зародышами структурообразования (рис. 1, г).

Таким образом, проведенные исследования показали, что введенные в ПКА антиоксиданты оказывают различное влияние на его надмолекулярную структуру – они могут быть структурно-инертными (хингидрон), оказывать пластифицирующее действие (неозон Д) или являться искусственными зародышами структурообразования (ДНФДА).

Для оценки значения изменения физической структуры полимера при введении различных антиоксидантов была изучена проницаемость инертного газа (азота) через пленочные образцы, спрессованные из полученных полимеризацией блоков.

Таблица 1

Газопроницаемость и длительность сохранения прочности пленочных образцов ПКА, содержащего антиоксиданты

Антиоксиданты, введенные в ПКА при полимеризации	$P \cdot 10^{11}$, $\frac{\text{см}^3\text{см}}{\text{см}^2\text{сек} \cdot \text{атм}}$		Время, часы *
	N_2	O_2	
—	10,0	4,0	30
Хингидрон	10,0	2,0	40
Неозон Д	8,0	2,2	120
ДНФДА	8,5	2,5	150

* Длительность сохранения прочности образцов, подвергнутых термоокислению на воздухе при 150°.

Как видно из табл. 1, коэффициенты проницаемости (P) азота через исходные образцы и пленки, содержащие структурно-инертный антиоксидант (хингидрон), одинаковы. Введение антиоксидантов, которые оказывают пластифицирующее или зародышебразующее действие (неозон Д и

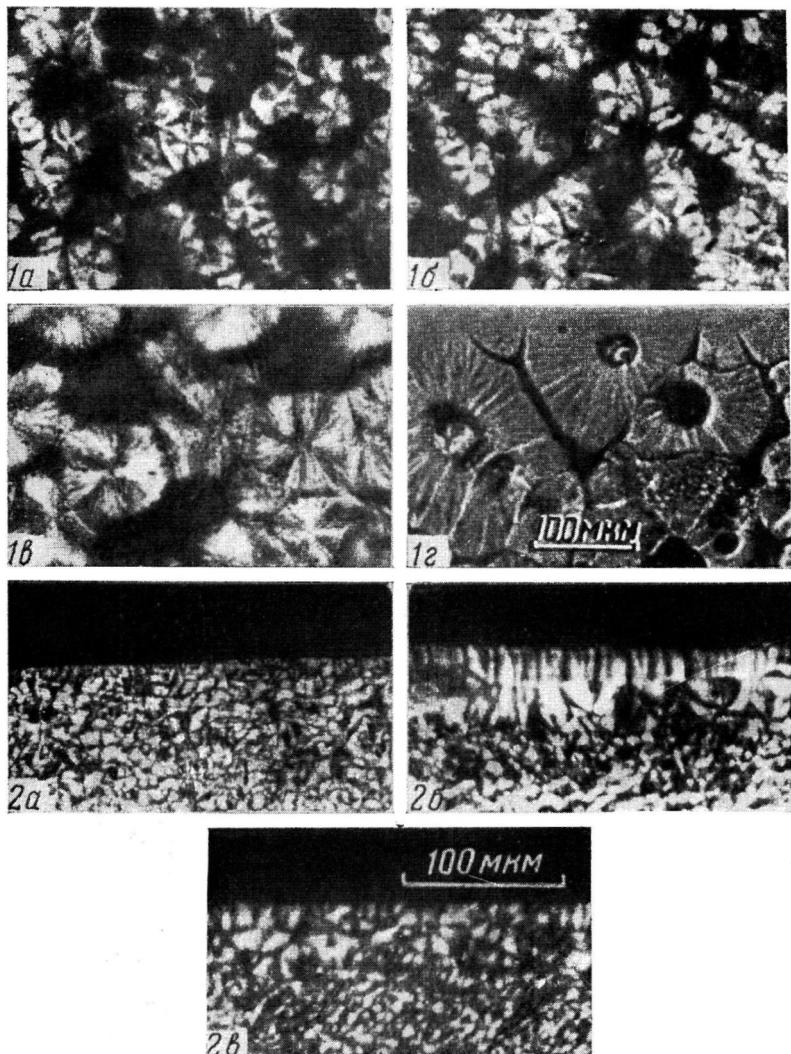


Рис. 1. Микрофотографии образцов исходного ПКА (*а*) и содержащего частицы хингидрона (*б*), неозона *Д* (*в*) и ДНФДА (*г*). Образцы получены из раствора в *м*-крезоле

Рис. 2. Микрофотографии поперечных срезов с образцов ПКА, полученных прессованием на различных подложках: *а* — сталь, *б* — ДНФДА, *в* — неозон *Д*

К статье Т. П. Танцюра, А. Ш. Гойхмана, к стр. 82

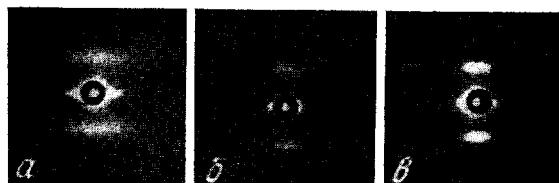


Рис. 2. Малоугловые рентгенограммы поликарбоамидных волокон:

а — исходное волокно; *б* — волокно, обработанное раствором КI-I₂ в свободном состоянии, после удаления иода; *в* — то же, обработанное и отмытое при фиксированной длине образца

ДНФДА), приводит к понижению P азота, что связано, по-видимому, с возникновением в их присутствии более плотной микрокристаллической надмолекулярной структуры капролона.

Измерение P кислорода через те же пленки показало значительно большее понижение P по сравнению с азотом, причем более всего это понижение наблюдается в образцах, содержащих хингидрон. Это, несомненно, обусловлено химической реакцией между кислородом и хингидроном.

Представляло интерес выяснить, каково стабилизирующее действие изученных антиоксидантов в условиях термоокисления на воздухе при 150°. Было найдено, что образцы исходного ПКА теряют прочность и становятся хрупкими уже через 30 час. старения, а образцы, содержащие структурно-инертный антиоксидант (хингидрон), несмотря на его большую химическую активность по отношению к кислороду, сохраняют прочность не намного дольше (40 час.). В этих же условиях старения прочность образцов, содержащих антиоксиданты неозон Д и ДНФДА, преобразующие надмолекулярную структуру полимера и понижающие газопроницаемость, сохраняется в течение большего времени, как это иллюстрируется табл. 1.

Сопоставление результатов структурных исследований и данных по измерению проницаемости газов с данными по термоокислительному старению исходных и стабилизованных образцов свидетельствует о том, что стабилизирующее действие антиоксидантов в значительной степени возрастает в том случае, если при его введении происходит уплотнение надмолекулярной структуры полимера. Поэтому в условиях нашего эксперимента наибольший стабилизующий эффект проявляют антиоксиданты, преобразующие надмолекулярную структуру ПКА.

Ранее было показано, что снижение газопроницаемости ПКА может быть достигнуто созданием поверхностного слоя с модифицированной структурой при получении образцов на зародышеобразующей подложке (например, на подложке из тефлона [7]). Кроме того, известен метод стабилизации полиамидов введением антиоксидантов не во весь объем образцов, а только в их поверхностный слой [8, 9]. Для того чтобы сочетать защитное действие модифицированного поверхностного слоя с введением антиоксидантов в поверхностный слой, в качестве подложек при получении образцов были применены антиоксиданты, преобразующие надмолекулярную структуру ПКА. Модельные пленочные образцы ПКА были приготовлены прессованием на стальных поверхностях, покрытых слоем равномерно распределенных мелкодисперсных порошков антиоксидантов (антиоксиданты наносили на поверхность стальной формы из 5%-ного этанольного раствора в количестве около 0,1 мг/см²). Как показали исследования надмолекулярной структуры поперечных срезов образцов, полученных прессованием на подложках из ДНФДА и неозона Д (рис. 2, б, в), в них возникает поверхностный слой с модифицированной структурой, состоящей из плотно упакованных продолговатых микрокристаллов, направленных перпендикулярно поверхности образца, аналогичной структуре поверхностного слоя образцов, полученных прессованием на зародышеобразующей тефлоновой подложке [7]. Коэффициент проницаемости азота через образцы, полученные на подложке из антиоксидантов, понижается по сравнению с образцами исходного капролона (табл. 2), что свидетельствует о возникновении в образцах уплотненного поверхностного слоя. Следует заметить, что наибольшее понижение газопроницаемости наблюдается для образцов, полученных на подложке из ДНФДА.

Химический анализ показал наличие ДНФДА в глубине пленок, что свидетельствует о частичной растворимости ДНФДА в ПКА. Таким образом, при прессовании пленок из ПКА на подложке, покрытой слоем антиоксиданта, обладающего зародышеобразующим действием и частично растворимого в полимере, в них возникает уплотненный поверхностный слой, содержащий антиоксидант.

Таблица 2

Газопроницаемость и прочность образцов ПКА,
содержащих антиоксиданты

Антиоксиданты, нанесенные на формующую по- верхность стальной пресс- формы	$P \cdot 10^{11}$, см ³ см/см ² сек·атм		Прочность образцов, кГ/см ² (при 20°)	
	N ₂	O ₂	до старения	после 240 час. ста- рения на воздухе при 100°
ДНФДА	10,0	4,0	577	480
Неозон Д	7,6	2,6	615	727
	8,5	2,9	564	626

При изучении термоокислительного старения на воздухе при 100° было найдено, что через 240 час. прочность образцов без модифицированного поверхностного слоя (полученных прессованием на стальной поверхности) понижается примерно на 20%. За то же время прочность образцов с модифицированным поверхностным слоем, содержащим антиоксидант, практически не понижается. Таким образом, создание в пленках уплотненного поверхностного слоя в сочетании с введением в него антиоксидантов является эффективным способом стабилизации ПКА.

Опыты по поверхностной стабилизации были проведены на модельных пленках, перепрессованных из блоков ПКА. Из-за ряда экспериментальных трудностей нам не удалось получить такие же тонкие бездефектные пленки полимеризацией. Однако при проведении полимеризации в металлических формах, покрытых изнутри слоем антиоксиданта, нами были получены блоки ПКА с уплотненным поверхностным слоем, содержащим растворенный антиоксидант. Следовательно, не только при прессовании, но и при проведении полимеризации на подложках, покрытых слоем антиоксиданта, возникает защитный уплотненный слой, сочетающий химическую и физическую стабилизацию.

Интересно было выяснить, какой из способов введения антиоксидантов более всего понижает скорость термоокисления — давно известный и широко применяемый способ введения антиоксиданта в массу образца или новый способ введения антиоксиданта только в его поверхностный слой в сочетании с преобразованием надмолекулярной структуры полимера в этом слое.

Для сравнения прессованием на обычной металлической подложке и подложке, покрытой слоем антиоксиданта, были приготовлены пленочные образцы из исходного ПКА и ПКА с антиоксидантами, введенными на стадии полимеризации.

Все приготовленные пленки были подвергнуты термоокислению на воздухе при 150°. Как уже было указано, при этом образцы исходного ПКА теряют прочность и становятся хрупкими уже через 30 час. Образцы, содержащие хингидрон (структурно-инертный стабилизатор) в поверхностном слое, сохраняют прочность лишь 40 час., так же как и образцы, содержащие этот стабилизатор во всей массе.

Образцы, содержащие в поверхностном слое неозон Д, сохраняют высокую прочность в течение 80 час. термоокисления, а затем их прочность падает. Прочность же образцов с неозоном Д, введенным в массу, ниже прочности образцов с антиоксидантом, введенным в поверхностный слой (что согласуется с предположением о пластифицирующем действии антиоксиданта), но сохраняется дольше (в течение 120 час.).

Образцы ПКА, содержащие ДНФДА, сохраняют высокую прочность, равную или выше исходной, и после 150 час. термоокисления. Следует заметить, что прочность образцов с ДНФДА, введенным только в поверх-

ностный слой, всегда выше прочности образцов с антиоксидантом, введенным в массу.

Сопоставление данных по термоокислительному старению свидетельствует о том, что устойчивость пленок, физически модифицированных антиоксидантами в поверхностном слое, в ряде случаев выше, чем при введении антиоксидантов в массу полимера. Такой прием стабилизации позволяет эффективно стабилизировать крупные изделия с меньшей затратой дорогостоящих антиоксидантов. Кроме того, при создании в поверхностном слое ПКА уплотненной структуры одновременно достигается значительное повышение износостойкости изделий [7].

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
5 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1966, 643; В. А. Каргин, Т. И. Соголова, В. М. Рубштейн, Высокомолек. соед., А9, 288, 1967; М. С. Акутиц, Л. Н. Магазинова, Механика полимеров, 1969, 396.
2. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Н. И. Коршунова, Высокомолек. соед., А12, 649, 1970.
3. В. А. Берестнев, И. П. Нагдасева, З. М. Козырева, Л. Г. Токарева, З. И. Потемкина, Н. В. Михайлов, В. А. Каргин, Химич. волокна, 1964, № 2, 35; В. О. Горбачева, И. И. Красова, З. И. Потемкина, Н. В. Михайлов, Химич. волокна, 1964, № 3, 19.
4. М. А. Натов, Т. С. Ганчева, Высокомолек. соед., А12, 273, 1970.
5. З. Я. Берестнева, Р. П. Брагинский, М. Б. Константинопольская, М. И. Ледовский, Э. Э. Финкель, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А9, 1768, 1967.
6. А. В. Ермолина, И. М. Абрамова, И. И. Левантовская, Б. М. Коварская, Высокомолек. соед., Б10, 770, 1968.
7. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Н. И. Коршунова, Докл. АН СССР, 188, 1343, 1969.
8. А. Н. Мачюлис, М. И. Пугина, Труды АН Лит. ССР, серия Б, 1965, 2 (41).
9. А. Н. Мачюлис, Э. Ж. Торноу, Материалы 6-й республиканской научно-технической конференции по вопросам исследования и применения полимерных материалов, Вильнюс, 1965.