

УДК 541.64 : 539.2 : 547.1'128

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК СИЛИКОНОВОГО МАСЛА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИКАПРОАМИДА¹

Вильчински З. Я., Владарчик М.

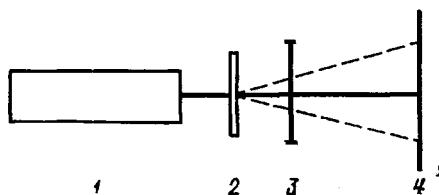
Описано влияние введения силиконового масла на структуру и физико-механические свойства поликаапропамида. Образцы подвергали оптическому и рентгеноструктурному исследованию. Прочность и стойкость к ударным нагрузкам измеряли как на свежеприготовленных образцах, так и на образцах, подвергнутых длительному старению.

В связи с развитием производства полiamидов возник вопрос о расширении ассортимента изготовленных из них изделий. Это можно достичь путем модификации полимера при помощи добавок разного характера. В качестве модификаторов применяли чаще всего твердые вещества, которые изменяли не только механические, но и химические свойства полiamидов [1–3]. В последнее время модификацию все чаще проводят с применением жидких веществ [4–7]. В качестве жидкого модифицирующего вещества применяют силиконовое масло, которое можно добавлять в процессе полимеризации, насыщать им гранулят или использовать при переработке полимера.

Опыты проводили со стандартным промышленным поликаапропамидом (ПКА), а также с ПКА, модифицированным метилфенилсиликоновым маслом (ПКАМ). Образцы подвергали предварительной сушке в вакуумсушилке типа СПГ-200 в течение 1 сут при 70° и давлении 1 гПа. Перед подачей на литьевой пресс их помещали в экскатор с CaCl₂. Литье изделий проводили на литьевом прессе типа «Куаси 260/100». Изделия получали при температурах формы 30 и 90°. Форму охлаждали водой, температуру контролировали при помощи двух термометров, установленных в матрице и штампе формы. Было замечено, что вязкость ПКАМ была меньше и он перерабатывался легче, чем ПКА.

Для изучения старения образцов их выдерживали в трансформаторном масле при 80 и 110° в течение 200, 400 и 800 ч. Первоначальные свойства трансформаторного масла были следующими: кислотное число 0,011 мг КОН/1 г масла; шлам отсутствовал; коэффициент абсорбции равнялся нулю. Литьевые изделия выдерживали в трансформаторном масле в открытых емкостях вместимостью 1,5 л каждый.

Наблюдения светорассеяния и регистрацию распределения интенсивности рассеянного света проводили по схеме



где 1 – гелийнеоновый лазер, 2 – держатель, 3 – анализатор, 4 – плоскость регистрации.

Источником света служил гелийнеоновый лазер, испускающий пучок монохроматического света с длиной волны 6328 Å. Образец в виде тонкого среза толщиной 30–40 мкм помещали перпендикулярно оси пучка. Отраженный образцом свет проходил через анализатор, ось поляризации которого была перпендикулярна направлению поляризации падающего света. Распределение интенсивности рассеяния света регистрировали в плоскости, перпендикулярной оси падающего света, на расстоянии 275 мм от образца. Для определения размеров и степени упорядочения сферолитных

¹ Работа выполнена в Электротехническом институте г. Лодзь (Польша).

структур рассеянные изображения фотометрировали при помощи гониометра, изменили интенсивность рассеяния света по направлениям 0 и 45°.

По распределению интенсивности рассеяния света, полученного при фотометрировании под углом 45°, определяли положение максимума интенсивности рассеяния и измеряли угловое расстояние, соответствующее этому максимуму: $\theta_{\max} = \arctg(r/d)$, где r — рассеяние от максимума интенсивности до центра рассеянного изображения в плоскости регистрации; d — расстояние от плоскости регистрации до образца. Размеры сферолитов вычисляли по следующей известной зависимости [8]: $R = 4,1\lambda(4\pi n \sin/\theta_{\max}^2)$, где R — радиус сферолита, λ — длина световой волны (6328 Å), n — коэффициент преломления света [1, 5].

Результаты измерений радиусов сферолитов показаны в таблице. Видно, что температура формы не влияет на размеры сферолитов. Замечено, что модификация ПКА влияет на величину R : в ПКА размер сферолитов немного больше, чем в образцах, полученных из ПКАМ. На основе качественного анализа распределения интенсивности рассеяния света можно заключить, что в образцах, полученных из ПКА, образуются сферолиты, упорядоченные в значительно большей степени, чем в образцах из ПКАМ. Исследования образцов, выдержанных в трансформаторном масле, показали, что во всех случаях их сферолитная структура не изменилась.

Рентгенографические измерения были проведены непосредственно на литьевых изделиях. Регистрировали угловое распределение интенсивности рассеянного излучения в диапазоне углов 2–30°. С этой целью использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-1 с автоматической регистрацией интенсивности углового рассеяния. Измеряли распределение интенсивности рассеяния света как внутри образца, так и в слое, близком к его поверхности.

Обычно считается, что ПКА может кристаллизироваться в одной из трех кристаллографических модификаций обозначаемых как α -, β -, γ -модификации. Моноклинная α -модификация образуется при медленном охлаждении расплава. Гексагональные β - и γ -модификации [9–15] различаются только степенью упорядоченности внутренней структуры. Это подтверждают результаты, полученные при измерении спектров поглощения в ИК-области.

Рентгенограммы, снятые с исходных образцов, были идентичны. Для областей внутри образцов была обнаружена кристаллографическая модификация α -типа, но вблизи поверхности — мезоморфная гексагонально-смектическая структура (β -модификация). Дифрактограммы исследованных образцов показаны на рис. 1.

Дифрактограммы ПКА до выдерки и после нее в трансформаторном масле идентичны. Это свидетельствует о неизменности структуры ПКА при старении в трансформаторном масле, а также о том, что кристаллографическая структура ПКАМ такая же, как у ПКА.

Испытания прочностных характеристик исследованных материалов были проведены на разрывной машине ЗДМ-25 (ГДР) согласно стандарту ПН-65/Ц-89034 при скорости передвижения зажимов 20 мм/мин.

Результаты измерений приведены на рис. 2. Видно, что ПКАМ обладает несколько большей прочностью, чем стандартный ПКА. Это обус-

Размеры сферолитов исследованных образцов

Полимер	Т° формы	в исходном состоянии	Радиус сферолитов, мм		
			после выдержки в течение		
			200 ч	400 ч	800 ч
ПКА	30	2,57	2,57/2,57	2,57/2,79	2,62/2,52
	90	2,47	2,57/2,43	2,57/2,26	2,43/2,75
ПКАМ	30	2,08	2,10/2,02	1,99/2,10	1,99/2,10
	90	2,00	2,08/2,03	2,20/2,12	1,98/2,02

Примечание. Данные, приведенные в числите, получены для образцов, подвергнутых старению при 80, а в знаменателе — при 110°.

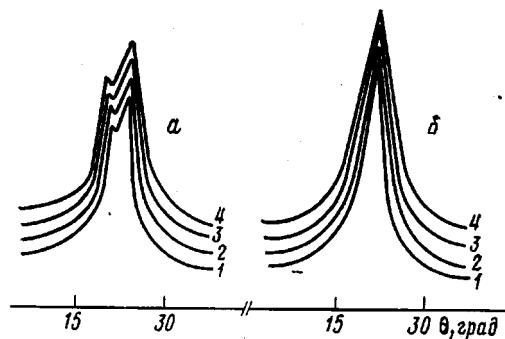


Рис. 1. Дифрактограммы внутренних (а) и приповерхностных (б) областей образцов ПКА и ПКАМ, подвергнутых старению в течение 0 (1), 200 (2), 400 (3) и 800 ч (4)

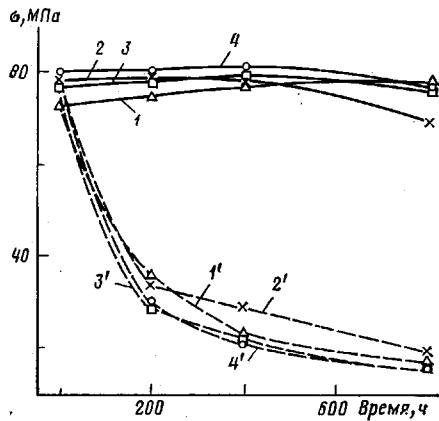


Рис. 2

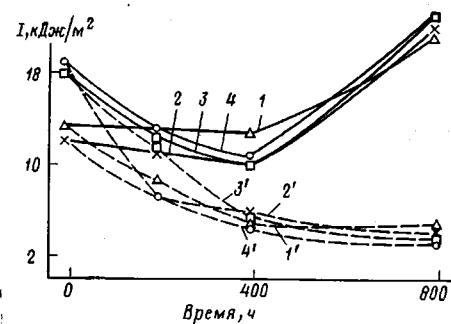


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости предела прочности σ от длительности старения при 80 (1-4) и 110° (1'-4') для ПКА (1, 1', 2, 2') и ПКАМ (3, 3', 4, 4'), полученных литьем в форму с температурой 30 (1, 1', 3, 3') и 90° (2, 2', 4, 4')

Рис. 3. Зависимости ударной вязкости I от длительности старения. Обозначения те же, что и на рис. 2

ловлено меньшим размером сферолитов ПКАМ по сравнению с ПКА. Через 800 ч выдержки в трансформаторном масле при 80° изменений прочности исследованных ПКА не обнаружено. Однако если старение проводили при 110°, наблюдали значительное снижение прочности, достигавшее ~70% первоначальной величины. Это снижение резко выражено в первоначальной стадии старения, но потом замедляется и дальнейшее снижение прочности как ПКА, так и ПКАМ происходит медленнее.

Испытание на ударную вязкость с надрезом было проведено по методу Шарпи согласно стандарту ПН-61/Ц-89029. Запасаемая энергия молота достигала 400 Н·м.

Результаты испытаний показаны на рис. 3. Видно, что ударная вязкость образцов с надрезом для ПКАМ выше, чем для ПКА. Возможно, это следствие пластифицирующего действия силиконового масла, а также особенностей сферолитного строения, так как сферолиты ПКАМ меньше, чем у ПКА, а поэтому ПКАМ более эластичен [16–19].

При старении в трансформаторном масле при 80° через 400 ч замечено повышение ударной вязкости обоих испытуемых пластмасс. Это, вероятно, вызвано пластифицирующим действием трансформаторного масла. При выдержке ПКА в масле при 110° наблюдается снижение ударной вязкости образцов с надрезом, причем это изменение ударной вязкости во времени при старении происходит с замедлением. Характерно, что влияние модификации и температуры формы обнаруживается только в

образцах, не подвергаемых старению. По мере старения это влияние исчезает.

Авторы благодарят Т. Пакуле, сотрудника Центра по молекулярным исследованиям Польской АН, за проведение испытаний структуры ПКА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каргин В. А., Соголова Т., Рапопорт Н. А., Воротникова Б. А., Словохотова Н. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 8, с. 1779.
2. Каргин В. А., Соголова Т., Рубштайн Б. Х. Высокомолек. соед., 1966, т. 8 № 4, с. 645.
3. Каргин В. А., Соголова Т., Шапошникова Т. К., Корушнова Н. И. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 3, с. 649.
4. Фрунзе Т. М., Коршак В. В., Шлейфман Р. Б., Бабезинцер Т. М., Зайцев Б. Ю., Курашев В. В. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 11, с. 2582.
5. Marshall G., Smith E. Chem. Abstrs, 1968, v. 69, p. 87710.
6. Генель С. В., Лебедева Е. Д., Ногкин Б. М., Кирицина А. Д. Пласт. массы, 1967, № 9, с. 34.
7. Siemens Schneekertwerke. Chem. Abstrs, 1966, v. 66, p. 19189.
8. Stein R. S., Rhodes M. B. J. Appl. Phys., 1960, v. 31, p. 1873.
9. Kast W. Angew. Chem., 1955, v. 67, p. 592.
10. Ziabicki A. Kolloid Z., 1959, v. 167, p. 132.
11. Holmes D. R., Bunn C. W., Smith D. H. J. Polymer Sci., 1955, v. 17, p. 159.
12. Kinoshita Y. Makromolek. Chem., 1959, v. 33, p. 1.
13. Ueda S., Kimura T. Chem. High Polymers Japan, 1958, v. 15, p. 243.
14. Tsuruta M., Arimoto H., Ishibashi M. Chem. High Polymers Japan, 1958, v. 15, p. 619.
15. Arimoto H. Chem. High Polymers Japan, 1962, v. 19, p. 205.
16. Keith H. D., Padden F. J. Jr. J. Appl. Phys., 1964, v. 35, p. 1270.
17. Keith H. D. J. Appl. Phys., 1964, v. 35, p. 3115.
18. Padden F. J., Jr., Keith H. D. J. Appl. Phys., 1966, v. 37, p. 4013.
19. Keith H. D. Z. Polymere, 1969, v. 231, p. 421.

Университет, Искукка, Нигерия
Лодзинский политехнический
институт, Польша

Поступила в редакцию
13.II.1984

INFLUENCE OF SILICONE OIL ADDITIVES ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYCAPROAMIDE

Vil'chinskii Z. Ya., Vlodarchik M.

Summary

The influence of introducing of silicone oil on the structure and physico-mechanical properties of polycaproamide is described. The samples have been studied by optical and X-ray analysis methods. Impact stability and strength were measured both for freshly prepared and aged samples.