

УДК 541(64+15) : 539(2+3)

© 1990 г. Н. С. Майзель, Л. А. Зезина, З. Г. Загорская,  
 Л. Г. Казарян, И. М. Абрамова, В. А. Васильева,  
 Е. В. Маслова, В. А. Балабанова

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И РАДИАЦИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА ПА-610

Изучено влияние диаллилового эфира изофтальевой кислоты, триаллилового эфира изоциануровой кислоты (сшивающих добавок) и талька (искусственного зародыша структурообразования), а также радиационного облучения на структуру и физико-механические свойства композиций на основе полиамида ПА-610. Обсуждается влияние добавок на характер надмолекулярной структуры, степень кристалличности, механические свойства. Изменение механических свойств композиций при облучении связано главным образом с образованием пространственной сетки в аморфной фазе. Наиболее эффективным сшивающим агентом при облучении является триаллиловый эфир изоциануровой кислоты.

Один из перспективных способов модификации полимеров — радиационно-химическое сшивание с помощью добавок. Образование при этом по-перечных связей между макромолекулами полимера существенно изменяет его физические и механические свойства [1–3]. Сочетание указанного способа с другим видом модификации, например структурным, открывает дополнительные возможности регулирования свойств полимеров [4].

Цель настоящей работы — изучение влияния совместной радиационно-химической и физической модификации полиамида ПА-610 на структуру и физико-механические свойства. В качестве искусственного зародыша структурообразования (ИЗС) использовали тальк; в качестве сшивающих добавок для радиационно-химической модификации применяли диаллиловый эфир изофтальевой кислоты (ДАИФ) и триаллиловый эфир изоциануровой кислоты (ТАИЦ).

Введение талька в ПА-610 осуществляли путем опудривания гранул в шаровой мельнице. Экструзионное смешение компонентов проводили в двушнековом экструдере при подаче ДАИФ, либо ТАИЦ дозирующим насосом в зону загрузки гранул. Образцы для физико-механических испытаний готовили литьем под давлением на литьевой машине со шнековой пластикацией. Состав композиций приведен в таблице.

Физико-механические характеристики определяли на машине «Инстрон» при растяжении со скоростью 50 мм/мин. Радиационное облучение образцов проводили в специальной емкости в воздушной среде при 20° в интервале доз 0,01–0,15 МГр. Источником ионизирующего излучения служила кобальтовая установка γ-излучения типа К-60000. Облученные образцы сушили при температуре 80–90° в течение 12 ч, после их подвергали кондиционированию в насыщенном растворе азотно-кислого натрия при комнатной температуре в течение 78 ч, а затем помещали в защищенные ПЭ-пакеты.

Структуру композиций на основе ПА-610 исследовали путем рентгеноструктурного анализа под большими и малыми углами и электронной микроскопии. Были оценены степень кристалличности  $\chi$ , размеры кристаллитов  $a$ , характер надмолекулярных образований ПА-610 в композициях. Рентгенографические исследования под большими углами проводили на приборе ДРОН-3, под малыми углами — с помощью камеры КРМ-1 с использованием  $\text{Cu} K\alpha$ -излучения. Кривые малоуглового рассеяния пересчитаны со щелевой коллимацией на точечную. Микрофотографии получены с поверхности хрупкого разрушения образца. Эффект сшивания оценивали по зависимости густоты пространственной сетки (числа молей цепей  $N$  в единице объема) от дозы облучения.  $N$  рассчитывали по равновесному модулю высокомодульности  $E_\infty$  при сжатии, который согласно статистической теории высоко-

эластичности связан с  $N$  следующим соотношением [5]:  $E_\infty = 3NRT$ .  $E_\infty$  определяли при  $245^\circ$ , т. е. выше температуры плавления кристаллической фазы полимера.

Особенность радиационной спшивки ПА-610 в присутствии полифункциональных добавок заключается в том, что в этом процессе принимают участие все макрорадикалы, образованные как при распаде связей С—Н, так и при деструкции основной цепи. Процесс спшивания добавками ДАИФ и ТАИЦ происходит через стадии последовательной прививки к макромолекулам полимера функциональных групп спивающих добавок [3].

На рис. 1 представлена зависимость густоты пространственной сетки от дозы облучения для композиций, отличающихся типом и содержанием добавок. Из анализа полученных данных видно, что облучение композиций приводит к увеличению густоты пространственной сетки полимера, причем наиболее эффективной добавкой с точки зрения формирования пространственной структуры ПА-610, является, как и следовало ожидать, ТАИЦ, наличие в котором трех функциональных групп обеспечивает образование более густой пространственной сетки, чем в композиции с ДАИФ, имеющим две функциональные группы.

Изучение структурообразования в исходном и модифицированном ПА-610 с помощью электронной микроскопии показало, что морфология надмолекулярной структуры исходного ПА-610 типична для полимеров данного класса — это сферолиты радиального типа. После введения ДАИФ морфология не меняется, но строение самих сферолитов становится более упорядоченным. Это свидетельствует о том, что ДАИФ хорошо совмещается с полимером, способствуя увеличению подвижности молекулярных цепей и тем самым увеличению упорядоченности. Присутствие в ПА-610 1% талька вызывает резкое изменение характера надмолекулярной структуры полимера — образуется однородная ламеллярная структура. Совместное действие ДАИФ и талька проявляется в дальнейшем упорядочении уже ламеллярной структуры. Введение в ПА-610 ТАИЦ приводит к образованию ламеллярной структуры, как и введение талька (рис. 2). Очевидно, в этом случае ТАИЦ проявляет себя как ИЗС. Облучение композиций не изменяет надмолекулярной структуры полимера.

Из рентгенографических исследований структуры композиций, приведенных в таблице, следует, что введение в ПА-610 добавок ДАИЦ и ТАИЦ приводит к увеличению степени кристалличности и размеров кристаллитов, при этом на дифрактограммах наблюдается более четкое разделение (по сравнению с исходным ПА-610) рефлексов (100) и (010, 110), а также сужение рефлекса (100). ТАИЦ оказывает более существенное влияние на структуру ПА-610, чем ДАИФ. Совместное действие ДАИФ и талька на структуру ПА-610 проявляется в дальнейшем увеличении порядка в

Характеристика исследуемых композиций

Состав композиций	$\chi$ , %	Размеры кристаллитов *, $\text{\AA}$	$\varepsilon_p$ , %	$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_t$ , %	$\sigma_t$ , МПа	$E$ , МПа	$T_i$
ПА-610	28/30	60/60	300	60	12/20	55/57	1900/2150	50/-
ПА-610+2% ТАИЦ	46/40	90/85	68	48	22/6	62/69	2470/2360	53/70
ПА-610+3% ТАИЦ	—	—	120	49	20/6	60/75	2200/2540	46/80
ПА-610+5% ТАИЦ	42/40	—	120	46	24/7	56/70	1840/2470	51/87
ПА-610+5% ДАИФ	33/38	72/72	170	46	22/20	51/65	—/2480	50/70
ПА-610+5% ДАИФ+ +1% тальк	45/46	90/87	25	50	15/10	62/75	—/2970	—/90
ПА-610+2% ТАИЦ+ +1% тальк	48/40	95/90	29	46	17/6	64/73	2310/2480	52/85
ПА-610+2% ТАИЦ+ +3% тальк	—	—	15	63	12/6	63/75	—/2840	73/97
ПА-610+2% ТАИЦ+ +5% тальк	44/38	95/87	15	65	14/6	65/80	2410/3060	74/100
ПА-610+2% ТАИЦ+ +8% тальк	—	—	15	64	11/6	64/75	2690/3140	76/104

Примечание. В числителе — при поглощенных дозах 0, в знаменателе — при 0,1 МГр.

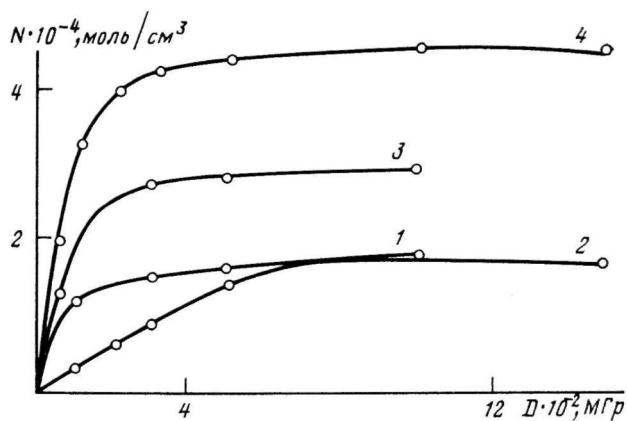


Рис. 1. Зависимость густоты пространственной сетки композиций на основе ПА-610 от поглощенной дозы: 1 – ПА-610+  
+5% ДАИФ; 2 – ПА-610+2% ТАИЦ; 3 – ПА-610+3% ТАИЦ;  
4 – ПА-610+5% ТАИЦ

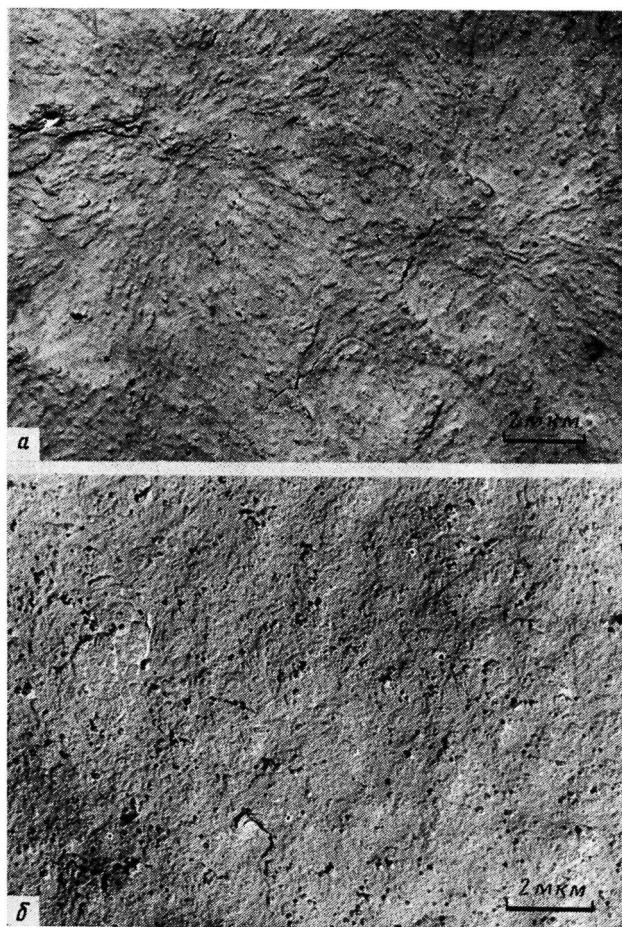


Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии ПА-610+  
+5% ДАИФ (а) и ПА-610+2% ТАИЦ (б)

кристаллических областях, совместное действие ТАИЦ и талька аналогично воздействию на структуру одного ТАИЦ.

Результаты исследования методом малоуглового рентгеновского рассеяния также свидетельствуют о совершенствовании кристаллической

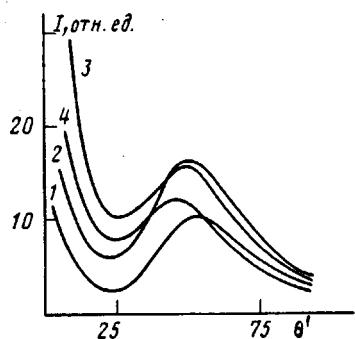


Рис. 3

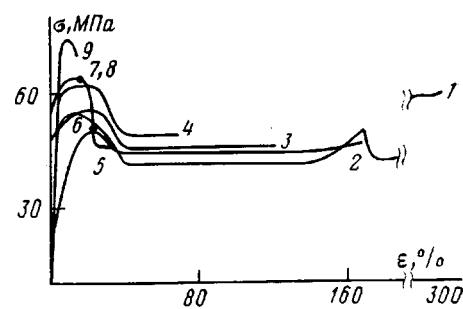


Рис. 4

Рис. 3. Дифрактограммы малоуглового рентгеновского рассеяния необлученных образцов (1-3) и облученных дозой 0,1 МГр (4). 1 – ПА-610; 2 – ПА-610+2% ТАИЦ; 3 – ПА-610+2% ТАИЦ+1% тальк; 4 – ПА-610+2% ТАИЦ+1% тальк

Рис. 4. Кривые растяжения необлученных (1-8) и облученной дозой 0,1 МГр (9) композиций на основе ПА-610: 1 – ПА-610; 2 – ПА-610+5% ДАИФ; 3 – ПА-610+5% ТАИЦ; 4 – ПА-610+2% ТАИЦ; 5 – ПА-610+2% ТАИЦ+1% тальк; 6 – ПА-610+5% ДАИФ+1% тальк; 7 – ПА-610+2% ТАИЦ+3% тальк; 8 – ПА-610+2% ТАИЦ+8% тальк; 9 – ПА-610+2% ТАИЦ+3% тальк. Положение точек 6, 7, 8 соответствует координатам точек разрушения

структуре ПА-610 при введении добавок (ТАИЦ, ДАИФ, тальк) – наблюдается увеличение интенсивности малоуглового рассеяния. В композициях с тальком наряду с увеличением интенсивности дискретного рассеяния резко возрастает интенсивность диффузного рассеяния рентгеновских лучей в области углов  $6'-15'$ , которая характеризует неоднородность (микропористость) полимерного материала (рис. 3).

После облучения композиций дозой 0,1 МГр степень кристалличности ПА-610 в композициях, содержащих ДАИФ, не изменяется, а в композициях с ТАИЦ наблюдается незначительное уменьшение кристалличности и размеров кристаллитов. Угловое положение максимумов рефлексов (100) и (010, 110) ПА-610 для обеих композиций сохраняется. Эти результаты свидетельствуют о том, что процессы сшивания либо не затрагивают кристаллических областей (ПА-610+ДАИФ), либо сшивки приводят к незначительным дефектам в кристаллической фазе (ПА-610+ТАИЦ). Для облученных композиций интенсивность малоуглового рефлекса  $I$  резко падает (рис. 3, кривая 4). Известно, что  $I$  определяется степенью кристалличности  $\chi$ , размером кристаллитов  $a$  и разностью электронных плотностей кристаллических и аморфных областей  $\Delta\rho$ :  $I \sim \chi a^3 \Delta\rho^2$ .

Степень кристалличности и размеры кристаллитов ПА-610 с ТАИЦ после облучения уменьшаются незначительно (а в композициях с ДАИФ они не меняются). Отсюда следует, что падение интенсивности малоуглового рефлекса обусловлено уменьшением  $\Delta\rho$  (за счет увеличения  $\rho$  аморфной фазы). Эти данные свидетельствуют о том, что процесс образования поперечных сшивок в основном происходит в аморфных областях. Для образцов композиций, подвергнутых  $\gamma$ -облучению, наблюдается также снижение интенсивности диффузного рассеяния, свидетельствующее об уменьшении количества микропор.

Таким образом, как показали исследования структуры с помощью электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа, введение в полимер ИЗС и сивающих добавок оказывает существенное влияние на характер надмолекулярных образований, приводит к совершенствованию кристаллической структуры (увеличению степени кристалличности и размеров кристаллитов) и в то же время к росту микропористости материала. Последующее  $\gamma$ -облучение композиций приводит к увеличению плотности аморфной фазы ПА-610 и уменьшению микропористости полимерной матрицы, что обусловлено распределением сивающих добавок в аморфных областях и образованием в этих областях сшивок.

Рассмотренные выше структурные превращения в композициях в значительной степени обусловливают физико-механические показатели исходных и облученных образцов. В таблице приведены результаты исследования физико-механических свойств композиций. Согласно полученным данным, введение в ПА-610 ДАИФ и ТАИЦ не сказывается на характере деформационных кривых необлученных образцов: деформирование, как и ПА-610, происходит с образованием шейки. Изменяются абсолютные значения показателей: уменьшаются прочность при разрыве  $\sigma_p$  и относительное удлинение при разрыве  $\epsilon_p$  (последнее достаточно сильно).

В композициях, содержащих 2 и 3% ТАИЦ, увеличиваются модуль упругости  $E$  и предел текучести  $\sigma_t$ . Ранее отмечали, что  $\sigma_t$  является показателем, чувствительным к изменению степени кристалличности и не чувствительным к изменению характера надмолекулярных структур [6]. При равном содержании ТАИЦ и ДАИФ (5%) значение  $\sigma_t$  композиций равно значению  $\sigma_t$  ПА-610, что может быть результатом пластифицирующего действия добавок.

Композиции с 5% ТАИЦ характеризуются меньшей деформируемостью, чем с ДАИФ, что может быть связано с различием в структуре этих композиций. Известно, что характер надмолекулярных структур может определять значения низкотемпературных деформаций [7]. Согласно данным электронно-микроскопического исследования, введение ТАИЦ приводит к образованию ламеллярной структуры, а при введении ДАИФ сохраняется сферолитная структура, в которой в отличие от ПА-610 упорядочено строение самих сферолитов. Кроме того, как было установлено рентгеноструктурным анализом, размер кристаллитов и степень кристалличности у композиции с ТАИЦ больше, чем у композиции с ДАИФ. Можно предположить, что указанные факторы затрудняют молекулярную подвижность.

Введение 1% и более талька в композиции с ДАИФ и ТИАЦ приводит к понижению  $\epsilon_p$  (в композиции с ДАИФ оно более существенно), растяжение происходит либо без образования шейки (рис. 4, кривые 7, 8), либо без развития шейки (рис. 4, кривые 5, 6).

Обращает на себя внимание то, что зависимости  $\sigma - \epsilon$  для всех исследуемых композиций, содержащих тальк, совмещаются, образуя единую кривую. При этом с увеличением содержания талька до 3%  $\epsilon_p$  сдвигается вдоль совмещенной кривой в сторону меньших значений.

С увеличением содержания талька до 3% растут  $\sigma_p$  и температура изгиба под нагрузкой  $T_{ii}$ . Дальнейшее увеличение талька до 8% мало сказывается на значениях  $\sigma_p$ ,  $T_{ii}$ ,  $\epsilon_p$  (рис. 5), что, по-видимому, связано с агрегацией частиц талька, наблюдаемой методом электронной микроскопии.

Согласно литературным данным, введение ИЗС чаще всего сопровождается измельчением сферолитной структуры, что приводит к росту деформируемости [7]. В наших опытах это не наблюдалось. Для композиций, содержащих тальк характерны ламеллярная структура, появление микропор. Кроме того, нельзя исключить и образование жесткой структуры из частиц наполнителя. Совокупность этих факторов вызывает изменение механических характеристик в указанном направлении.

Исследование радиационно-облученных композиций позволило установить зависимость физико-механических свойств исследуемых композиций от поглощенной дозы. На рис. 6 представлена зависимость механических показателей композиций от поглощенной дозы облучения. Эффект облучения возникает уже при поглощенной дозе 0,01–0,02 МГр. Поперечные химические связи, которые, согласно данным рентгеноструктурного анализа, образуются преимущественно в аморфной фазе, могут оказывать на подвижность сегментов цепей в аморфной фазе влияние, аналогичное понижению температуры. Ограничение подвижности сказывается на уменьшении  $\epsilon_p$  и относительного удлинения при пределе текучести  $\epsilon_t$ , увеличиваются  $T_{ii}$ ,  $E$ ,  $\sigma_t$ ,  $\sigma_p$  (рис. 6, таблица). Зависимости механических показателей от дозы облучения имеют вид кривых с насыщением. Было установлено, что участок, на котором происходит изменение механических по-

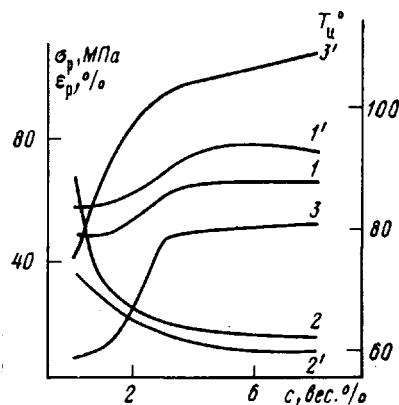


Рис. 5

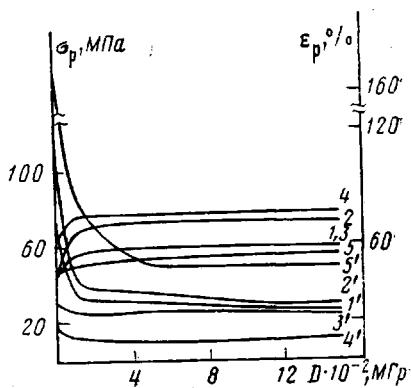


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость прочности при разрыве ( $1, 1'$ ), относительного удлинения при разрыве ( $2, 2'$ ), температуры размягчения при изгибе ( $3, 3'$ ) необлученных ( $1-3$ ) и облученных дозой  $0,1$  МГр ( $1'-3'$ ) композиций на основе ПА-610+2% ТАИЦ от содержания талька

Рис. 6. Зависимость прочности ( $1-5$ ), относительного удлинения ( $1'-5'$ ) при разрыве образцов композиций на основе ПА-610 от поглощенной дозы:  $1, 1'$  – ПА-610+2% ТАИЦ;  $2, 2'$  – ПА-610+5% ТАИЦ,  $3, 3'$  – ПА-610+2% ТАИЦ+1% тальк;  $4, 4'$  – ПА-610+2% ТАИЦ+5% тальк и  $5, 5'$  – ПА-610+5% ДАИФ

казателей при облучении, соответствует увеличению густоты пространственной сетки, стабилизация свойств – приближению процесса структурирования к завершению (рис. 6).

Увеличение содержания ТАИЦ в композициях, облученных дозой  $0,1$  МГр, сказывается на повышении  $T_u$  и  $\sigma_p$ . Установлено, что значения  $T_u$  зависят от густоты сетки по линейному закону. Это позволяет сделать вывод о том, что  $T_u$  является показателем, достаточно чувствительным к изменению густоты сетки. Большая густота сетки композиций с ТАИЦ (5%) по сравнению с композицией с ДАИФ (5%), по-видимому, определяет и более высокие значения  $T_u$ ,  $\sigma_t$ ,  $\sigma_p$  (таблица). Таким образом, более эффективным с точки зрения повышения ряда механических показателей является ТАИЦ. Наибольший эффект в повышении  $T_u$  достигается при облучении композиций, содержащих спивающие добавки и тальк.

Характер зависимостей механических показателей композиций, облученных дозой  $0,1$  МГр, от содержания талька сохраняется таким же, как и для необлученных композиций (рис. 5). Следует отметить, что у необлученных и облученных композиций с увеличением содержания талька до 8%  $E$  растет. Зависимости  $\sigma_p$  и  $\epsilon_p$  от содержания талька, соответствующие разным дозам облучения ( $0,01-0,1$  МГр), совпадают.

Таким образом, изучение композиций на основе ПА-610 показало, что введение ИЗС и спивающих добавок с последующим облучением композиционного материала существенно повышает его физико-механические свойства. Облученные композиции не переходят в вязкотекучее состояние, что расширяет температурную область работоспособности, изготовленных из этих композиций изделий.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сирота А. Г. // Модификация структуры и свойств полиолефинов. 2-е изд. М., 1974. С. 172.
2. Соломко В. П. // Наполненные кристаллизующиеся полимеры. Киев, 1980. С. 264.
3. Деев Ю. С., Субботин Ю. С., Рябов Е. А. // Пласт. массы. 1980. № 4. С. 52.
4. Майзель Н. С., Балабанова В. А., Казарян Л. Г., Зезина Л. А., Загорская З. Г. // Пласт. массы. 1987. № 11. С. 20.
5. Трелоар Л. // Физика упругости каучука/Под ред. Кувшинского Е. В. М., 1953. С. 240.

6. Кузнецов В. В. Дис. . . канд. техн. наук. М.: НИИПМ, 1977. 208 с.  
7. Аскадский А. А. // Деформация полимеров. М., 1973. С. 448.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
04.11.88

N. S. Maizel', L. A. Zezina, Z. G. Zagorskaya, L. G. Kazaryan,  
I. M. Abramova, V. A. Vasil'eva, Ye. V. Maslova, V. A. Balabanova

INFLUENCE OF THE COMPOSITION AND IRRADIATION  
ON THE STRUCTURE AND PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES  
OF COMPOSITIONS ON THE BASIS OF POLYAMIDE-610

S u m m a r y

Influence of diallyl isophthalic ester and triallyl isocyanuric ester (crosslinking additives) and talcum (artificial structurization nucleus) as well as of irradiation on the structure and physico-mechanical properties of compositions on the basis of PA-610 has been studied. Additive effect on the character of the supermolecular structure, crystallinity and mechanical properties is discussed. The change of mechanical properties of compositions under irradiation is related mainly with the formation of the threedimensional network in the amorphous phase. The most effective crosslinking agent for the case of irradiation is triallyl isocyanuric ester.