

31. Структурирование сополимера этилена с винилацетатом органическими пероксидами / А.Я. Маркина, А.П. Ювченко, М.М. Ревяко, В.Я. Полуянович // Теория и практика каталитических реакций и химии полимеров: Межвузовский сб. научных тр. – Чебоксары: ЧГУ, 1990. – С. 85-88.

32. Исследование процесса структурирования наполненного сополимера этилена с винилацетатом / А.Я. Маркина, А.П. Ювченко, В.Я. Полуянович и др. // Весці Акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. 1993. – № 4. – С. 78-80.

33. Маркина А.Я., Полуянович В.Я., Ревяко М.М. Влияние модифицирующей системы на основе гексаметилентетрамина и гидрохинона на свойства наполненного полиэтилена // Журнал прикл. химии. – 1982. – Т. 55. – № 9. – С. 2145-2146.

34. Полуянович В.Я., Маркина А.Я., Ревяко М.М. Влияние модифицирующих систем на основе гексаметилентетрамина и резорцина на свойства наполненного ПЭ // Пластические массы. – 1983. – № 7. – С. 26-27.

35. Полуянович В.Я., Маркина А.Я., Ревяко М.М. Влияние модифицирующих систем на основе ангидроформальдегиданилина и резорцина на свойства наполненного полиэтилена // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1983. – Т.26. – № 8. – С. 987-990.

36. Регулирование свойств композитов полиэтилена / В.Я. Полуянович, В.В. Яценко, Н.А. Кречко и др. // Новые конкурентоспособные и прогрессивные технологии, машины и механизмы в условиях современного рынка: Матер. междунар. научно-техн. конф. – Могилев, 2000. – С. 154.

37. Песецкий С.С., Полуянович В.Я., Касперович О.М. Технология клеев-расплавов, получаемых с использованием полиолефинов, модифицированных прививкой функциональных групп // Труды Белорус. госуд. технол. ун-та: Сер. химии и технологии орг. в-в. – Минск, 2000. – Вып. 8. – С. 63-68.

38. Исследование адгезионного взаимодействия со сталью полиэтилена, модифицированного малеиновым ангидридом / О.М. Касперович, С.С. Песецкий, В.Я. Полуянович, Л.М. Харлан // Труды Белорус. госуд. технол. ун-та : Сер. химии и технологии орг. в-в. – Минск, 1994. – Вып. 2. – С. 21-24.

УДК 678.675:678.019.391

Г. Хапугалле, аспирант; Н.Р. Прокопчук, профессор

ИЗМЕНЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУР СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ПА-6 ПРИ ТЕПЛОВОМ СТАРЕНИИ

The influence of polyamide-6 heat aging on changes of its' molecular and per-molecular structures has been studied. It has been shown that HA introduction into polyamide-6 films reduces the amount of carboxyl groups.

Метод ИК-спектроскопии давно применяется для исследования полиамидов [1]. Достаточно широко он используется для исследования изменения молекулярной структуры ПА-6 при тепловом старении [2], а также для изучения эффективности термостабилизации поликапроамидных материалов [3]. Известно [2], что при термоокислительном старении ПА-6 в ИК-спектре появляются, одновременно с изменением деформационно-прочностных свойств, полосы поглощения в области $1700-1800\text{ см}^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям групп $\text{C}=\text{O}$ карбонилсодержащих продуктов типа альдегидов, кетонов, кислот и др. в окисленном полимере и свидетельствующие об увеличении числа молекулярных разрывов, в первую очередь в аморфных областях полиме-

ра. Как показано в работе [4], накопление карбонильных соединений и изменение механических свойств полимерного материала вызываются одной и той же причиной. Поэтому кинетика накопления карбонильных групп, полученная методом ИК-спектроскопии, достаточно хорошо характеризует кинетику процесса термоокислительной деструкции. В данном исследовании степень термоокислительной деструкции пленок из ПА-6 оценивали по изменению интенсивности ИК-полосы поглощения при 1725 см^{-1} , обусловленной валентными колебаниями $\text{C}=\text{O}$ в кислотных концевых группах макромолекул ПА-6, возмущенными водородной связью [2, 5]. Оптическая плотность этой полосы была отнесена к единице толщины пленок. Изменение интенсивности ИК-полосы поглощения при 1725 см^{-1} оценивали в относительных единицах: $[(D/h)_{\text{ст}} - (D/h)_{\text{нест}}] / (D/h)_{\text{нест}}$, где индексы «ст», «нест» — старенные и нестаренные образцы соответственно. Полученные данные сведены в табл. 1.

Таблица 1
Накопление карбонильных групп в макромолекулах ПА-6 при тепловом старении пленок (содержание стабилизатора 0,3 мас.%, пленки получены при вакуумной сушке с $T=20^\circ\text{C}$, температура старения пленок 200°C , время старения 8 ч и 12 ч)

Стабилизатор	$D_{1725}/h(\text{мкм})$			$\frac{(D/h)_{\text{ст}} - (D/h)_{\text{нест}}}{(D/h)_{\text{нест}}}$	
	0 ч	8 ч	12 ч	8ч	12 ч
—	0,0019	0,026	0,041	12,7	20,6
ТС-6	0,0025	0,014	0,021	4,6	7,4
ТС-8	0,0036	0,019	0,025	4,3	5,9
ТС-11	0,0033	0,016	0,021	3,8	5,4
ТС-15	0,0028	0,014	0,019	4,0	5,8
ТС-16	0,0038	0,019	0,025	4,0	5,6
ТС-17	0,0041	0,020	0,027	3,9	5,6
ТС-18	0,0035	0,027	0,035	6,7	9,0
ТС-25	0,0033	0,026	0,034	6,9	9,3
ТС-26	0,0036	0,029	0,038	7,1	9,6
ТС-34	0,0037	0,025	0,032	5,8	7,6
ТС-66	0,0037	0,019	0,024	4,1	5,5
ТС-8 + Диафен ФП (5:1)	0,0021	0,007	0,009	2,3	3,3
ТС-8 + Н-1 (5:1)	0,0029	0,011	0,014	2,8	3,8
Химасорб 944	0,0046	0,022	0,029	3,8	5,3
Стабилизатор фирмы «Циммер»	0,0028	0,013	0,016	3,6	4,7

Из таблицы видно, что с увеличением времени старения относительное изменение интенсивности ИК-полосы, соответствующей колебаниям $\text{C}=\text{O}$ в карбоксильных концевых группах макромолекул ПА-6, закономерно возрастает для всех исследованных образцов. Этот параметр снижается в случае самой эффективной термостабилизации приблизительно в 5-6 раз: с 12,7 до 2,3 при 8 ч старения и с 20,6 до 3,3 при 12 ч старения, то есть варьируется в широких пределах, надежно ранжируя стабилизаторы в ряд эффективности ингибирования термоокислительных процессов при старении пленок ПА-6. Поскольку накопление концевых COOH -групп свидетельствует о возрастающей деструкции макромолекул полимера, можно сопоставить коэффициенты стойкости K_{σ} и K_{ϵ} пленок с относительным изменением интенсивности ИК-полосы при 1725 см^{-1} и убедиться в наличии корреляционных взаимосвязей.

Известно [6, 7], что при тепловом старении полиамидных материалов происходят изменения их кристаллической структуры. В жестких условиях теплового старения (180°C и выше) деструкция макромолекул обычно сопровождается уменьшением степени кристалличности материалов (их аморфизацией) и переходом кристаллической модификации α в кристаллическую модификацию β . Согласно общераспространенной в настоящее время точке зрения, α -кристаллическая модификация ПА-6 имеет моноклинную ячейку с плоской растянутой конформацией цепей («зигзаг»). Водородные связи образованы лежащими в плоскости ab антипараллельными цепями, что приводит к возникновению «сетчатых слоев» [6, 7].

α -Форма образуется при медленном равновесном охлаждении расплавов ПА-6 в процессе получения пленок медленным испарением растворителя, а также при термо-вытяжках пленок и волокон. В α -форме соседние сегменты в сшитой водородными связями плоской структуре повернуты друг относительно друга таким образом, чтобы легко реализовались все водородные связи.

Предложено несколько моделей, описывающих структуру γ -формы. В соответствии с одной из них цепи в этой структуре имеют скрученную спиральную конформацию и ячейка содержит одну цепь, то есть направление макромолекул в решетке в пределах одного кристаллита является параллельным, водородные связи образуют пространственную сетку, связывая каждую макромолекулу с четырьмя соседними, чередуясь вдоль цепи в направлениях 100 и 010. Согласно другой, кристаллит состоит из слоев параллельных цепей, внутри которых лежат водородные связи. Направления цепей противоположны в соседних слоях или статистически чередуются от слоя к слою.

На дифрактограммах материалов из ПА-6 α -форма проявляется в виде двух максимумов при значениях углов 2θ : $24,0^{\circ}$ и $20,5^{\circ}$, а γ -форма — в виде одного максимума при 2θ , равного $21,4^{\circ}$ [7]. В мягких условиях старения при температурах 100 – 160°C в поверхностных слоях двусторонних лопаток из ПА-6 наблюдается рост степени кристалличности и полиморфный переход кристаллической структуры из γ - в α -модификацию [8, 9]. При 120°C начинают разрушаться водородные связи.

В жестких условиях старения при 180°C резко увеличивается частота колебаний кристаллической решетки и в процесс старения вовлекаются помимо аморфных областей и кристаллиты. С повышением молекулярной подвижности возрастает химическая реакционная способность твердого тела. В результате высокоупорядоченная α -модификация переходит в менее упорядоченную γ -модификацию, а общая степень кристалличности снижается [10]. Фазовый переход α - в γ -модификацию обусловлен анизотропией теплового колебания решетки.

Результаты влияния стабилизаторов на изменение степени кристалличности двусторонних лопаток в процессе их теплового старения представлены в табл. 2.

Из таблицы видно, что в данных условиях старения нестабилизированный образец существенно аморфизуется. Химасорб 944 защищает достаточно эффективно макромолекулы ПА-6, деструкция в аморфных областях протекает неглубоко, аморфизация небольшая. ТС-8 и его смеси с Н-1 и Диафеном ФП, а также ТС-66 эффективно ингибируют радикальные процессы термоокислительной деструкции макромолекул ПА-6, в результате деструктивные процессы в аморфных областях минимальны, не затрагивают кристаллиты, степень кристалличности остается неизменной. Более ярко различия в эффективности стабилизаторов прослеживаются на изменении кристаллических модификаций в ПА-6 при тепловом старении (рис.).

Изменение степени кристалличности двусторонних лопаток из ПА-6 при тепловом старении (температура — 177°C, время — 4 ч, среда — воздух)

Стабилизатор	Степень кристалличности δ , %	
	до старения	после старения
—	46	28
ТС-8	47	49
ТС-66	45	48
ТС-8 + Н-1 (5:1)	44	46
ТС-8 + Диафен ФП (5:1)	50	52
Химасорб 944	45	40

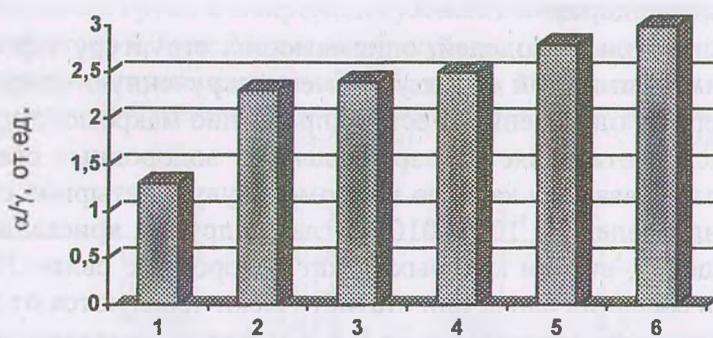


Рис. Соотношение α - и γ - модификаций кристаллической фазы после старения (177°C, 4 ч) в двусторонних лопатках из ПА-6, стабилизированного 0,3 мас. %: 1 — без стабилизатора; 2 — Химасорб 944; 3 — ТС-8; 4 — ТС-66; 5 — ТС-8 + Н-1 (5:1); 6 — ТС-8 + Диафен ФП (5:1)

Из рисунка видно, что по ингибирующей способности стабилизаторы располагаются в следующий ряд в порядке убывания: ТС-8 + Диафен ФП (5:1) > ТС-8 + Н-1 (5:1) > ТС-66 > ТС-8 > Химасорб 944.

Высокое содержание α -формы в кристаллической фазе ПА-6 у образцов, хорошо защищенных от комплексного воздействия тепла и кислорода воздуха, можно объяснить следующим образом. Фазовый переход α - в γ -модификацию возможен лишь при достаточных по амплитуде анизотропных тепловых колебаниях кристаллической решетки. Кристаллиты связаны между собой через аморфные области проходными цепями. Деструкция затрагивает в первую очередь напряженные («держателе нагрузки») проходные цепи в аморфных областях. Если они слабо защищены стабилизатором или вообще не защищены, то в заданных условиях старения начинают интенсивно разрушаться. Концы макромолекул в кристаллитах получают большую свободу, легче осуществляется фазовый переход из α - в γ -модификацию. Очевидно, что соотношение кристаллических модификаций α/γ должно коррелировать с коэффициентами сохранения прочности K_σ и относительного удлинения при разрыве K_ϵ при тепловом старении однотипных образцов в идентичных условиях (чем выше значения α/γ , тем больше K_σ и K_ϵ , так как прочность определяется в первую очередь числом цепей, «держателе нагрузки» в аморфных областях).

Таким образом, исследования твердофазной термоокислительной деструкции (теплового старения) пленок, отлитых из раствора и лопаток, полученных литьем под давлением, на наш взгляд, вполне убедительно свидетельствует о высокой ингибирующей эффективности ТС-8 и ТС-66 и, особенно, их смесей с промышленными ароматическими дифениламинами (Н-1 и Диафен ФП) в соотношении 5:1 процессов старения ПА-6. Они обеспечивают более высокую термостабильность изделий из ПА-6 даже по сравнению с лучшими термостабилизаторами, производимыми в России, на Украине и в странах Европы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. — М.: Химия, 1976.
2. Пахомов П.М., Герасимов Л.С., Баранова С.А., Шаблыгин М.В. Изменение структуры и механических свойств поликапроамида при тепловом старении // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б, 1984. — Т.26. — №2. — С.153-157.
3. Кутыгина Л.В., Когерман А.Г., Фролков Ю.А. и др. Исследование поликапроамидных нитей, модифицированных термостабилизаторами Н-1 и Н-3 // Химические волокна. — 1985. — №1. — С.13-15.
4. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. — М.: Наука, 1982.
5. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. — М.: Мир, 1965. — С.173.
6. Джейл Ф.Х. Полимерные монокристаллы / Под ред. С.Я. Френкеля. — Л.: Химия, 1968.
7. Кудрявцев Г.И., Носов М.П., Волохина А.В. Полиамидные волокна. — М.: Химия, 1976.
8. Голиздра Т.Д., Лапшова А.А., Коваленко Е.З., Райз Л.Г. Изменение кристаллической структуры полиамидных пленок при разных воздействиях // Каучук и резина. — 1988. — №3. — С.17-19.
9. Павлов П.Н., Кудрявцева Г.А., Абрамова И.М. и др. Физические превращения и изменение механических свойств при тепловом старении алифатических полиамидов // Высокомолекулярные соединения. — 1987. — Т.А. — №4. — С.871-875.
10. Зезина Л.А., Казарян Л.Г., Кудрявцева Г.А., Павлов Н.Н. Взаимосвязь теплофизических параметров кристаллической решетки и предельной температуры теплового старения алифатических ПА // Пластмассы. — 1987. — №7. — С.45-47.