

Я.М. Паушкин (докт.техн.наук), Н.А. Дервояд

## ПОВЫШЕНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИКАПРОАМИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

Наиболее перспективным направлением применения полимеров в промышленности является использование их в виде различных металло-полимерных систем, в частности тонкослойных полимерных покрытий и пленок.

В литературе почти не имеется сведений об изменении физико-механических свойств тонкослойных полимерных покрытий в процессе термоокислительного старения и о возможности применения выпускаемых промышленностью ингибиторов (антиоксидантов) с целью увеличения срока службы покрытий при повышенных температурах. Интенсивное развитие техники предъявляет к тонкослойным покрытиям и пленкам все более жесткие требования, в том числе в отношении стойкости к термическим воздействиям в сочетании с высокой механической прочностью. В связи с этим задача повышения термостабильности полимерных покрытий путем изыскания новых эффективных ингибиторов (антиоксидантов), вводимых в полимер и препятствующих процессу старения и увеличивающих срок службы полимера, имеет большое народнохозяйственное значение.

Полиамиды при эксплуатации быстро стареют от действия тепла, света, кислорода воздуха, влаги и теряют свои ценные физико-химические и механические свойства [1].

В качестве объекта исследований взят поликапроамид (ПКА) СТУ-1008-63. Порошкообразный поликапроамид для покрытий

был получен методом химического переосаждения ПКА из раствора в  $\epsilon$ -капролактаме и имел следующие характеристики: температуру плавления  $486^{\circ}\text{K}$ ; содержание низкомолекулярных соединений 3,44%; удельную вязкость 0,5% раствора в трикрезоле 0,6; дисперсность 200 мк и ниже.

В качестве ингибиторов термоокислительной деструкции было выбрано около 10 веществ, полученных в промышленности, а также синтезированных в отделе нефтехимии ИФОХ АН БССР (табл. 1).

Ингибированные композиции с 0,5%-ным содержанием ингибитора с последующим высушиванием композиции в вакуумном термостате до влажности 0,3%.

Эффективность выбранных ингибиторов и кинетика термоокислительной деструкции была исследована методом дифференциально-термического анализа (ДТА) на дериватографе системы "Рқulik" [2] на основе ПКА с 0,5%-ным содержанием

Табл. 1. Свойства исследованных ингибиторов

Номер ингибитора на рис. 1	Ингибитор	Температура плавления, $^{\circ}\text{K}$	Растворитель
2	Фенил- $\beta$ -нафтиламин (неозон Д)	381	Этиловый спирт, ацетон
3	N; N-ди- $\beta$ -нафтил- $n$ -фенилендиамин (диафен НН)	508	Этиловый спирт
4	Гидрохиондисульфид	-	Ацетон
6	$n$ -аминофенилферроценилен	412-413	"
7	Диизопропилдитиофосфат цинка (ДДФ цинка)	408	"
8	Бис-/2-метил-5-трет-бутил-4-окси-фенил/-моносulfид (сантонокс)	431	"
9	2,2-/ $n$ -фенил-аминофеноксиди-этиловый эфир или "Н-1"	377-378	Этиловый спирт, бензол
14	4,4-Диаминодифенилдисульфид (дитиоанилин)	369	Ацетон
30	2-/2-окси-5-метил-фенил/-бензотриазол (тинувин 326)	402	"
16	Амид ортодикарбоновой кислоты бензола (фталимид)	507-511	"

Табл. 2. Дифференциально-термический анализ ПКА-композиций (навеска  $300 \pm 0,005$  мг)

№ п/п	№ ингибитора на рис.1	Температура плавления композиции, °К	Изменение навески, мг			Изменение навески при 573 К, %	Температура начала разложения, °К
			при 373 °К	при 473 °К	при 573 °К		
1	—	483	6	16,5	32	10,1	533
2	2	478	6	19	29	9	549
3	3	494	3,5	13	20	6,8	553
4	4	485	4	15,5	28	8,95	543
5	6	487	5	17	31	10,3	533
6	7	484	5	16,8	26	8,68	545
7	8	479	4,5	16	26,5	8,95	543
8	9	483	4	14	21	7	549
9	14	488	6	17	30	9,75	538
10	16	483	3,5	15	29	9	541
11	30	491	3,5	15	26	8,68	549

каждого ингибитора. Температура образца повышалась от 293 до 578 °К со скоростью 2,2 °К в минуту (табл. 2).

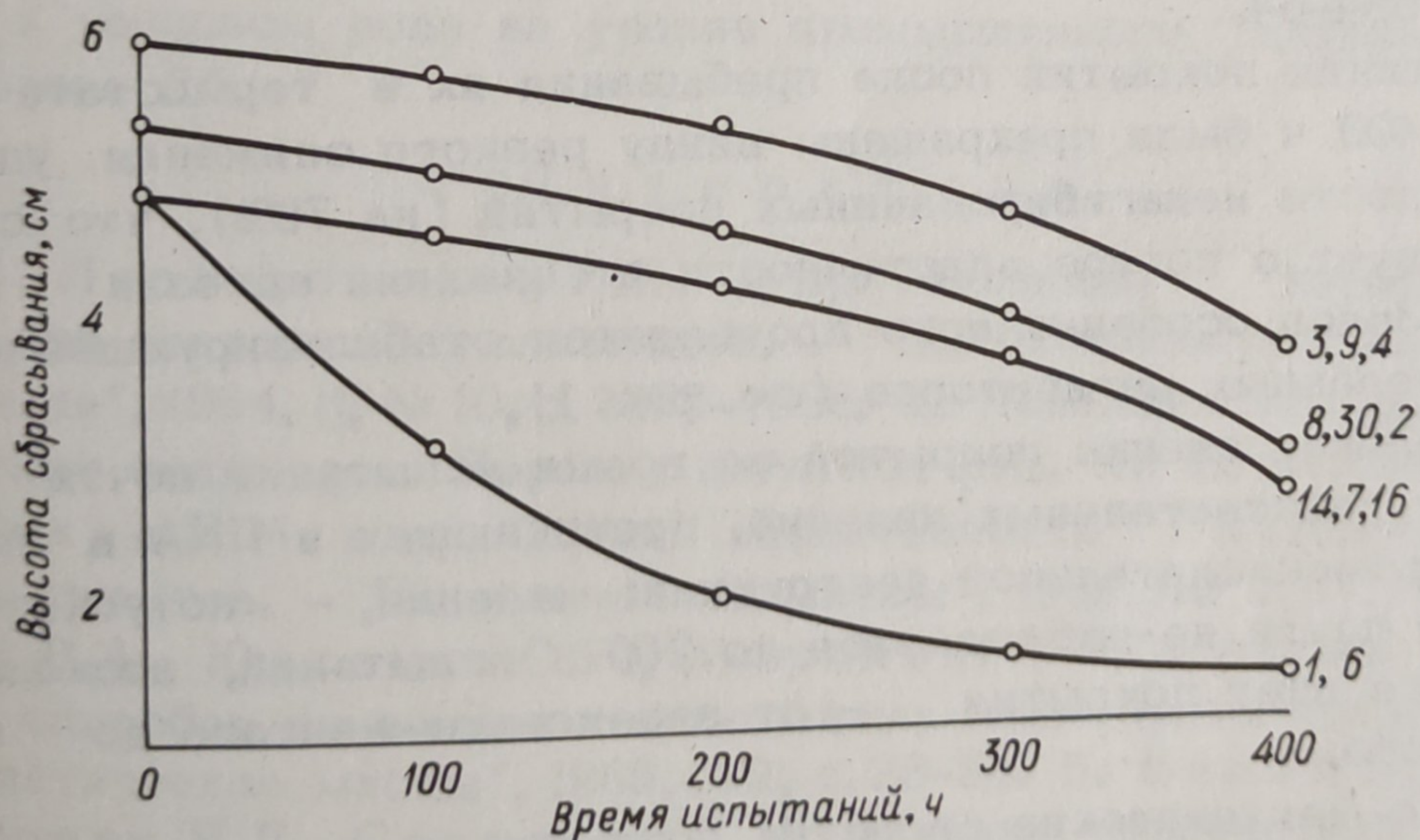


Рис. 1. Изменение ударной твердости покрытий, термоокисленных при 413°К: 1 — ПКА без ингибитора; 2,3,4,6,7,8,9,14,16,30 — ПКА с ингибиторами, указанными в табл. 1.

Об эффективности введенного ингибитора можно судить [3] по кинетике весовых потерь (кривая ТГ, рис.1) или по термограмме, определив на кривой ДТА температуру начала интен-

сивного разложения композиции (см. табл. 2). Из табл. 2 видно, что введенные в ПКА ингибиторы значительно замедляют термоокисление в тепловом поле по сравнению с неингибированным ПКА. При этом они увеличивают термостабильность полимера, повышая температуру начала интенсивного разложения поликапромида на  $15-20^{\circ}\text{K}$ , сдвигая экзотермический пик на кривой ДТА в область более высоких температур. Тем самым расширяется область между температурой плавления и температурой разложения полимера при переработке.

На предварительно опескоструенные и обезжиренные ацетонном стальные пластины (образцы  $30 \times 30 \times 5$  мм из ст. 3) нанесены покрытия вибровихревым способом [4] при температуре  $533^{\circ}\text{K}$  в течение 5 с. Покрытия охлаждались на воздухе, испытания ингибированных и неингибированных покрытий производились одновременно в идентичных условиях. Покрытия осматривались через 50 ч.

Процесс термоокисления исследовали в воздушном термостате типа ВН-5805А при  $413^{\circ}\text{K}$ . Методика оценки прочностных свойств поликапроамидных покрытий описана в работе [5]. При этом разрывная прочность покрытий определялась на машине ЦМ-10, микротвердость - на приборе ПМТ-3, ударная твердость - на приборе У-1А. Удельная вязкость 0,5%-ного раствора ПКА в трикрезоле определялась вискозиметрически по ГОСТ 11034-64.

Испытания покрытий после пребывания их в термостате в течение 400 ч были прекращены ввиду резкого снижения ударной твердости неингибированных покрытий (на 70%), что свидетельствует о потере эластичности и снижении адгезии покрытия. Здесь особенно ярко проявляется стабилизирующее действие введенных ингибиторов (см. рис. 1).

Визуальная оценка покрытий во время испытаний почти не отражает действительных явлений, протекающих в ПКА в процессе термоокислительной деструкции: меления, потускнения покрытия почти не наблюдается до 200 ч испытаний, несколько изменяется цвет покрытия - от зеленовато-желтого до коричневатого.

Физико-механические свойства покрытий резко меняются: разрывная прочность неингибированных покрытий уже через 100 ч испытаний падает на 70%, в то время как ингибированные покрытия с ингибиторами 9, 3, 4, 8, 2, 30, 16 (наименование ингибиторов в табл. 1) теряют в процессе термоокислительного старения всего 40-50% разрывной прочности от исходного значения. При этом относительное удлинение падает

для неингибированных покрытий на 75%, для ингибированных – всего на 30–50% от исходного значения. Микротвердость покрытий растет постепенно вследствие процесса вторичной кристаллизации ПКА, через 300 ч выдержки покрытий в термостате микротвердость увеличивается на 40–45%. Затем после 300 ч испытаний она постепенно уменьшается вследствие изменения когезионных свойств ПКА из-за интенсивно протекающего процесса термоокислительной деструкции, сопровождающейся появлением трещин на покрытии, различимых невооруженным глазом.

Вискозиметрические исследования покрытий показали эффективность введенных в ПКА ингибиторов, значительно замедляющих процесс термостарения. После 100 ч выдержки покрытий в термостате удельная вязкость ингибированных покрытий снизилась всего на 20%, в то время как удельная вязкость неингибированных покрытий – на 45% от исходного значения.

### В ы в о д

В результате проведенных исследований выявлено, что изучаемые нами семь ингибиторов: диизопропилдитиофосфат цинка 2,2 – /п-фениламинофеноксидиэтиловый эфир; 4,4 – диаминодифенилдисульфид, тинувин 326; амидортодидикарбоновой кислоты бензола; гидрохиондисульфид; бис-/2-метил-5-трет-бутил-4-оксифенил-/–моносулфид – защищают поликапроамидные покрытия в тепловом поле на уровне промышленного антиоксиданта "неозона Д".

### Л и т е р а т у р а

1. Левантовская И.И. и др. Механизм термоокислительной деструкции полиамидов. – "Высокомолекулярные соединения", 1964, 6, № 10, с. 1885–1888. 2. Новейшие методы исследования полимеров. Перев. с англ. под ред. Ки Б. М., 1966. 3. Коварская Б.М. и др. Оценка эффективности стабилизаторов термопластов. – "Пластические массы", 1968, №2, с.67. 4. Белый В.А., Юркевич О.Р., Миронович Л.Л. Анализ некоторых способов нанесения тонкослойных полимерных покрытий. – "Пластические массы", 1965, №2, с.28–31. 5. Белый В.А., Миронович Л.Л., Соголова Т.И. Влияние термических режимов на надмолекулярные структуры и некоторые свойства поликапроамидных покрытий. – "Механика полимеров", 1969, №2, с. 195–200.