

Введение Введение в полимеры добавок, позволяет получить свойства, качественно отличающиеся от свойств характерных для материалов полимерной группы. К таким свойствам относятся улучшенные механические, электромагнитные, физико-химические характеристики. Что значительно расширяет сферы их применения и рынки сбыта [1]. В настоящее время особое внимание уделяется разработке новых полимерных материалов на основе олигомерных технологий, которые позволяют получать полимеры с улучшенным комплексом функциональных характеристик [2]. Интенсивно развивающимся направлением является создание полимерных материалов, содержащих жёсткие каркасные норборнанные фрагменты. Внедряя в полимерную матрицу норборнанные фрагменты, можно надеяться на получение полимеров со специальными свойствами [3]. Целью данной работы являлось проанализировать влияние диэтиленгликоля (ДЭГ) и эндаического ангидрида (ЭА) и продукта их поликонденсации (ПЭЭА): на анионную полимеризацию  $\epsilon$ -капролактама ( $\epsilon$ -КЛ), а также на физико-механические свойства ПКА. Экспериментальная часть

Объектом исследования в работе являлся ПКА, полученный анионной полимеризацией  $\epsilon$ -КЛ в лабораторных условиях по методике [4]. В качестве активатора использовался промышленный активатор Bruggolen C 20 P. В качестве катализатора использовалась натриевая соль (Na-КЛ), синтезированная по методике [5]. В качестве добавок использовался ЭА, ДЭГ, ПЭЭА. Введение добавок осуществлялось через 10, 15, 20, 30 минут после введения активатора. ПЭЭА был получен путем высокотемпературной поликонденсации в токе азота при температуре 140°C в течение двух часов и в течение 6-10 часов при 200°C до достижения заданного кислотного числа. Мольное соотношение реагентов ЭА и ДЭГ составляли [1:1,2]. Исследование методом ДСК проводилось на калориметре DSC-1 марки METTLER TOLLEDO. Скорость нагрева образца 3°C/мин. Термомеханический анализ осуществлялся на анализаторе TMA 402F1 (Netzsch), индентор – пенитрация. Скорость нагрева 3°C/мин. Термограммы образцов снимались на термогравиметрическом, дифференциальном термическом анализаторе STA6000 (Perkin Elmer) при скорости нагрева 3°C/ мин. ПТР определялся в соответствии с ГОСТ 11645-83 на капиллярном вискозиметре типа ИИРТ с диаметром капилляра  $0,2095 \pm 0,0005$  см. Температура испытаний составляла 230°C, нагрузка – 2,16 кг. Определение физико-механических свойств проводилось на разрывной машине Inspect mini. Водопоглощение определялось выдерживанием полученных образцов в дистиллированной воде до прекращения изменения массы образца. Результаты и их обсуждение

Изучение влияния ДЭГ с ЭА, а также ПЭЭА на процесс полимеризации  $\epsilon$ -КЛ показало, что реакция не идет, даже при существенном увеличении содержания катализатора и активатора. Введение компонентов на любой стадии, приводило к полной остановке реакции. Подобный эффект наблюдался при варьировании содержания добавок от 10-2 до 1 мол.%. Следует отметить, что в системе, не

содержащей ДЭГ с ЭА, а также ПЭЭА наблюдалось увеличение вязкости уже через 15-20 минут после введения активатора. Однако при введении ПЭЭА через 30 минут после введения активатора реакция останавливалась, а реакционная масса чернела. При этом снижалась вязкость системы. Таким образом, ПЭЭА выступал в качестве ингибитора, а также деструктанта полимеризации  $\epsilon$ -КЛ. Получить ПКА оказалось возможным только, при использовании ПЭЭА в концентрации 10-4 мол.%. При этом выход полимера составил 77%, тогда как для ПКА без олигоэфира – 98%. Из данных, полученных методом ДСК, видно, что для ПКА, содержащего ПЭЭА наблюдается большое количество непрореагировавшего  $\epsilon$ -КЛ, а также широкий пик плавления (130-180 °C), в то время как немодифицированный ПКА характеризуется узким пиком плавления и равновесной температурой плавления равной 220°C. Рис. 1 – ДСК - кривые поликапроамида: 1 – без добавок, 2 – содержащего ПЭЭА (10-4 мол.%)

Термомеханическая кривая ПКА, содержащего ПЭЭА, характеризуется низкими значениями температур начала размягчения (204°C) и текучести (рис. 2). Рис. 2 – ТМА - кривые поликапроамида: 1 – без добавок, 2 – содержащего ПЭЭА (10-4 мол.%). Наличие низкомолекулярных фракций в структуре полимера приводит к снижению термостойкости образцов, твердости и физико-механических свойств. Как показано на рисунке (рис. 3) образцы, содержащие ПЭЭА, теряют вес при более низкой температуре, чем ПКА без добавок. Рис. 3 – ТГА-кривые поликапроамида: 1 – без добавок, 2 – содержащего ПЭЭА (10-4 мол.%)

Большое содержание низкомолекулярных фракций привело к ПТР 5,13 г/10мин, по сравнению 2,49 г/10мин немодифицированного ПКА. Кроме того, он обладал высоким значением водопоглощения (4,5%), низкими физико-механическими свойствами ( $\sigma_r = 22$  МПа,  $\epsilon = 67\%$ ). Таким образом, в работе впервые было изучено влияние ЭА, ДЭГ и ПЭЭА на процесс анионной полимеризации ПКА. Показано, что реакцию с ПЭЭА возможно проводить только при концентрации ПЭЭА меньше 10-4 мол.%.