

УДК 678.01:54+678.675

О ДЕЙСТВИИ СОЛЕЙ ХРОМА И АЛЮМИНИЯ НА СМЕШАННЫЕ
ПОЛИАМИДЫ

Н. Н. Павлов, Г. А. Арбузов, С. А. Павлов, Яо Де-ин

Спирторастворимые смешанные полиамиды зарекомендовали себя как материалы, широко применяющиеся в различных отраслях промышленности. В частности, полиамиды марки АК 60-40, 548, ультрамид 1С получили распространение в производстве искусственной кожи и других пленочных материалов. Однако большие остаточные деформации и излишняя жесткость, присущие полиамидам, накладывают известные ограничения на их использование. Пластификация полимеров органическими веществами, как правило, приводит к временному эффекту из-за миграции последних из пленки или их вымываемости водой. В связи с этим представляется перспективным введение в полиамиды солей поливалентных металлов [1], комплексные ионы которых, образуя при определенных условиях комплексы с функциональными группами макромолекул, вступают с ними в достаточно устойчивую координационную связь.

При использовании низкомолекулярных веществ, моделирующих полиамиды по функциональным группам (амидные, имидные, карбоксильные, аминные), было установлено, что в случае солей хрома (III) связывание преимущественно происходит по карбоксильным и амидным группам [2, 3], а для солей алюминия — по месту аминных и амидных групп [4].

Настоящая работа посвящена изучению действия солей хрома (III) и алюминия на некоторые механические свойства пленок полиамида. В качестве объекта исследования был взят спирторастворимый полиамид марки АК 60-40 (60% гексаметилендиаминадипината + 40% капролактама).

Для введения солей в полимер был выбран метод смешения их растворов с последующим удалением общего растворителя. Это предопределило выбор таких соединений хрома и алюминия, как CrCl_3 и AlCl_3 , которые имеют с полиамидом общий растворитель: 60—80%-ный этанол. Использование азотнокислых солей, а также спирторастворимых, нежелательно, так как нитрат-ион вызывает окислительную деструкцию полимера.

Предварительно готовили 10%-ные растворы полиамида в 80%-ном этаноле, в которые вводили определенные количества спиртовых растворов хлорида хрома и алюминия известных концентраций. После смешения раствор выливали на полиэтиленовую подложку и сушили при 80°. Таким способом были приготовлены пленки исходного полиамида и пленки, содержащие 3, 6 и 9% (от веса полимера) соли хрома (в пересчете на Cr_2O_3); 0,5, 1 и 3% соли алюминия (в пересчете на Al_2O_3), а также 3% + 3% и 6% + 3% соли хрома и алюминия, соответственно, при совместном присутствии.

Реологические свойства полученных пленок исследовали на динамометре Поляни следующим образом. Образец подвергали 100%-ному удлинению при скорости деформации 5,5 $\text{мм}/\text{мин}$, после чего снимали кинетику изменения напряжения в образце при постоянном удлинении (100%). Достаточно малая скорость деформации для достижения заданного удли-

нения позволяет изучить поведение образцов различных пленок при равных условиях исследования и объясняется тем, что пленки исходного полиамида релаксируют крайне медленно в отличие от пленок, содержащих соли, и при больших скоростях деформации их разрушение наступает при низких значениях удлинения. С другой стороны, пленки с солями хрома и алюминия, характеризующиеся низкими модулями эластичности, не требуют ощутимого напряжения для их удлинения менее, чем на 100%.

Прежде всего, была изучена зависимость рассматриваемых свойств пленок от времени, прошедшего с момента их образования. Как известно, свойства пленок, полученных из раствора, претерпевают существенные изменения в связи с удалением следов растворителя и уменьшением сольватных оболочек, ведущим к увеличению количества межмолекулярных связей. Кроме того, с течением времени макромолекулы принимают конформации, способствующие их более плотной упаковке, что приводит к важным структурным изменениям. Если первый процесс при обычных условиях длится не более месяца, то второй требует более длительного времени. Все это определяет рост остаточных деформаций и жесткости полиамидных пленок с течением времени.

Таблица 1

Напряжения (σ), возникающие в пленках при $\epsilon=100\%$, в зависимости от их состава и времени, прошедшего с момента их отлива

Состав пленки	Время, прошедшее с момента отлива пленки			
	1 сутки	10 суток	1 месяц	8 месяцев
Исходный полиамид	2,0	3,3	3,5	4,5
Полиамид, содержащий:				
3% соли хрома	1,6	2,2	2,3	2,7
9% » »	0,5	0,6	0,7	0,7
0,5% соли алюминия	1,5	1,7	2,0	3,0
1% » »	1,5	1,5	1,7	3,0
3% » »	0,1	0,2	1,1	1,9
3% соли хрома и 3% соли алюминия	0	0	0,4	1,5
6% соли хрома и 3% соли алюминия	0	0	0,4	0,4

Приложение: величины напряжений приведены в нГ/м^2 .

Это подтверждается данными табл. 1, из сравнения которых следует, что пленки, содержащие соль хрома, проявляют во времени более стабильные свойства; причем, при 9%-ном содержании CrCl_3 механические свойства остаются неизменными после 1 месяца «пролежки». Сказанное вполне согласуется со взглядами на соли хрома, как на стабилизаторы полиамида. В то же время в присутствии хлорида алюминия изменение свойств пленок во времени выражено весьма резко, что наводит на мысль о более устойчивом связывании структурных единиц полиамида соединениями хрома, чем соединениями алюминия, вызванном различиями в функциональности и размерах их комплексов.

Изменение во времени свойств пленок, содержащих 3% AlCl_3 , наглядно представлено на рисунке *a* (кривые 4, 3 и 2), где участок *I* показывает зависимость напряжение — удлинение и участок *II* — зависимость напряжение — время. Однако пленки, содержащие хлорид алюминия, даже после подобного «старения» остаются значительно мягче пленок исходного полиамида (рисунок *b*, кривая 1). При этом в результате релаксации напряжение падает в относительно равной степени в обоих случаях (табл. 2).

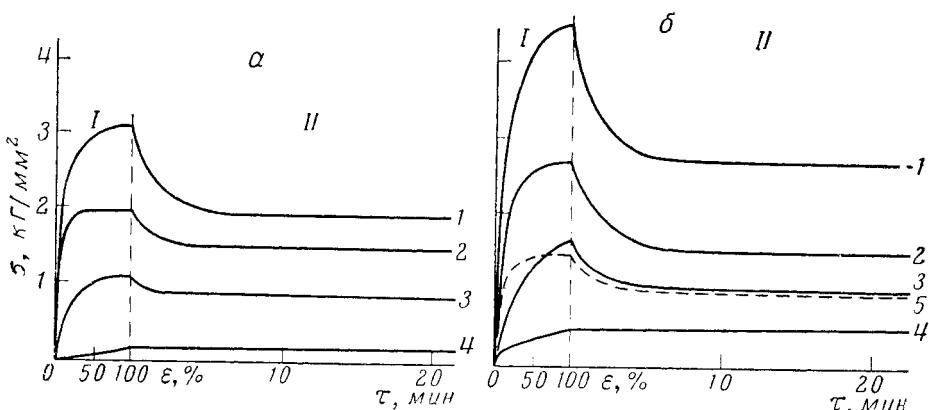
Таким образом, введение солей алюминия в полиамид вызывает пластифицирующий эффект [5].

Присутствие в полиамиде солей хрома также повышает «мягкость» его пленок, причем до определенного предела, в прямой зависимости

от содержания в них соли (рисунок *б*, кривые 2, 3 и 4). В этом случае зависимость σ (ϵ) принимает более прямолинейный характер, что объясняется эластифицирующим [6] действием солей хрома на полиамид [1].

Таблица 2
Релаксация напряжения в пленках при $\epsilon=\text{const}$ (100%)

Состав пленки	Установившееся напряжение, в % от первоначального
Исходный полиамид	60
Полиамид, содержащий:	
3% соли хрома	56
6% » »	63
9% » »	100
0,5% соли алюминия	63
1% » »	63
3% » »	63
3% соли хрома и 3% соли алюминия	60
6% соли хрома и 3% соли алюминия	100



Зависимость напряжения от удлинения и релаксации напряжения пленок: *а* — содержащих соль алюминия; *б* — содержащих соли хрома и алюминия

а — пленки, содержащие: 1 — 0,5 и 1% Al_2O_3 ; 2, 3 и 4 — 3% Al_2O_3 .
Пленки, испытанные после отлива: 1 и 2 — через 8 месяцев; 3 — через 1 месяц; 4 — через 10 суток.
б: 1 — пленки исходного полиамида. Пленки, содержащие: 2 — 3% Cr_2O_3 ; 3 — 6% Cr_2O_3 ; 4 — 9% Cr_2O_3 (или 6% Cr_2O_3 + 3% Al_2O_3); 5 — 3% Cr_2O_3 + 3% Al_2O_3 . Все пленки испытаны через 8 месяцев после отлива

При введении 9% CrCl_3 получаются эластичные пленки, при деформации которых зависимость σ (ϵ) прямолинейна (рисунок *б*, кривая 4); релаксации напряжения в этом случае не происходит. Как было проверено, такие пленки при удлинении даже на 400% не проявляют остаточных деформаций.

Таким образом, действие хлорида алюминия на полиамид вызывает пластификацию, а действие хлорида хрома — эластификацию полимера. Как в том, так и в другом случае это проявляется в «мягчении» пленок.

Сравнивая действие 0,5—1% хлорида алюминия (0,04—0,02 г иона алюминия на 100 г полиамида) (рисунок *а*, кривая 1) и 3% хлорида хрома (0,04 г иона хрома на 100 г полиамида) (рисунок *б*, кривая 2) на полиамид, следует отметить их близость по эффекту «мягчения» полимера. Следовательно, при равных количествах соединения алюминия более заметно модифицируют свойства полиамида, чем соединения хрома, но в то же

время первые лишиены способности стабилизации свойств полимера, о чем было сказано выше.

При изучении пленок, одновременно содержащих соли хрома и алюминия, было обнаружено, что их свойства близки к свойствам пленок, содержащих хлорид хрома в количестве, равном сумме процентных содержаний хрома и алюминия. Например, пленки с 3% CrCl₃ и 3% AlCl₃ (рисунок б, кривая б) напоминают по рассматриваемым свойствам пленки с 6% CrCl₃ (кривая 3) с той разницей, что для последних зависимость δ (ϵ) не имеет горизонтального участка, как это имеет место для пленок, содержащих, кроме соли хрома, соль алюминия. Это подтверждает различия в механизмах действия изучаемых соединений на полиамид. По рассматриваемым свойствам пленки с 6% CrCl₃ и 3% AlCl₃ аналогичны пленкам с 9% CrCl₃ (рисунок б, кривая 4). Таким образом, при введении в полиамид солей хрома или солей хрома и алюминия в определенных сочетаниях и количествах можно добиться близких эффектов модифицирования свойств полимера.

Выводы

1. Изучены некоторые механические свойства (зависимость σ — ϵ до ϵ , равного 100%; релаксация напряжения) пленок смешанного полиамида (марки АК 60-40), содержащих соли хрома и алюминия при раздельном и совместном присутствии.

2. Показана различная устойчивость во времени свойств полученных пленок в зависимости от присутствия в них солей хрома и алюминия.

3. Определено на основании изучения указанных свойств пленок, что соли хрома вызывают эластификацию, а соли алюминия — пластификацию полиамида.

4. Выяснено, что в определенных случаях соли хрома и смесь солей хрома и алюминия могут оказывать близкое модифицирующее действие на свойства полиамида.

Московский технологический институт
легкой промышленности

Поступила в редакцию
24 III 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Павлов, Г. А. Арбузов, Известия вузов, Технология легкой промышленности, 1, 24, 1960; 2, 15, 1960; 3, 31, 1960; 4, 33, 1960; 6, 55, 1960.
2. Э. Стиаси, Кожевенная химия, Гизлэгпром, 1934.
3. Н. Н. Павлов, А. Р. Кузнецова, Г. А. Арбузов, Известия вузов, Технология легкой промышленности, 2, 55, 1960; Научные труды МТИЛП, вып. 47, 22, 1960.
4. Н. Н. Павлов, А. Р. Кузнецова, Г. А. Арбузов, Известия вузов, Технология легкой промышленности, 2, 22, 1961.
5. Н. Н. Павлов, Г. А. Арбузов, Д. С. Пантелеева, Известия вузов, Технология легкой промышленности, 3, 20, 1961.
6. П. В. Козлов, Е. Ф. Русскова, Высокомолек. соед., 1, 918, 1959.

THE ACTION OF CHROMIUM (III) AND ALUMINUM SALTS ON MIXED POLYAMIDES

N. N. Pavlov, G. A. Arbuzov, S. A. Pavlov, Yao De-in

Summary

Based on a study of some mechanical properties (σ — ϵ dependence up to $\epsilon = 100\%$, stress relaxation) of mixed alcohol-soluble polyamide films and on the results of earlier investigations, it has been found that incorporation of chromium and aluminum chloride into the polyamide has an elastifying and plastifying effect on the polymer. The aluminum salt has a greater effect than the chromium, providing their contents are equal; however, in contrast with the films containing chromium, which acts as stabilizer, the films containing aluminum salts considerably modify their properties with time. In certain cases chromium salts and a mixture of chromium and aluminum salts have similar modifying effects on the polyamide.