

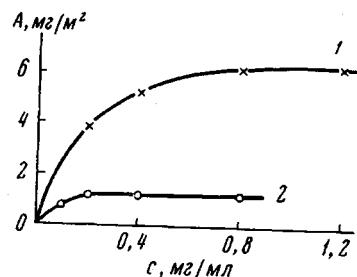
УДК 678.675:541.64

## ПОЛИАМИДЫ КВАЗИСЕТЧАТОЙ СТРУКТУРЫ

*Е. В. Тростянская, Ю. Н. Казанский, О. Я. Михасенок*

Линейные полимеры с повышенным числом межмолекулярных полярных контактов (физических зацеплений, физических узлов), разрушающихся только при температуре, близкой к температуре плавления полимера, и вновь возникающих при охлаждении его, удачно сочетают в себе технологические преимущества термопластов с положительными эксплуатационными свойствами сетчатых полимеров. Такое сочетание отчасти достигается в сополимерах, содержащих небольшое количество звеньев

Рис. 1. Изотермы адсорбции П-548 на поверхности ФФС (1) и КМ (2). А — Количество адсорбированного вещества; с — концентрация раствора



высокополярного мономера, и особенно удачно реализовано в структуре иономеров [1].

Не менее прочными должны быть межмолекулярные связи в полимере, создаваемые донорно-акцепторным комплексообразованием [2]. В литературе описаны наблюдения, показывающие, что линейные полимеры создают донорно-акцепторные комплексы с низкомолекулярными веществами, устойчивость которых столь же высока, как и аналогичных им комплексов, созданных из низкомолекулярных соединений [3]. Описано взаимодействие в растворе двух линейных полимеров с разнотипными замещающими группами, которое, по-видимому, объясняется донорно-акцепторным комплексообразованием [4].

Принимая во внимание перечисленные наблюдения, мы попытались создать межмолекулярные контакты высокой прочности введением в линейные полимеры наполнителя в виде мелкодисперсного отверженного полимера, функциональные группы которого создавали бы с функциональными группами линейных макромолекул донорно-акцепторные комплексы. При такой структуре материала должна не только повышаться плотность линейного полимера, но и каждая частица отверженной смолы должна играть роль полифункционального мостикообразователя, благодаря чему при температурах ниже температуры распада комплекса система приобретает жесткое строение, названное нами квазисетчатым. Ниже приводятся результаты исследования свойств одной из систем квазисетчатого строения, в которой в качестве отверженного полимера применена фенолформальдегидная смола (ФФС) (акцептор) с размером частиц 40–50 мк, в качестве линейного полимера — полиамид (донор).

Известно, что амины и амиды создают с фенолами достаточно устойчивые комплексы в соотношении 1:1 и 1:2 [2]. Были приведены во внимание и наблюдения [5] о влиянии новолачной ФФС на строение кристаллов поликапролактама. Можно было полагать, что отверженная ФФС будет не только создавать поперечные мостики между макромолекулами при температуре ниже температуры разрушения комплексов, но сможет одновременно регулировать кристаллообразование, служить противокислителем и отчасти наполнителем.

О взаимодействии амино- и амидогрупп полиамидов с фенольными группами, находящимися на поверхности порошка ФФС, свидетельствуют полученные нами данные по адсорбции ФФС полиамида из раствора, по изменению плотности наполненного полиамида, а также физико-механические свойства и влагоемкость полученного материала.

Наполнитель был изготовлен отверждением резольной ФФС с последующим длительным доотверждением измельченного порошка под вакуумом и удалением из него низкомолекулярных компонентов экстракцией спиртом. Порошок хранили в эксикаторе.

Наиболее полно о влиянии наполнителей на свойства наполненных композиций можно судить, зная величины их удельных поверхностей. Для этого хроматографическим методом анализа тепловой десорбции аргона [6] были определены удельные поверхности кварцевой муки (КМ) и порошка ФФС с различным размером частиц (см. ниже).

Размер частиц наполнителя, мк	менее 40	40—60	120—140
$S_{уд}$ КМ, м <sup>2</sup> /г	0,887	0,540	0,177
$S_{уд}$ ФФС, м <sup>2</sup> /г	2,342	0,774	0,267

Удельная поверхность кварцевой муки и порошка ФФС с переходом от одного размера частиц к другому изменяется в различной степени. Это связано с различной способностью частиц рассеиваться при ситовом фракционировании. Сопоставление влияния типа наполнителя на свойства полиамида проводили относительно его объемной доли ( $\phi$ ) или удельной поверхности ( $S$ ).

Плотность полиамида П-68 в зависимости от типа и количества наполнителя  
(Плотность полиамида П-68 — 1,0872 г/см<sup>3</sup>)

Объемная доля напол- нителя, $\phi$	Плотность композиций, г/см <sup>3</sup>				Коэффициент изменения плотности, К	
	П + ФФС, $\gamma_{ад}$	П + ФФС, $\gamma$	П + КМ, $\gamma_{ад}^*$	П + КМ, $\gamma$	П + ФФС	П + КМ
0,05	1,0956	1,0984	1,2563	1,1419	0,9974	1,1002
0,10	1,1035	1,1162	1,3941	1,2165	0,9886	1,1460
0,15	1,1116	1,1349	1,5054	1,2710	0,9795	1,1841

\* Количество КМ в композиции уточняли, сжигая навеску материала при 800°.

Примечание.  $\gamma_{ад}$  — плотность композиции, рассчитанная по правилу аддитивности;  $\gamma$  — плотность, определенная пикнометрически.

Изотерма адсорбции снята для раствора полиамида-548 в этиловом спирте, в который вводили порошки из отверженной ФФС (рис. 1). Аналогичные исследования проводили с КМ. При этом навески порошков брались такими, чтобы их общая поверхность была одинаковой. Согласно полученным данным величина адсорбционного слоя на поверхности частиц ФФС в 5—6 раз превышает величину адсорбционного слоя на поверхности частиц КМ.

Для дальнейших исследований применяли полиамид-68 (П-68), который совмещали с наполнителем смешиванием порошков или вводили наполнитель в уксуснокислый раствор полиамида в атмосфере азота. В последнем случае достигается более равномерное распределение наполнителя и создаются благоприятные условия для структурирования адсорбционных слоев на поверхности частиц наполнителя. Наполненный полиамид осаждали охлаждением раствора, отмывали от уксусной кислоты и сушили под вакуумом при 100°.

Изменение плотности полиамида в зависимости от типа и количества наполнителя, измеренное пикнометрически, приведено в таблице.

Особенно наглядно проявляется характер изменения плотности полиамида с наполнением в коэффициенте изменения плотности  $K$

$$K = \frac{\gamma_{\text{ад}}}{\gamma}$$

Плотность композиции, состоящей из полиамида, наполненного ФФС, возрастает более интенсивно, чем этого требует правило аддитивности, показывая, что полиамид у поверхности наполнителя имеет более высокую плотность и количество его в межфазовом слое возрастает с увеличением степени наполнения. Плотность полиамида, наполненного кварцевой мукою, возрастает со все большим отставанием от закона аддитивности по мере повышения степени наполнения. Следовательно, плотность полиамида в межфазовом слое меньше плотности полиамида, находящегося за пределами влияния наполнителя, т. е. образуется более рыхлая структура.

С целью выявления характера взаимодействия полиамида с частицами ФФС в расплаве были исследованы реологические свойства композиций при различной степени наполнения. Исследования проводили с помощью капиллярного вискозиметра АКВ-5 [7] при температуре 230° с капиллярами диаметром 2 мм и длиной 8 и 20 мм, что позволило исключить входовые потери. Кривые течения и вязкость чистого полиамида и наполненного ФФС или КМ, рассчитанные по методике, предложенной Виноградовым [8], представлены на рис. 2 и 3. Зависимость логарифма скорости сдвига на стенке капилляра от логарифма истинных напряжений сдвига имеет линейный

характер. Индекс течения ( $n = \frac{d \lg \dot{\gamma}}{d \lg \tau_{R_0}}$ )

для исследуемых систем равен 1,6—1,7 при напряжениях сдвига от  $25 \cdot 10^4$  до  $40 \cdot 10^5$  дин/см<sup>2</sup> и скоростях сдвига от 2500 до 2,5 сек<sup>-1</sup>.

С повышением температуры различие в толщине и в прочности адсорбционных слоев на поверхности смолы и кварцевой муки становится все менее заметным. Вплоть до степени наполнения 25 об. %, т. е. до суммарной поверхности наполнителя 20 м<sup>2</sup> на 100 г смеси, вязкость расплава возрастает одинаково с увеличением степени наполнения вне зависимости от природы наполнителя. Только при дальнейшем увеличении количества наполнителя вязкость полиамида, наполненного смолой, возрастает более интенсивно по сравнению с полиамидом, содержащим КМ, указывая на большую толщину адсорбционных слоев в первом случае.

Повышенная плотность полиамида в адсорбционных слоях на поверхности ФФС и возникновение квазисетчатого построения полиамида оказывают сильное влияние на модуль упругости и степень ползучести материала под нагрузкой.

Небольшие количества ФФС вызывают быстрое возрастание модуля упругости (рис. 4), и только тогда, когда площадь поверхности наполните-

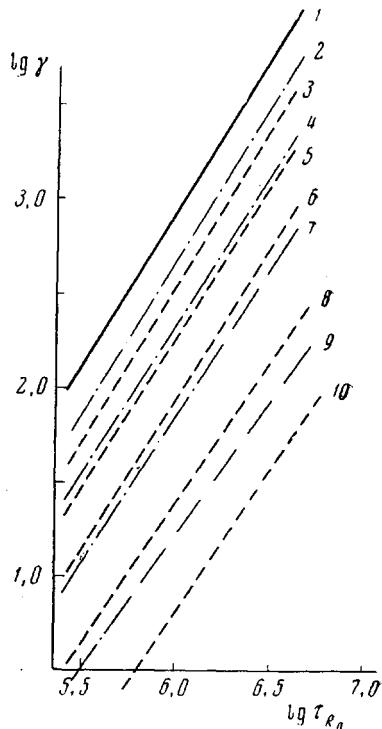


Рис. 2. Кривые течения системы П-68 + ФФС (2, 4, 7, 9) и П-68 + КМ (3, 5, 6, 8, 10). Суммарная поверхность наполнителя составляла:

1 — 0; 2 — 8,7; 3 — 11,4; 4 — 17,1; 5 — 20,4; 6 — 31,8; 7 — 25,3; 8 — 33,3; 9 — 38,3; 10 — 38,2 м<sup>2</sup>/100 г композиции

теля на 100 г смеси достигает  $4 \text{ м}^2$ , становится менее заметным эффект квазисетчатости. При такой же поверхности кварцевой муки разрыхление полиамида в межфазном слое проявляется в незначительном изменении модуля упругости. Модуль упругости при  $60^\circ$  наглядно иллюстрирует возрастание межмолекулярного взаимодействия в полиамиде под влиянием ФФС и большую термическую устойчивость полиамида. Модуль упругости

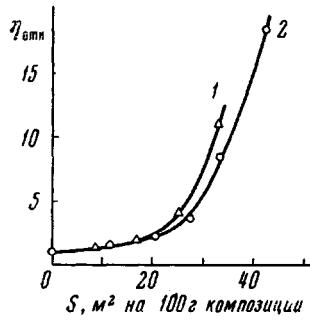


Рис. 3. Изменение относительной вязкости П-68 в зависимости от площади поверхности наполнителя на 100 г композиции: 1 — ФФС; 2 — КМ. Средний размер частиц наполнителя — 0,05 мкм

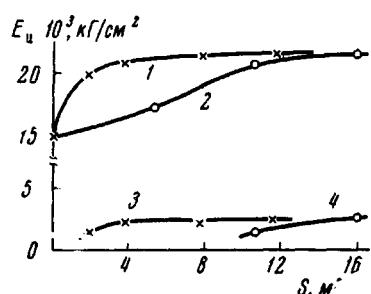


Рис. 4. Зависимость модуля упругости при изгибе ( $E_u$ ) П-68 от количества ФФС (1, 3) и КМ (2, 4) при 20 (1, 2) и  $60^\circ$  (3, 4);  $S$  — площадь поверхности наполнителя на 100 г материала

при  $60^\circ$  ненаполненного П-68 и полиамида, наполненного КМ с площадью поверхности менее  $10 \text{ м}^2$  на 100 г материала, измерить невозможно.

Ползучесть материала, находящегося под нагрузкой, можно оценить по относительному изменению нагрузки вследствие удлинения образца. Эти испытания (рис. 5) показывают, что система П + ФФС обладает наи-

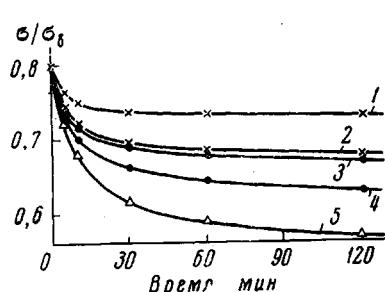


Рис. 5

Рис. 5. Изменение напряжения ( $\sigma$ ) на образце вследствие его удлинения по отношению к разрушающему ( $\sigma_0$ ) в зависимости от времени для П-68, наполненного и без наполнителей, при  $20^\circ$ :

1, 2 — П + ФФС; 3, 4 — П + КМ; 5 — П-68; 1, 3 —  $\varphi = 0,1$ ; 2, 4 —  $\varphi = 0,05$

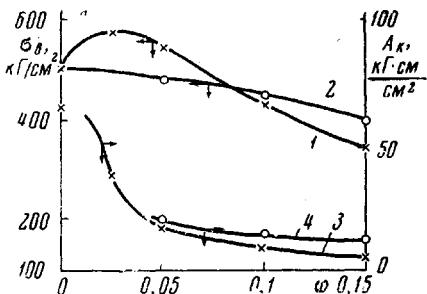


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость предела прочности при разрыве ( $\sigma_0$ ) и удельной ударной вязкости ( $A_k$ ) для П-68 от объемной доли ( $\varphi$ ) ФФС (1, 3) и КМ (2, 4)

меньшей ползучестью, тем более низкой, чем выше степень наполнения. Уже при степени наполнения смолой до 5 об.% образец перестает практически деформироваться через 60 мин. после нагружения при напряжении  $370 \text{ кг}/\text{см}^2$ , в то время как равновесие в образце из аналогичной композиции с кварцевой мукой еще не наступает через 120 мин. даже при  $305 \text{ кг}/\text{см}^2$ , а в образце ненаполненного полиамида — за такое же время при напряжении  $285 \text{ кг}/\text{см}^2$ . (Испытания проводили на разрывной машине маятникового типа.)

Характерно также изменение прочности и удельной ударной вязкости наполненного полиамида. Предел прочности при разрыве образцов из полииамида, наполненного КМ, медленно убывает с возрастанием степени наполнения (рис. 6). Прочность образцов, наполненных ФФС, возрастает до степени наполнения 2,5 об. %. При этом происходит насыщение адсорбционных слоев и далее полииамид ведет себя как сетчатый полимер. В этом

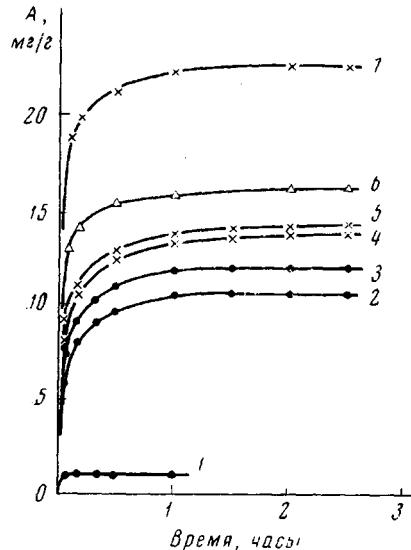


Рис. 7. Кинетические кривые сорбции паров воды (A) наполнителями и П-68, наполненным и без наполнителей:

1 — КМ; 2, 3 — П + КМ; 4, 5 — П + ФФС; 6 — П-68; 7 — ФФС; 2, 4 —  $\Phi = 0,1$ ; 3, 5 —  $\Phi = 0,05$  ( $30^\circ$ );  $P = 17$  мм рт. ст.)

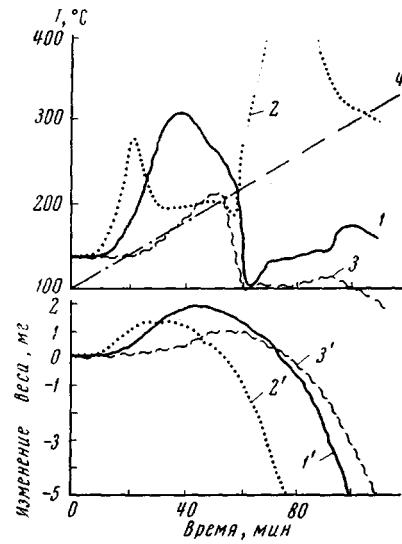


Рис. 8. Кривые дериватографического анализа ненаполненного полииамида (1, 1'), наполненного КМ (2, 2') и ФФС (3, 3'). Объемная доля наполнителя  $\Phi = 0,05$ ; 1—3 — дифференциальный-термический анализ; 1'—3' — температурно-весовой анализ; 4 — изменение температуры в испытательной камере

пределе наполнения происходит и резкое падение удельной ударной вязкости (рис. 6). Образцы разрушаются как хрупкие материалы, и свойственной термопластам «шейки» не образуется.

Многими работами показана возможность оценки плотности сетки (частоты химических и физических узлов в ней) по степени равновесного набухания или по сорбции полимером паров растворителя [9, 10]. Количественная оценка плотности полимерной сетки полииамида, наполненного ФФС, затруднена тем, что последняя также набухает в растворителях, в которых набухает полииамид.

На рис. 7 приведены результаты определения равновесной сорбции паров воды КМ, ФФС и полииамидом, содержащим 5 и 10 об. % кварца или смолы. Несмотря на высокую набухаемость ФФС, превышающую набухаемость полииамида, наполненный ею полииамид набухает меньше ненаполненного и значительно меньше, чем это соответствует правилу аддитивности.

Стабилизирующее влияние ФФС установлено дериватографическими испытаниями образцов с 5 об. % наполнителя (рис. 8). Несмотря на эндотермический характер плавления кристаллической фазы в начальный период нагрева преобладает экзотермический процесс окисления полииамида, сопровождаемый повышением веса образца. Особенно интенсивное окисление П-68 начинается при  $125—130^\circ$ , полииамида, наполненного КМ, — при  $125^\circ$  и полииамида, содержащего ФФС, — при  $150—160^\circ$ .

При указанных температурах вес наполнителей не меняется, поэтому степень окисления полиамида можно оценить по нарастанию веса образца, которое составляет 3,94 мг на 1 г П-68, 2,02 мг для полиамида в присутствии КМ и только 1,47 мг для полиамида, наполненного ФФС. Изменение веса отнесено только к полиамиду. При этом необходимо иметь в виду, что наряду с окислением (увеличение веса) начинается и термодеструкция (потери в весе), которая особенно интенсивно протекает в разрыхленной структуре полиамида в случае наполнения его КМ. ФФС проявляет себя как типичный противоокислитель, смешая экзотермический пик окисления в сторону более высоких температур и понижая интенсивность процесса окисления, в то же время она не оказывает заметного влияния на вторую стадию процесса — на термодеструкцию полиамида.

### Выводы

1. На примере системы полиамид с диспергированной в нем отверженной фенолформальдегидной смолой (ФФС) установлено влияние донорно-акцепторного взаимодействия между ее компонентами и высказано предположение, что такие системы можно рассматривать как квазисетчатые полимеры.

2. В изученной системе плотность полиамида возрастает и значительно изменяются его свойства с увеличением поверхности наполнителя. Максимальное изменение свойств наблюдается в том случае, когда введен порошок ФФС с суммарной поверхностью 4 м<sup>2</sup> на 100 г полиамида.

Московский авиационный  
технологический институт

Поступила в редакцию  
14 I 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Рийс, Д. Воган, Сб. Химия и технология полимеров, Изд-во иностр. лит., 6, 2, 1966.
2. G. Biegels, Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe, Berlin, 1961.
3. W. Klöpffer, W. Willicks, Makromolek. Chem., 115, 156, 1968.
4. В. А. Кабанов, Успехи химии, 36, 217, 1967.
5. А. В. Ермолина, И. М. Абрамова, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., 6, 1346, 1966.
6. Н. Е. Буянова, А. П. Карнаухов, Определение удельной поверхности твердых тел хроматографическим методом тепловой десорбции аргона, изд-во «Наука», Новосибирск, 1965.
7. А. А. Константинов, Г. В. Виноградов, И. В. Конюх, Пласт. массы, 1969, № 4, 59.
8. Г. В. Виноградов, Н. В. Прозоровская, Пласт. массы, 1964, № 5, 50.
9. Т. К. Kwei, J. Polymer Sci., A1, 2977, 1963.
10. Е. Б. Тростянская, П. Г. Бабаевский, Высокомолек. соед., A10, 288, 1968; A9, 1058, 1967.

### POLYAMIDES OF QUASI-NETWORK STRUCTURE

*E. B. Trostyanskaya, Yu. N. Kazanskii, O. Ya. Mikhasevok*

#### Summary

On the example of the system polyamide (donor)-finely dispersed set phenolformaldehyde resin (acceptor) rising of quasi-network structure as the result of donor-acceptor interaction in contacts of the polyamide with the filler has been shown. The contacts are ruptured at temperatures close to melting of the polyamide. Rising of strong physical knots is proved with considerable increase of density comparing to additivity, increase of elasticity modulus, decrease of creep tension. The polyamides attain brittleness typical to network polymers (which is revealed in lower shock resistance and in character of fracture). Phenolformaldehyde filler adsorbs polyamide from solution by 5–6 times stronger than quartz powder. This filler also act as antioxidative agent and decrease water sorption. Optimum behavior is observed for filler with total surface 4 m<sup>2</sup> per 100 g of polyamide.