

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1973

УДК 541.64 : 547.298

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИКАПРОАМИДА, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ В УСЛОВИЯХ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ϵ -КАПРОЛАКТАМА

Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, К. А. Бычко,
В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, М. В. Фролов,
В. В. Курасев, В. И. Зайцев

Изучено последовательное влияние на комплекс механических свойств надмолекулярной и молекулярной структуры поликапроамидов, синтезируемых в условиях анионной полимеризации ϵ -капролактама. Исследование в различных условиях деформационных свойств этих полимеров показало отличие в механизмах деформации линейных и разветвленных поликапроамидов, которые образуются в зависимости от типа активатора полимеризации.

Поликапроамид (ПКА), образующийся в процессе анионной полимеризации ϵ -капролактама, отличается более высокими прочностными характеристиками по сравнению с обычным капроном, полученным в результате гидролитической полимеризации. При этом физико-механические характеристики такого ПКА в значительной степени определяются строением активирующих соединений, которые применяются для увеличения общей скорости процесса полимеризации. Ранее нами было показано [1], что увеличение числа функциональных групп в молекуле активатора приводит к существенному повышению прочностных свойств ПКА, и в особенности ударной вязкости. Этот факт, очевидно, связан с тем, что в полимерах, полученных в присутствии полифункциональных активаторов, формируется качественно новая молекулярная и надмолекулярная структура. Так, в [1] было показано, что в этом случае надмолекулярные образования представляют собой хорошо сформированные сферолиты диаметром 25–30 мкм с четкими границами раздела. Напротив, полимеры, полученные в присутствии полифункциональных активаторов, содержат до 70% нерасторимой в муравьиной кислоте фракции, что свидетельствует об их разветвленном и частично сплошном строении и приводит к образованию менее совершенной надмолекулярной структуры, в которой наряду с хорошо сформированными сферолитами имеются различные сферолитоподобные образования, в которых не наблюдается четких границ раздела. При этом размер надмолекулярных образований колеблется в пределах 10–30 мкм. Следует заметить, что более высокой сопротивляемостью ударным нагрузкам обладают полимеры, полученные в присутствии полифункциональных активаторов.

Настоящая работа посвящена дальнейшему изучению влияния структуры полимеров, полученных при анионной полимеризации ϵ -капролактама в присутствии активаторов различной функциональности, на их механические свойства. В качестве объектов исследования нами были выбраны полимеры, синтезированные в присутствии N-ацетилкапролактама (АЦКЛ) – монофункциональный активатор, N,N',N"- trimезитонил-тер-капролактама (ТМКЛ) – трехфункциональный активатор и N-метакрилоилкапролактама (МАКЛ) – полифункциональный активатор.

Результаты и их обсуждение

Для выяснения влияния структуры полученных полимеров на их механические свойства было проведено изучение процессов неизотермической релаксации напряжения и ползучести.

Изучение процессов неизотермической релаксации напряжения проводили по методике, предложенной в работах [2, 3] для определения областей работоспособности полимеров. В соответствии с этой методикой образцы испытывали на релаксацию напряжения в условиях одноосного сжатия при переменной температуре, которая возрастает в течение опыта

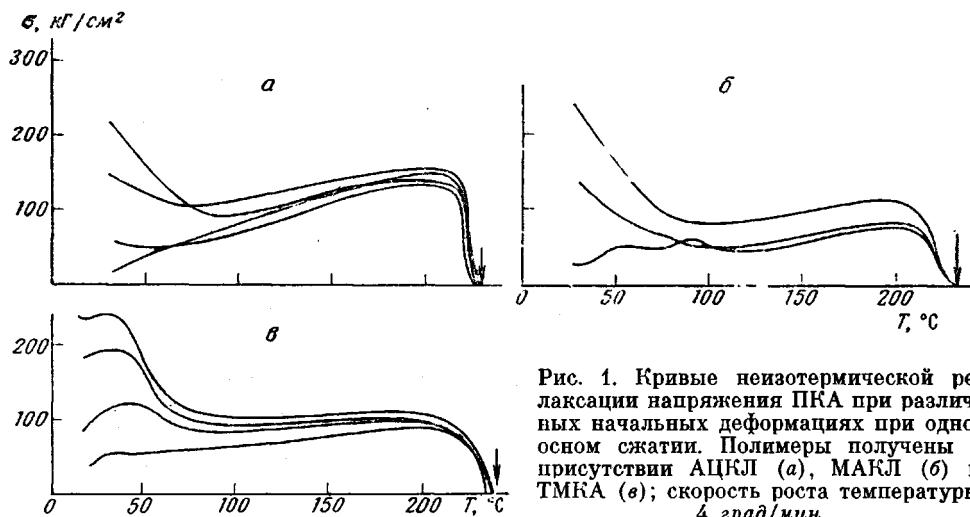


Рис. 1. Кривые неизотермической релаксации напряжения ПКА при различных начальных деформациях при одностороннем сжатии. Полимеры получены в присутствии АЦКЛ (а), МАКЛ (б) и ТМКЛ (в); скорость роста температуры 4 град/мин

по линейному закону. При этом образцам придавали различные начальные деформации, и, следовательно, напряжения. Испытания проводили на релаксометре конструкции Дубова – Регеля [4]. На рис. 1 представлены результаты этих испытаний в координатах напряжение – температура, из которого видно, что процессы неизотермической релаксации напряжения для полимера, синтезированного в присутствии АЦКЛ (рис. 1, а) протекают менее глубоко, чем для полимеров, полученных в присутствии полифункциональных активаторов – ТМКЛ и МАКЛ (рис. 1, б, в). В соответствии с этим скорость роста напряжений с температурой для первого образца (рис. 1, а) существенно выше, чем для двух других (рис. 1, б, в). Этот факт может служить подтверждением того, что в присутствии АЦКЛ образуются полимеры главным образом линейного строения, что, в свою очередь, приводит к формированию совершенной сферолитной структуры. И, напротив, полимеры, синтезированные при использовании в качестве активаторов ТМКЛ и МАКЛ, отличаются разветвленным и частично спиральным строением и, следовательно, значительно менее совершенной надмолекулярной структурой. Следует отметить, что температура плавления (т. е. та температура, при которой напряжение в образце релаксирует до нуля при любых начальных деформациях – эта точка отмечена стрелкой на рис. 1) практически не зависит от функциональности использованного активатора. Эта температура для всех образцов как линейного, так и разветвленного строения находится в пределах 225–228°.

При повышении температуры в неподвижно закрепленном образце одновременно протекают два процесса: рост напряжения, появляющегося в результате теплового расширения, и релаксация напряжения, происходящая с течением времени и ростом температуры, причем время и температура в нашем случае связаны между собой линейно. Если скорость роста напряжения вследствие теплового расширения больше скорости релаксации напряжения, то величина $d\sigma/dT$ имеет положительный знак и наоборот. Следует отметить, что скорость роста напряжения с температурой зависит от модуля упругости материала и от коэффициента теплового расширения. Поскольку коэффициент теплового расширения для всех кристаллических изотропных полiamидов имеет близкие значения, то величина $d\sigma/dT$ зависит в основном от значения модуля упругости. Следовательно, при одинаковых геометрических размерах образца величина $d\sigma/dT$ является мерой жесткости полимерного тела. В данном случае мерой жесткости полимеров может служить тангенс угла наклона ($d\sigma/dT$) кривых зависимости напряжение – температура на рис. 1 при начальном напряже-

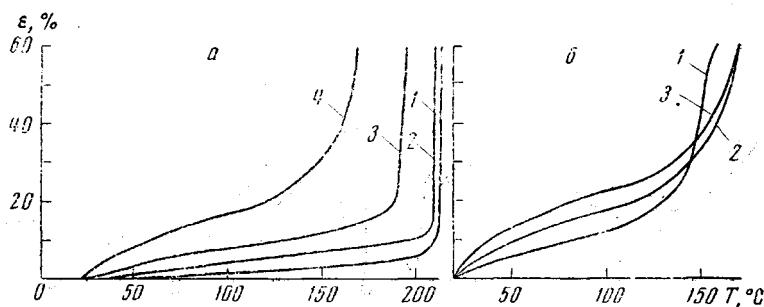


Рис. 2. Кривые неизотермической ползучести ПКА, полученного в присутствии:

а — МАКЛ при напряжении 8 (1); 50 (2); 200 (3) и 400 кГ/см² (4); скорость роста температуры 4°/мин; *б* — АЦКЛ (1), МАКЛ (2), ТМКЛ (3) при напряжении 400 кГ/см²

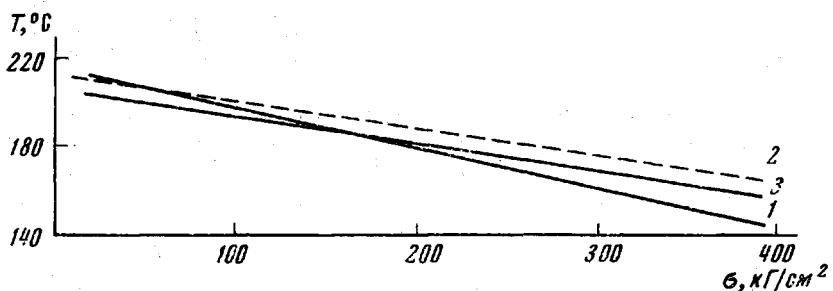


Рис. 3. Зависимость температуры текучести (T_r) от напряжения σ для ПКА, полученных в присутствии: АЦКЛ (1), МАКЛ (2) и ТМКЛ (3)

жении, равном нулю. Для исследованных нами полимеров жесткость уменьшается в ряду образцов, синтезированных в присутствии следующих активаторов: АЦКЛ > МАКЛ > ТМКЛ ($75 > 0,53 > 0,25 \text{ кГ/см}^2/\text{град}$ соответственно). Из этих данных следует, что наибольшей жесткостью обладает полимер, полученный в присутствии монофункционального активатора, т. е. отличающийся, главным образом, линейным строением макромолекул. Напротив, жесткость полимеров, полученных в присутствии полифункциональных активаторов, уменьшается с увеличением степени разветвленности и спиритости структуры.

Для более подробного выяснения влияния структуры полученных полимеров на их механические свойства нами было проведено изучение ползучести в неизотермических условиях при различных напряжениях. При этом заданное первоначальное напряжение поддерживалось строго постоянным на протяжении всего опыта.

Из рис. 2 видно, что при увеличении напряжения наблюдается естественный рост деформаций, развивающихся в образце при одной и той же температуре. Кроме того, температура перехода в вязкотекущее состояние снижается с ростом заданного напряжения. Аналогичная картина наблюдается и для двух других полимеров.

Сопоставим деформационные свойства полимеров, полученных в присутствии активаторов различной функциональности и обладающих различной структурой. Отличие в поведении таких полимеров наиболее наглядно проявляется при сравнении кривых ползучести, полученных при одном и том же, имеющем большую величину, напряжении.

Из рис. 2, б видно, что при сравнительно низких температурах в полимере, синтезированном в присутствии в качестве активатора АЦКЛ, развиваются меньшие деформации, чем у полимеров, полученных в присутствии МАКЛ и ТМКЛ. В данном случае хорошо сформированная сферолитная структура первого образца обуславливает его невысокую податли-

вость в условиях испытаний по сравнению с образцами двух других полимеров. Однако при увеличении температуры деформация в первом образце растет с более высокой скоростью, чем в полимерах, полученных в присутствии МАКЛ и ТМКЛ. Кроме того, кривая ползучести образца первого полимера (АЦКЛ) на участке, характеризующем переход в текучее состояние, пересекает кривые ползучести двух других полимеров. Этот факт свидетельствует о том, что в этом интервале температур характер надмолекулярной структуры играет все меньшую роль, и поведение образца зависит главным образом от его молекулярной структуры. Этот экспериментальный факт находится в согласии с результатами ранее проведенных исследований [5, 6], в которых показано, что влияние надмолекулярной структуры на механические свойства наиболее ярко проявляется при сравнительно низких температурах. Затем, по мере роста температуры это влияние уменьшается и при достаточно высоких температурах перестает сказываться вообще. В нашем случае разветвленное и частично спицтое строение полимеров, полученных в присутствии МАКЛ и ТМКЛ, приводит к тому, что течение в этих полимерах начинается при более высокой температуре, чем температура плавления при заданном напряжении. Таким образом, при сравнительно низких температурах (до начала текучести) податливость исследованных нами полимеров возрастает в ряду: АЦКЛ < МАКЛ < ТМКЛ, что хорошо согласуется с различием в их надмолекулярной структуре [1]. Наблюдаемое пересечение кривых ползучести на участке начала течения косвенно свидетельствует об образовании разветвленной и частично спицтой структуры в образцах, синтезированных в присутствии полифункциональных активаторов.

Еще более наглядно отличие в поведении этих полимеров проявляется при рассмотрении зависимости температуры текучести T_t^* от напряжения. Ранее было показано [7], что температура перехода аморфных полимеров в вязкотекучее состояние резко уменьшается с ростом напряжения. Проследим, как зависит T_t для кристаллических ПКА от величины механического напряжения. На рис. 3 представлена зависимость T_t от напряжения σ для ПКА, полученных в присутствии активаторов различной функциональности.

Видно, что эта зависимость для всех исследованных полимеров выражена по сравнению с аналогичными зависимостями для аморфных полимеров слабо, что свидетельствует об их высокой степени кристалличности. Следует отметить, что степень кристалличности этих полимеров, найденная по результатам измерения плотности, колеблется в пределах 55–65 %. Интересно, что зависимость T_t от σ образца АЦКЛ пересекает аналогичные зависимости для образцов МАКЛ и ТМКЛ. Этот факт также является подтверждением того, что различное поведение этих образцов в условиях ползучести связано, с одной стороны, с различной степенью совершенства надмолекулярной структуры, а с другой – с различным строением макромолекул (линейные, разветвленные и частично спицтое структуры).

Кроме изложенных выше данных, изучалась деформируемость всех синтезированных нами полимеров в среде органических растворителей. Сущность этого метода [8] сводится к тому, что образец под нагрузкой помещается в среду органического растворителя различной концентрации (изменение концентрации достигается путем смешения растворителя с осадителем для этого класса полимеров) и затем измеряется удлинение образца в тот момент, когда скорость удлинения становится пренебрежимо малой (в нашем случае меньше 0,1 мм/мин). При увеличении концентрации растворителя удлинение образца возрастает и, наконец, при определенной концентрации образец полностью разрушается и растворяется.

* Заметим, что вследствие разветвленности и частичной спицки макромолекул, температуры плавления и текучести могут не совпадать.

Таким образом, в этом случае увеличение концентрации растворителя эквивалентно (по своему действию на ползучесть) повышению температуры в обычном термомеханическом методе исследования деформации.

Для измерения деформации использовали пленки размером $30 \times 30 \times 0,05$ мм. В качестве системы растворитель — осадитель использовали смесь бензилового спирта с ацетоном различной концентрации. Первоначальная нагрузка на образец составляла $\sim 20\%$ от разрывной ($\sigma_b = 560$ кГ/см²).

На рис. 4 представлены кривые развития деформации исследованных полимеров, полученные в среде бензилового спирта. Под-

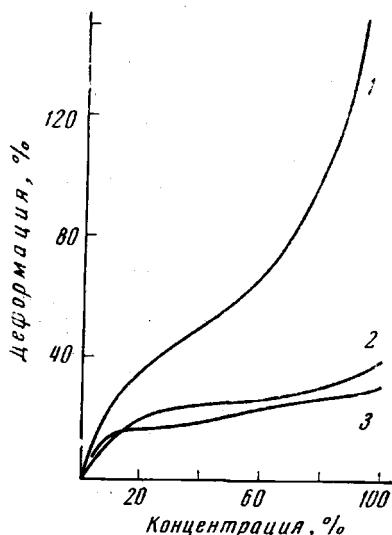


Рис. 4

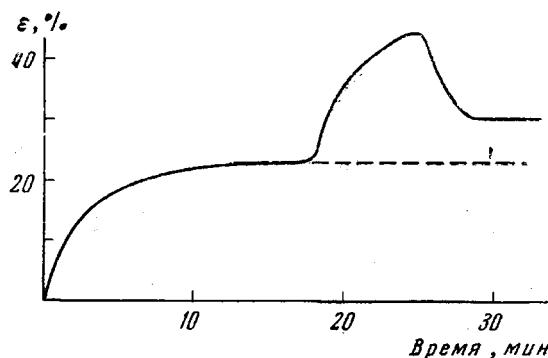


Рис. 5

Рис. 4. Деформируемость ПКА в среде органических растворителей. Полимеры получены в присутствии АЦКЛ (1), МАКЛ (2) и ТМКЛ (3)

Рис. 5. Проверка обратимости деформации в среде органических растворителей (см. текст)

черкнем, что при этом напряжение не поддерживалось постоянным, но увеличивалось в процессе опыта вследствие уменьшения поперечного сечения образца.

Как видно из рис. 5, деформация образца, синтезированного в присутствии АЦКЛ, резко зависит от концентрации растворителя, в то время как деформируемость полимеров, полученных в присутствии МАКЛ и ТМКЛ, при концентрации растворителя больше 20% уже практически не зависит от концентрации. Видимо, отсутствие зависимости деформации от концентрации растворителя в двух последних образцах является следствием их разветвленного и частично спицового строения.

Для установления наличия поперечных сшивок в этих образцах мы исследовали характер деформаций, развивающихся в данных полимерах. С этой целью после достижения указанной скорости удлинения ($<0,1$ мм/мин) к образцу прикладывали дополнительную нагрузку, составляющую 5% от разрывной. При достижении нового замедления скорости удлинения до той же величины (рис. 5) дополнительную нагрузку снимали и оценивали величину остаточной деформации. Для образца, полученного в присутствии АЦКЛ, остаточная деформация составляет 40%, а обратимая 60%, в то время как в образцах, полученных в присутствии МАКЛ и ТМКЛ, отмечена только обратимая деформация; этот факт дополнительно свидетельствует о том, что в двух последних случаях образуются полимеры с разветвленной и частично спицовой структурой и, напротив, полимеры, синтезированные при использовании в качестве активатора АЦКЛ, обладают главным образом линейным строением макромолекул.

Таким образом, проведенное нами исследование позволило установить ряд закономерностей влияния надмолекулярной структуры и химического строения одного из важнейших полимерных материалов — ПКА на формирование комплекса его механических свойств.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
29 XI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, В. И. Зайдев, Т. М. Бабчиницер, Высокомолек. соед., А12, 416, 1970.
2. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, Механика полимеров, 1965, № 1, 36.
3. А. А. Аскадский, Физико-химия полиарилатов, «Химия», 1968.
4. Г. А. Дубов, В. Р. Регель, Ж. техн. физики, 25, 2542, 1955.
5. В. И. Павлов, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., А9, 385, 1967.
6. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапорт, Докл. АН СССР, 163, 1196, 1965.
7. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, В. К. Логвиненко, Механика полимеров, 1967, 586.
8. М. В. Фролов, Высокомолек. соед., А12, 1523, 1970.