

УДК 541.64:542.954

МОДИФИКАЦИЯ СМЕШАННЫХ ПОЛИАМИДОВ МАЛЫМИ  
КОЛИЧЕСТВАМИ ПОЛИУРЕТАНОВ РАЗЛИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО  
СТРОЕНИЯ

*Т. И. Соголова, Т. М. Рогаткина, Т. К. Шапошникова,  
В. И. Алексеенко*

На примере полiamида, содержащего малое количество полиуретана, выявлены характерные особенности процесса одновременной физической и химической модификации полимера полимером. Обнаружено существование двух типов преобразователей физической структуры: искусственных зародышей структурообразования и искусственных разупорядочивателей структуры. Показано влияние химического строения модификатора на эти процессы. Получены полiamиды с улучшенными механическими свойствами и повышенной стабильностью к световому и тепловому старению.

Известно [1–8], что можно эффективно регулировать процессы структурообразования в полимерах введением в них искусственных зародышей структурообразования.

Задача данной работы — изучение возможности модификации структуры и свойств кристаллизующихся смешанных полiamидов (ПА) введением малых количеств другого полимера. В качестве модифицирующих полимеров были выбраны представители класса полиуретанов (ПУ), которые содержат функциональные группы, близкие по природе к функциональным группам ПА, и хорошо диспергируются в нем. Характеристики изученных ПА и ПУ \* приведены в табл. 1.

ПУ в количестве 1 и 5% вводили в полiamиды на вальцах при температурах, на 15–20° превышающих температуру плавления ПА (150 и 190° для полимеров I и II соответственно).

Для оценки влияния вводимых полимеров на структуру и свойства ПА методом прессования изготавливали (при тех же температурах и скорости охлаждения 0,5 град/мин) пленки толщиной 100–150 мкм для механических испытаний, 10–30 мкм для ИК-спектроскопических исследований, а также таблетки диаметром 8 мм и высотой 1–3 мм для термомеханических и рентгеноструктурных исследований.

Испытания на растяжение проводили на динамометре, описание которого дано в [9] при скорости перемещения нижнего зажима 3 и 30 мм/мин и комнатной температуре (начальные размеры образцов 10×1,7 мм).

ИК-спектроскопические исследования проводили на приборе UR-20, термомеханические исследования осуществляли на динамометрических весах Каргина с периодически действующим напряжением, равным 0,85 кГ/см<sup>2</sup>, при скорости подъема температуры ~1,5 град/мин.

Рентгенограммы снимали на плоскокассетной рентгеновской камере УРС-60 с СиK<sub>α</sub>-излучением.

Для оценки изменений надмолекулярной структуры ПА (при модификации его малыми количествами ПУ) использовали образцы, содержащие ПУ, введенный на вальцах. Кроме того, готовили модельные пленки ПА, содержащего крупные частицы ПУ. Для этого кусочек ПУ вносили в расплав (192°) ПА (слегка надавливая покровным стеклом) и выдерживали в расплаве в течение 5 мин., после чего препараты охлаждали до комнатной температуры при давлении 0,7 кГ/см<sup>2</sup>.

\* Авторы выражают глубокую благодарность О. Г. Тараканову и Б. В. Васильеву за предоставление образцов различных ПУ.

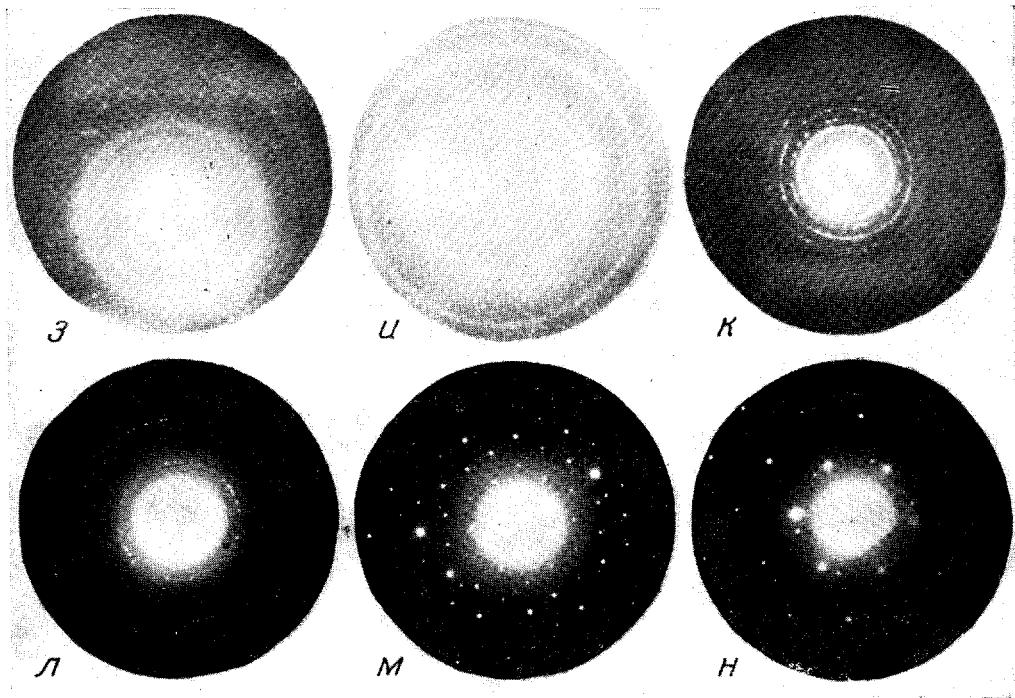


Рис. 1. Электронные микрофотографии (*а–ж*) и электронограммы (*з–н*) полифенилсилоксана (*а*), полифенилсилоксана никеля (*б, з*) и иттербия (*б, и*), фракций полифенилсилоксана никеля 1 (*г, к*), 3 (*д, л*), 5 (*е, м*) и 7 (*ж, н*).  $\times 10\,000$

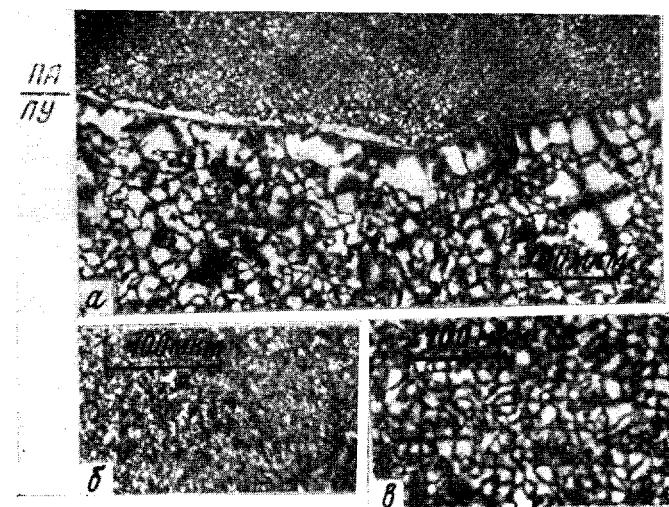


Рис. 1. Микрофотография структуры границы раздела полимеров I (сверху) и V (снизу) в модельной пленке (*а*), структуры пленки полимера I, модифицированной 1% полимера V (*б*) и пленки исходного полимера I (*в*)

Таблица 1

## Общая характеристика исследованных ПА и ПУ

Полимер	Исходные компоненты при синтезе полимера *	Промышленная марка	$T_{пл.}$ , °С	$M \cdot 10^{-2}$	Плотность, г/см³
Смешанные ПА на основе ε-капролактама (КЛ)					
I	КЛ+АГ+СГ	C-6	133	204	1,1040
II	КЛ+АГ	54Н	175	200	—
ПУ на основе алифатического диизоцианата (ДИЦ)					
III	ГМДИ+ЭГ	—	175	172	—
IV	ГМДИ+ДЭГ	—	133	155	1,2018
V	ГМДИ+ТЭГ	—	110	142	—
ПУ на основе ароматического ДИЦ					
VI	ДФМДИ+ЭГ	—	135	141	—
VII	ДФМДИ+ДЭГ	—	157	149,5	1,2147
VIII	ДФМДИ+ТЭГ	—	130	304	—
IX	ТДИ+полиэтиленадипинат+полиоксипропиленгликоль	СКУ-ПГ	29	200	1,2158
X	ТДИ+полиэтиленадипинат	СКУ-8А	70	200	—
XI	ТДИ+политетрагидрофуран	СКУ-ПФ	120	200	—

\* ГМДИ — гексаметилендиизоцианат; ДФМДИ — 4,4'-дифенилметандиизоцианат; ТДИ — 2,4-толуилендиизоцианат; ЭГ — этиленгликоль; ДЭГ — диэтленгликоль; ТЭГ — триэтленгликоль; АГ — соль адипиновой кислоты и гексаметилендиамина; СГ — соль себациновой кислоты и гексаметилендиамина.

Из образцов ПА, содержащих диспергированный ПУ, при 192° готовили тонкие пленки толщиной 10–30 мкм.

Структуру таких пленок и модельных образцов изучали при помощи оптического поляризационного микроскопа МИН-8.

Светотепловое старение полимерных пленок осуществляли под лампой ПРК-4 при 70° в течение 60 час.

**Структурообразование.** Влияние исследуемых ПУ на кристаллическую надмолекулярную структуру ПА изучали на модельных образцах, в которые ПУ был введен в виде отдельных частиц. Поскольку компоненты в таких образцах не были перемешаны, между ними сохранялись границы раздела, что позволило наблюдать за процессами структурообразования в потграничных слоях ПА с ПУ.

Было обнаружено (рис. 1, а), что в ПА у границы раздела с ПУ, синтезированными как на основе алифатического, так и на основе ароматических диизоцианатов, образуется граничный слой характерного строения, глубина которого соответствует радиусу отдельных сферолитов в данном образце ПА. В ПУ на границе раздела с ПА также возникает граничный слой, глубина которого превышает радиус его отдельных сферолитов. Образование аналогичного модифицированного граничного слоя было обнаружено ранее при изучении структуры образцов кристаллизующихся полимеров, сформированных на зародышеобразующих подложках [7, 10, 11]. Образование слоев с модифицированной структурой в каждом из полимеров на границе раздела кристаллических ПА и ПУ свидетельствует о том, что они оказывают взаимное влияние на процессы физического структурообразования.

Действие ПУ на ПА подтверждено результатами, полученными на образцах, содержащих малые количества ПУ (1 и 5%), введенного в ПА на вальцах. Оптическим методом показано (рис. 1, б), что в модифицированном ПА формируется более мелкая однородная сферолитная структура, чем в исходном образце (рис. 1, в; см. вклейку к стр. 1485).

Весьма существенно, что воздействие на структуру ПА (обнаруженное оптическим методом) наблюдается при введении ПУ, синтезированных как на основе ароматических, так и алифатических диизоцианатов.

Учитывая строение ПА и ПУ, можно было предположить, что в процессе их смешения при повышенных температурах возможны химические реакции между ними. Для оценки этого была изучена возможность разделения компонентов смеси действием селективных растворителей ПУ (этилацетат, метилэтилкетон, четыреххлористый углерод) и ПА (спирто-водная смесь) как путем кипячения в растворителях, так и методом экстракции. Оказалось, что разделение этих полимеров невозможно.

Следовательно, при введении ПУ в ПА (на вальцах при высоких температурах) между ними происходит химическое взаимодействие, приводящее к образованию привитых или блок-сополимеров.

При ИК-спектроскопическом исследовании было обнаружено, что в спектрах образцов модифицированного ПА отсутствуют полосы поглощения, соответствующие группам COOH в исходном ПА. Этот результат свидетельствует о том, что при смешении полимеров происходят химические реакции с участием концевых групп COOH ПА\*. Изменение концентрации концевых групп в модифицированном ПА было также аналитически подтверждено титрованием.

Можно предположить, что группы COOH расходуются на взаимодействие с активными изоцианатными группами, которые, как известно, возникают в ПУ при их переработке при повышенных температурах и механических воздействиях.

При рентгеноструктурном исследовании образцов исходных и модифицированных полимеров не было обнаружено изменений в рентгенограммах модифицированных образцов по сравнению с рентгенограммами исходного ПА. Это свидетельствует о том, что не происходит заметных изменений в первичной кристаллической структуре ПА. Следовательно, химические реакции в расплаве ПА, содержащего малое количество ПУ, не препятствуют обычной кристаллизации ПА.

Таким образом, независимыми методами было обнаружено, что при модификации ПА полиуретанами развиваются химические реакции, приводящие к образованию привитых или блок-сополимеров; эти реакции не влияют на первичную кристаллическую структуру ПА, но заметно изменяют его надмолекулярную структуру.

Сопоставление полученных результатов позволяет с большой вероятностью предположить, что наличие сложных физических и химических взаимодействий ПУ с ПА (обусловленных присутствием в их смеси уретановых, амидных и карбоксильных групп) и является причиной того, что ПУ как алифатического, так и ароматического строения являются активными преобразователями физической структуры ПА.

В пользу этого свидетельствуют данные, полученные в работе [12], где показано, что химическое взаимодействие низкомолекулярных веществ с ПА приводит к существенному преобразованию его физической структуры, обусловленному или зародышеобразующим действием или аморфизацией ПА. Весьма вероятно, что аналогичные явления происходят и при модификации полимера малыми количествами другого полимера, способного вступать с основным полимером в химическое взаимодействие.

**Изменение физических свойств.** При термомеханическом исследовании образцов полимеров I и II, модифицированных ПУ на основе ароматических диизоцианатов (табл. 1, полимеры VI—XI), было обнаружено, что

\* Заметим также, что у образцов, содержащих равные количества ПА и ПУ, было обнаружено исчезновение полос при 690 и 650  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленных водородными связями в исходных ПА и ПУ, и появление полосы при 670  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующей водородной связи при взаимодействии амидных и уретановых групп. Это свидетельствует о том, что при модификации ПА полиуретанами происходит перераспределение водородных связей между молекулами двух полимеров.

переход всех модифицированных образцов в вязкотекущее состояние (независимо от строения неароматической части ПУ) происходит в более узком температурном интервале, чем у образцов исходного ПА (рис. 2, а). Кроме того, в образцах, содержащих 5% ПУ, наблюдается некоторое повышение температуры начала плавления по сравнению с образцами исходного ПА.

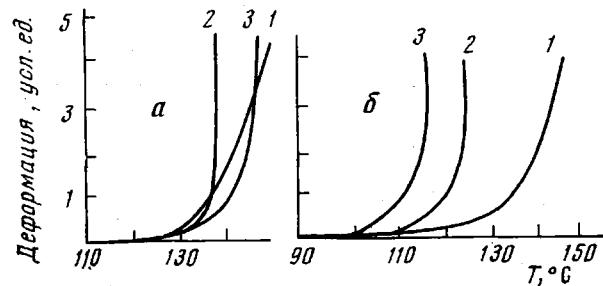


Рис. 2. Термомеханические кривые исходного ПА I (1) и модифицированного 1 (2) и 5% (3) ПУ VII (а) и IV (б)

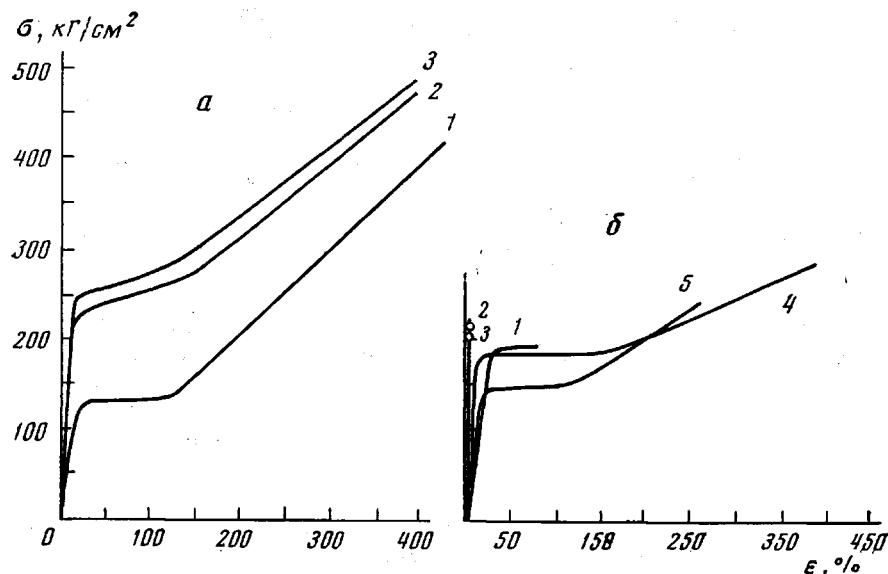


Рис. 3. Зависимость напряжения от деформации исходного ПА I (1) и модифицированного 1 (2, 4) и 5% (3, 5) ПУ III (2, 3) и IV (4, 5) до (а) и после свето-теплового старения (б)

Наблюданное повышение плотности (табл. 2, образцы 10, 11, 14, 15) и более резкое плавление образцов ПА, содержащих 1% ароматического ПУ, может быть связано только с упорядочением надмолекулярной структуры ПА, поскольку его первичная кристаллическая структура сохранялась.

Изучение механических свойств тех же образцов при одноосном растяжении показало, что при модификации смешанных ПА полиуретанами (полимеры VI—XI) значительно повышается модуль упругости, напряжение рекристаллизации и разрывная прочность (рис. 3, а, табл. 2). Следует отметить, что этот эффект мы наблюдали даже при введении малых количеств (0,5%) ПУ (полимеры VI—XI). Аналогичные изменения свойств при модификации ароматическими ПУ наблюдали и для полимера II (табл. 2, образцы 18—20).

Изучение термомеханических свойств образцов ПА I и II, модифицированных малыми количествами алифатических ПУ (табл. 1, полимеры

Таблица 2

## Свойства пленок ПА, модифицированных малыми количествами различных ПУ

Образец, №	Состав пленок *		Плот- ность, г/см <sup>3</sup>	Модуль упругости	Напряже- ние ре- кристал- лизации	Условная прочность	Деформи- руемость при раз- рыве ε, %	T <sub>пл.</sub> , °C
	ПА	ПУ						
			кГ/см <sup>2</sup>					
1	I	—	1,1040*	2850	133	425	435	133
2		III	—	—	140	320	510	115
3		III	—	—	170	415	560	105
4		IV	1,1032	2300	110	240	500	113
5		IV	1,1057	3000	150	350	550	102
6		V	—	—	130	330	450	115
7		V	—	—	160	335	530	100
8		VI	—	—	305	510	340	133
9		VI	—	—	320	535	310	140
10		VII	1,1202	6400	230	475	400	135
11		VII	1,1249	6200	250	520	350	138
12		VIII	—	—	250	550	425	135
13		VIII	—	—	280	565	400	140
14		IX	1,1196	6500	250	457	350	130
15		IX	1,1257	4750	280	395	330	142
16		X	—	—	260	480	350	133
17		XI	—	—	230	475	360	135
18	II	—	—	—	340	560	275	175
19		IX	—	—	500	775	290	175
20		X	—	—	525	800	250	180

\* Образцы 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 17, 19, 20 содержат 1% ПУ, образцы 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15 — 5% ПУ.

III—V), показало, что с увеличением их содержания в отличие от образцов ПА, модифицированных ароматическими ПУ, происходит значительное снижение температуры плавления по сравнению с исходным ПА (рис. 2, б, табл. 2).

При одноосном растяжении тех же образцов было обнаружено (табл. 2), что модификация алифатическим ПУ (1%) снижает их разрывную прочность и повышает деформируемость. Увеличение количества вводимого ПУ до 5% приводит к заметному возрастанию деформируемости и некоторому росту напряжения рекристаллизации по сравнению с исходным ПА, в то время как прочность, возрастающая по сравнению с ПА, модифицированным 1% ПУ, остается ниже прочности исходного ПА. Определение плотности полимера I, модифицированного алифатическим ПУ, показало незначительное ее изменение по сравнению с исходным ПА (табл. 2, образцы 4 и 5).

Сопоставление полученных данных позволило сделать вывод о том, что ПУ на основе алифатического диизоцианата (полимеры III—V) при введении их в ПА изменяют физическую структуру ПА, что выражается в снижении температуры плавления и повышении деформируемости. Следует отметить, что все обнаруженные изменения в свойствах ПА при модификации ПУ на основе алифатического диизоцианата (полимеры III—V) мало зависят от строения углеводородного радикала исходного гликоля.

Поскольку эффект химической и физической модификации наблюдается при введении всех исследованных полиуретанов, то модифицирующий эффект, очевидно, обусловлен прежде всего наличием уретановых групп. Однако четко выделяется различие эффекта модификации в случае введения в полиамид полиуретанов, отличающихся строением диизоцианатов, на основе которых они были получены. Ароматические ПУ существенно

повышают значения модуля упругости, напряжения рекристаллизации и прочности, заметно увеличивают плотность ПА, уменьшают температурный интервал его плавления и приводят к образованию более мелкой кристаллической структуры. Все это позволяет сделать вывод о том, что исследованные ароматические ПУ являются полимерными искусственными зародышами структурообразования для ПА.

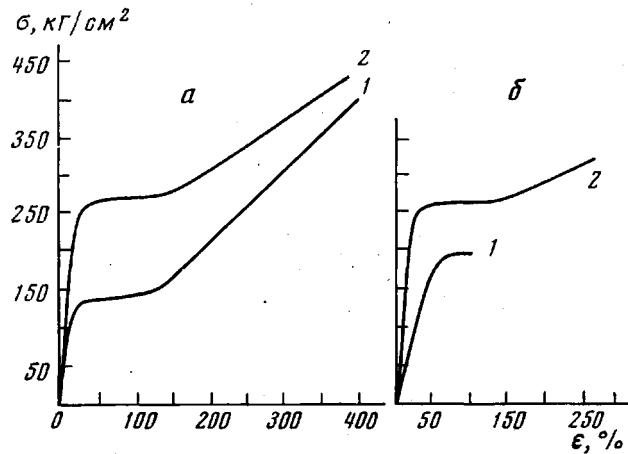


Рис. 4. Зависимость напряжения от деформации для исходного ПА I (1) и модифицированного смесью ПУ V и IX (2) до (а) и после светотеплового старения (б)

Алифатические ПУ также являются преобразователями физической структуры ПА, но в отличие от ароматических ПУ они действуют в направлении разупорядочения физической структуры ПА, снижая прочность, мало влияя на модуль упругости, напряжение рекристаллизации и плотность, заметно увеличивая деформируемость и значительно снижая температуру плавления.

Таким образом, установлено существование двух типов преобразователей физической структуры ПА: искусственные зародыши структурообразования и вещества, действующие в противоположном направлении, т. е. приводящие к разупорядочению физической структуры, которые поэтому можно назвать искусственными разупорядочителями структуры. Оба типа преобразователей физической структуры, как показано в данной работе и в [12], могут быть как высокомолекулярными, так и низкомолекулярными.

**Совмещение эффектов физической модификации и стабилизации.** Ранее [11, 13] было выяснено, что при физической модификации можно эффективно повышать термостабильность полимерных тел. Кроме того, известно, что ПУ на основе алифатических диизоцианатов более устойчивы к воздействию кислорода [14, 15] по сравнению с ПУ на основе ароматических диизоцианатов.

Нам представлялось существенным оценить влияние малых количеств ПУ различного химического строения, оказавшихся столь эффективными преобразователями структуры и свойств ПА, на повышение устойчивости ПА к светотепловым воздействиям.

Было обнаружено, что у образцов, содержащих ароматические ПУ, не повышается устойчивость к светотепловому старению. В то же время образцы, модифицированные алифатическими ПУ, после светотеплового старения сохраняют высокие показатели прочности и деформируемости (рис. 3, б). Наибольший стабилизирующий эффект наблюдался в образцах, содержащих 1% таких ПУ.

Поскольку было обнаружено, что введение малых количеств ароматических ПУ целесообразно для улучшения механических характеристик, а алифатических ПУ — для повышения стабильности образцов, то представляло интерес оценить, сохраняются ли особенности действия каждого из ПУ при их совместном введении в ПА, т. е. можно ли совместным введением двух ПУ обеспечить полиамиду такую структуру, которая бы имела высокие механические показатели до и после светотеплового старения.

Из рис. 4 видно, что в модифицированном ПА, содержащем по 1% ароматического и алифатического ПУ, происходит увеличение значений модуля упругости, напряжения рекристаллизации и разрывной прочности, которые сохраняются и после светотеплового воздействия.

Суммируя все изложенное, следует подчеркнуть, что на примере ПА, модифицированного малыми количествами ПУ, обнаружено существование двух типов преобразователей физической структуры, раскрыты особенности одновременной физической и химической модификации полимера полимером [16] и показана возможность одновременного регулирования механических свойств и устойчивости к светотепловому старению.

Научно-исследовательский физико-химический  
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
26 II 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Докл. АН СССР, 156, 1156, 1964
2. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапопорт-Молодцова, Докл. АН СССР, 156, 1406, 1964.
3. H. N. Beck, H. D. Zedbetter, J. Appl. Polymer Sci., 9, 2131, 1965.
4. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1965, № 1, 5; 1966, 643; 1972, 395.
5. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапопорт, Докл. АН СССР, 163, 1194, 1965.
6. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Высокомолек. соед., 7, 385, 1965.
7. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, В. М. Рубштейн, Высокомолек. соед., A10, 2017, 1968.
8. Т. И. Соголова, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1970, стр. 209.
9. В. М. Рубштейн, В. А. Белянский, Т. И. Соголова, В. А. Каргин, Заводск. лаб., 32, 609, 1966.
10. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Докл. АН СССР, 180, 901, 1968.
11. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Н. И. Коршунова, Высокомолек. соед., A12, 649, 1970.
12. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапопорт, В. А. Воротникова, Н. А. Словохотова, Высокомолек. соед., A13, 1779, 1971.
13. Н. И. Коршунова, Т. К. Шапошникова, Т. И. Соголова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A16, 77, 1974.
14. L. A. Matheson, K. F. Bayer, Industr. and Engng Chem., 44, 867, 1962.
15. Л. В. Невский, О. Г. Тараканов, В. К. Беляков, Пласт. массы, 1965, № 7, 43.
16. Т. И. Соголова, Т. М. Рогаткина, В. М. Рубштейн, В. И. Алексеенко, Авт. свид. 352914, 1972; Бюлл. изобретений, 1972, № 29.