

УДК 541.64 : 539.3

Р. Б. Шлейфман, С. В. Цуцуран, А. А. Аскадский, И. И. Дубовик,
 В. Г. Васильев, В. В. Казанцева, К. А. Бычко, В. В. Курашев,
 Т. М. Фрунзе, Г. Л. Слонимский

**ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ АКТИВАТОРОВ
 НА МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА
 ПОЛИКАПРОАМИДА, ПОЛУЧАЕМОГО АНИОННОЙ
 АКТИВИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ КАПРОЛАКТАМА**

Исследовано влияние функциональности активаторов ($f=1-20\,000$) на молекулярное строение и свойства поликапроамида, полученного анионной активированной полимеризацией капролактама. В качестве полифункциональных активаторов использованы полиакрилоилкапролактам с молекулярной массой от $1\cdot10^3$ до $3,3\cdot10^6$. Изучено равновесное набухание поликапроамида в *m*-крезоле и показано, что с увеличением функциональности возрастает величина молекулярной массы между узлами сетки. Проанализированы ДСК-термограммы полимеров и показано, что степень кристалличности максимальна для полиамида с $f=1$, а для остальных полимеров примерно одинакова. Установлено, что существует оптимальная функциональность ($\lg f=3-3,5$), при которой как предельные прочностные и деформационные, так и релаксационные свойства являются наилучшими.

Анионная активированная полимеризация лактамов (ААПЛ) позволяет получать изделия из полiamидов методом химического формования, минуя стадию переработки полимера [1].

Ранее было показано, что использование в качестве активаторов ААПЛ соединений с функциональностью более единицы ($f=2-3$) приводит к получению полимеров с хаотично-разветвленным и частично спищим строением макромолекул [2], что определяет повышение их ударной прочности [3, 4]. Кроме того, в работе [5] было изучено влияние полизоцианатов на строение и прочностные свойства поликапроамида (ПКА), полученного методом ААПЛ, но не приведены данные по функциональности применяемых активаторов. Однако до настоящего времени не проводилось систематических исследований по влиянию функциональности активаторов (в широком диапазоне) на молекулярное строение и физико-механические свойства ПКА. Именно этой цели посвящена настоящая работа.

Функциональность активаторов варьировали в широком диапазоне 1–20 000. В качестве активаторов использовали *N*-ацетилкапролактам ($f=1$), *N,N',N''*-тримезиноил-тер-капролактам ($f=3$) и полиакрилоилкапролактам (ПАК) с ММ от $1\cdot10^3$ до $3,3\cdot10^6$.

N-Ацетилкапролактам и *N,N',N''*-тримезиноилкапролактам синтезировали по известным методикам [3, 6]. ПАК получали радикальной полимеризацией *N*-акрилоилкапролактама в присутствии ДАК в растворе в бензоле (для полимеров с ММ до $5\cdot10^3$) или в блоке, варьируя концентрацию инициатора и продолжительность реакции. Функциональность синтезированных продуктов рассчитывали, исходя из их ММ, определенной по седиментационным данным. Полимеризацию капролактама в присутствии активаторов различной функциональности проводили на адабатической установке, разработанной в ИНЭОС АН СССР по методике [7] с использованием каталитической системы натриевая соль капролактама – активатор в эквимолярных количествах (по 0,5 мол.%). Конверсию определяли экстракцией 0,5 г полимера в 100 мл дистиллированной воды в течение 6 ч. Содержание нерастворимой фракции определяли после выдерживания 0,2 г полимера в 50 мл *m*-крезола в течение 48 ч при комнатной температуре.

Для сравнения скоростей полимеризации капролактама в зависимости от функциональности применяемых активаторов полимеризацию проводили при начальной

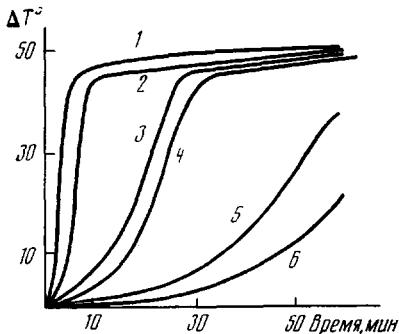


Рис. 1

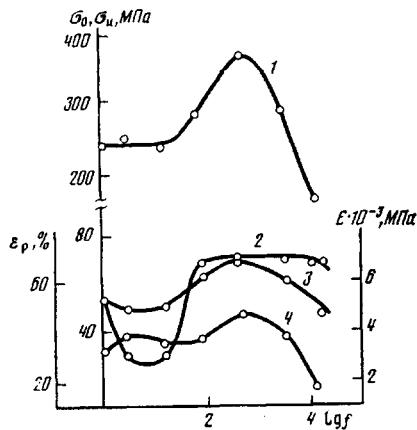


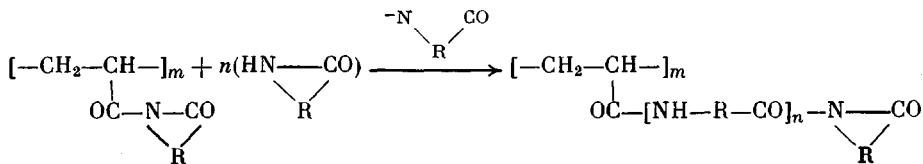
Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые тепловыделения ПКА, полученного в присутствии активаторов различной функциональности $f=1$ (1), 3 и 17 (2), 500 (3), 3700 (4), 15 000 (5), 20 000 (6)

Рис. 2. Зависимость σ_0 (1), E (2), σ_0 (3) и ε_p (4) от $\lg f$

температуре 160°, поскольку, как известно [8], в ходе ААПЛ при начальной температуре ниже 156° полимеризация сопровождается кристаллизацией образующихся продуктов и тепловые эффекты этих процессов суммируются.

Из анализа кинетических кривых, приведенных на рис. 1, отчетливо видно, что чем больше функциональность активатора, тем ниже скорость полимеризации. Этот факт, очевидно, объясняется меньшей подвижностью макромолекул многофункциональных активаторов, замедляющей их взаимодействие с анионом лактама в реакции



В табл. 1 приведены некоторые свойства полимеров, полученных в присутствии активаторов различной функциональности. Для выявления корреляции между функциональностью активаторов и кристалличностью образующихся полимеров были в широком диапазоне температур проанализированы их ДСК-термограммы. Измерения проводили на микрокалориметре ДСМ-2, скорость сканирования 12,5 град/мин.

Как видно из табл. 1, температура плавления полимеров и степень их кристалличности заметно уменьшаются с появлением нерастворимой фракции. При дальнейшем увеличении функциональности температура плавления несколько возрастает и затем вновь падает. Что касается степени кристалличности, то в интервале $f=3-500$ она остается постоянной, а затем несколько уменьшается.

Для исследования влияния функциональности активаторов на молекулярное строение ПКА в работе было проведено исследование плотности сшивания полимеров в зависимости от используемого активатора. Эту оценку проводили на набухших образцах, чтобы исключить влияние кристалличности и сильное межмолекулярное взаимодействие между макромолекулами полiamидов. В качестве агента набухания применяли *m*-крезол. Образцы выдерживали в *m*-крезоле при комнатной температуре и регулярно взвешивали до достижения ими равновесной степени набухания. Модуль упругости определяли пенетрацией шариковым индикатором на модифицированных весах Каргина – Соголовой [10] по формуле, приведенной в работе [11].

Таблица 1

Физико-химические свойства ПКА, полученного в присутствии активаторов различной функциональности

<i>f</i>	Конверсия, вес. %	Содержание нерастворимой фракции, вес. %	$T_{\text{пл}}$	$Q_{\text{пл}}$, кДж/кг	Степень кристалличности, * %
1	95,5	—	222	104,7	63,0
3	93,8	70,5	210	63,2	38,0
17	93,0	75,0	212	63,2	38,0
93	94,0	80,8	215	63,2	38,0
500	93,5	85,8	218	63,2	38,0
3700	94,0	82,0	215	58,5	35,4
15 000	93,0	86,2	211	56,5	34,2
20 000	93,0	90,4	212	55,3	33,4

* Определяли, исходя из значения $Q_{\text{пл}}$, считая, что $Q_{\text{пл}}$ полностью закристаллизованного образца равно 165,4 кДж/кг [9].

Таблица 2

Механические и термодинамические свойства равновесно набухших сеток ПКА

<i>f</i>	G , кПа	ρ , кг/м ³	v_2	$M_{\text{с эф}}$	Q^* , %
3	32,00	1150	0,0295	27 650	3390
93	6,01	1149	0,0203	130 000	4926
500	1,64	1151	0,0188	460 000	5319
3 700	0,91	1150	0,0160	780 000	6250
15 000	0,20	1150	0,0125	3 800 000	8000

* Весовая степень набухания, равная $1/v_2$.

Из данных по равновесному набуханию и изменению модуля упругости, используя уравнение статистической теории высокомодульности, рассчитывали величину эффективной молекулярной массы цепи, заключенной между узлами сетки M_c .

Как следует из теории [12],

$$M_c = \frac{A \rho R T v_2^{1/4}}{G},$$

где A — фронт-фактор ($A=1$); ρ — плотность сухой сетки; R — универсальная газовая постоянная; T — температура; v_2 — объемная доля полимера в равновесно набухшем геле.

Результаты измерений и расчетов представлены в табл. 2.

Как следует из приведенных данных, величина эффективного межузлового фрагмента M_c связана с функциональностью активатора. С ростом функциональности величина M_c увеличивается, т. е. сетка становится более редкой. При значительном увеличении M_c с увеличением функциональности ($f=20 000$) сетка становится настолько редкой, что образец теряет целостность и расплывается в *m*-крезоле, в связи с чем величину M_c для него определить не удается.

Чтобы объяснить увеличение эффективной M_c с ростом функциональности активатора, надо иметь в виду, что сшивание полимерных цепей в процессе ААПЛ может происходить как в результате реакций между цепями макромолекул, так и с участием концевых ациллактамных групп полимерных макромолекул [13].

С увеличением функциональности ПАК увеличивается длина его макромолекул (что делает их менее подвижными) и уменьшается их количество в единице объема реакционной массы. Все это уменьшает вероятность взаимодействия между макромолекулами полиамида и, как мы видим, приводит к образованию более редкой сетки.

Для анализа влияния функциональности активатора на механические свойства ПКА были проведены детальные измерения предельных проч-

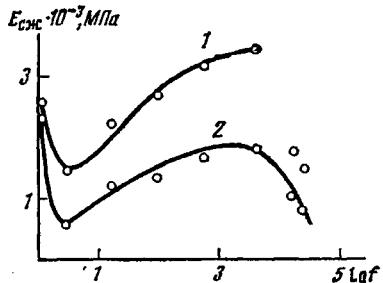


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость начального (1) и конечного (2) релаксационного модуля от $\lg f$

Рис. 4. Зависимость $\sigma_{сж}$ (а) и $E_{сж}$ (б) от $\lg f$

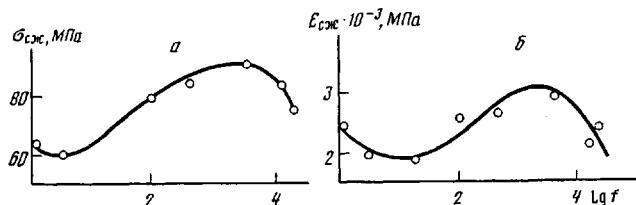


Рис. 4

ностных и деформационных, а также релаксационных свойств полученных образцов. Измерения осуществляли как в условиях одноосного растяжения, так и в условиях одноосного сжатия.

Растяжение проводили на пленках толщиной 60–80 мкм, полученных путем среза с блочных образцов с помощью микротома. Пленки имели рабочую длину 10 и ширину 2,2 мм. Измерения проводили на динамометре типа Поляни с жесткой силоизмерительной системой при скорости перемещения нижнего зажима 0,065 мм/с при комнатной температуре.

На рис. 2 приведены зависимости разрывного напряжения, рассчитанного на начальное сечение образца σ_0 , разрывной деформации ε_p и модуля упругости E , определенного при деформации 5%, от логарифма функциональности активатора. На этом же рисунке для сравнения показана аналогичная зависимость для истинного напряжения в момент разрыва; напряжение рассчитывали по формуле $\sigma_i = \sigma_0(1 + \varepsilon_p)$. Из рисунка видно, что σ_0 и ε_p с ростом функциональности активатора сначала меняются слабо, а затем начинают увеличиваться, проходя через максимум в области $f=3700$. Особенно отчетливо проявляется это при анализе истинного напряжения при разрыве. Что касается E , то его значения существенно снижаются с ростом функциональности, а затем значительно возрастают, также проходя через размытый максимум. Наиболее оптимальной с точки зрения механических свойств функциональностью является $f=3700$.

Для более детального анализа влияния функциональности активаторов на механические свойства была измерена релаксация напряжения на блочных образцах ПКА при постоянной деформации, равной 2,08%. Измерения проводили на приборе для микромеханических испытаний материалов [14], на цилиндрических образцах диаметром 3 и высотой 4,4 мм. Скорость задания деформации составила $7,5 \cdot 10^{-1}$ мм/мин, температура 22°, время эксперимента 2 ч.

Проведенные измерения показали, что кривые релаксации располагаются в существенно различных областях напряжений в зависимости от функциональности активатора. Не приводя здесь этих кривых, рассмотрим полученные с их помощью зависимости начального E_n и конечного E_k релаксирующих модулей от логарифма функциональности (при этом $E_n = \sigma_n / \varepsilon_0$ и $E_k = \sigma_k / \varepsilon_0$, где σ_n – напряжение, развивающееся в образце к моменту окончания быстрого задания деформации ε_0 , а σ_k – релаксирующее напряжение, развивающееся в образце за время 2 ч). На рис. 3 видно, что как начальный, так и конечный модули с ростом функциональности сначала достаточно резко снижаются, а затем проходят через отчетливо выраженный максимум в области $\lg f=3-3,5$. Одновременно нами

были получены зависимости прочности $\sigma_{сж}$ и модуля упругости $E_{сж}$ при сжатии блочных образцов ПКА и их зависимости от $\lg f$, приведенные на рис. 4 (скорость деформирования составляла $4,68 \cdot 10^{-2}$ мм/мин, причем $\sigma_{сж}$ определяли по пересечению касательных к двум ветвям кривой сжатия, а $E_{сж}$ рассчитывали по наклону начального участка этой кривой).

Зависимости $\sigma_{сж}$ и $E_{сж}$ от $\lg f$ (рис. 4) носят тот же характер, что и аналогичные зависимости для других параметров: $\sigma_{сж}$ и $E_{сж}$ с ростом $\lg f$ сначала несколько снижаются, а затем проходят через максимум в той же области $\lg f$.

Таким образом, существует оптимальная функциональность активатора, обеспечивающая такое молекулярное строение полимеров, при котором как предельные прочностные и деформационные, так и релаксационные свойства являются наилучшими с точки зрения конструкционных материалов, для которых предназначен ПКА.

Для объяснения полученных зависимостей целесообразно сравнить данные механических экспериментов с результатами калориметрического анализа теплоты и температуры плавления, которые приведены в табл. 1 и подробно рассмотрены выше.

При сопоставлении этих данных можно сделать вывод, что при самой малой функциональности активатора ($f=1$) степень кристалличности максимальна, и это приводит к значительному модулю упругости как при растяжении, так и при сжатии, и к несколько повышенной прочности. При росте функциональности активатора степень кристалличности сначала резко падает, а затем в широком интервале остается постоянной, однако на фоне снижения температуры плавления происходит сначала уменьшение, а при $f=500-3700$ существенное возрастание прочности и модуля упругости, а также деформируемости. Это справедливо и при релаксационных измерениях, когда напряжение в значительной степени отрелаксировано. Следовательно, в этой области $\lg f$ основную роль играет функциональность активатора, увеличение которой существенно изменяет механические свойства материала (при одновременном повышении температуры плавления). При дальнейшем увеличении функциональности отмечается снижение прочностных показателей, сопровождаемое уменьшением степени кристалличности и температуры плавления.

Таким образом, влияние функциональности активаторов на механические свойства ПКА проявляется в результате изменения молекулярной структуры полимеров, причем очень важно, что показатели механических свойств в оптимуме ($\lg f=3-3,5$) существенно превосходят те же показатели для исходного образца, полученного при $f=1$. Увеличение показателей достигает от 20 до 50%, что особенно важно при использовании ПКА в качестве конструкционного материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фрунзе Т. М., Иванова С. Л., Курашев В. В., Котельников В. А., Носова Л. А., Фролов В. Г., Гордеева Л. А., Корчагина М. А., Шершнев Л. И., Жарков В. Г. // Обзоры. Современные проблемы химии и хим. пром-сть. М., 1975. Вып. 12(24). С. 1.
2. Павлова С. А., Фрунзе Т. М., Дубровина Л. В., Курашев В. В., Зайцев В. И., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 1. С. 28.
3. Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Курашев В. В., Шлейфман Р. Б., Данилевская Л. Б. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 3. С. 519.
4. Фрунзе Т. М., Курашев В. В., Соболев Д. Я., Зайцев В. И., Шлейфман Р. Б., Коршак В. В. // Пласт. массы. 1970. № 9. С. 14.
5. Czerny J. // Plastiques mod. 1969. V. 21. № 5. P. 107.
6. Benson R., Cairns T. // Amer. Chem. Soc. 1948. V. 70. P. 2115.
7. Фрунзе Т. М., Котельников В. А., Волкова Т. М., Левиков В. А., Фаерштейн Е. Г. // Пласт. массы. 1982. № 1. С. 42.
8. Wittmer P., Gerrens G. // Makromolek. Chem. 1965. B. 89. S. 27.
9. Годовский Ю. К., Дубовик И. И., Иванова С. Л., Курашев В. В., Фрунзе Т. М., Слонимский Г. Л. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 2. С. 392.
10. Роговина Л. З., Васильев В. Г., Слонимский Г. Л. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 254.
- 11 Hrouz J., Pavliski M., Halvick J., Dusek K. // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 1978. V. 43. P. 1999.

12. Flory P. // Principles of Polymer Chemistry. N. Y., 1953.
13. Фрунзе Т. М., Курашев В. В., Шлейфман Р. Б., Зайцев В. И., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 6. С. 1257.
14. Регель В. Р., Бережкова Г. В., Дубов Г. А. // Завод. лаб. 1959. Т. 25. С. 101.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию
6.04.88

R. B. Shleifman, S. B. Tsutsuran, A. A. Askadskii, I. I. Dubovik, V. G. Vasil'ev,
V. V. Kazantseva, K. A. Bychko, V. V. Kurashev, T. M. Frunze, G. L. Slonimskii

INFLUENCE OF ACTIVATORS FUNCTIONALITY
ON MOLECULAR STRUCTURE AND STRENGTH PROPERTIES
OF POLYCAPROAMIDE SYNTHESIZED BY ANIONIC ACTIVATED
POLYMERIZATION OF CAPROLACTAM

S u m m a r y

Influence of activators functionality ($f=1-20\,000$) on molecular structure and properties of polycaproamide synthesized by anionic activated polymerization of caprolactam has been studied. Polyacryloylc prolactam having $M=1\cdot 10^3-3.3\cdot 10^6$ was used as a polyfunctional activator. The equilibrium swelling of polycaproamide in *m*-cresol was studied and an increase of functionality was shown to be accompanied by increase of M_c value. DSC thermograms of polymers were analysed and the crystallinity was shown to be maximal for $f=1$ being almost the same for other polymers. The existence of the optimal functionality was shown ($\lg f=3-3.5$) for which the limit strength and strain and relaxational properties are the best ones.