

УДК 541.64:539.2

А. В. Генис, С. А. Грибанов, Л. Н. Хаселева, В. А. Фенин

## ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРА НА СВОЙСТВА ВОЛОКНИСТЫХ ИЗОТРОПНЫХ СЕТОК ИЗ АЛИФАТИЧЕСКОГО СОПОЛИАМИДА

Исследовали влияние влаги на изменение структурно-чувствительных свойств тройного сополиамида, сформованного в виде волокнистой сетки. Сополимер при комнатной температуре находится в аморфном состоянии, однако при относительной влажности 25% переходит в высокоэластическое состояние и постепенно кристаллизуется. В избытке влаги высокоэластическая деформация, полученная во время формования, быстро релаксирует одновременно с кристаллизацией сополимера.

Тройной статистический сополимер (ТСПА), получаемый на основе лаурилактама, капролактама и соли АГ, обладает довольно низкой температурой плавления ( $\sim 423$  К) и высокой адгезионной способностью. Именно эти качества обусловили его широкое применение как склеивающего материала. Однако, как и всякий алифатический ПА, этот полимер очень чувствителен к действию воды, которая, сольватируя полярные группы и ослабляя межмолекулярное взаимодействие, выступает в качестве активного пластификатора [1, 2]. Это обстоятельство позволяет предположить, что наблюдаемые при переработке ТСПА в kleющую волокнистую сетку и при ее эксплуатации нарушения нормального хода процессов обусловлены действием различной атмосферной влажности. В этой связи возникла необходимость более детального количественного изучения действия влаги на свойства полимера и протекающие в нем процессы.

В работе использовали стандартный ТСПА с вязкостью 600 Па·с при 413 К.

Волокнистый материал получали методом экструзии расплава и аэродинамического формования, при котором струи расплава, продавливаемые через фильтру, вытягивались потоком воздуха и раскладывались на транспортере в виде многослойной изотропной сетки. Поверхностная плотность сетки составляет  $40 \text{ г}/\text{м}^2$ , диаметр элементарных нитей 35–50 мкм.

Измерения температуры стеклования  $T_c$ , кристаллизации  $T_{kp}$  и плавления  $T_{pl}$  при нагревании из стеклообразного состояния проводили с помощью сканирующего калориметра ДСК-2 при весе образца 2–3 мг и скорости нагревания 10 град/мин. Кроме того,  $T_c$  определяли по температурному ходу начального модуля упругости мононити, полученной при формировании без принудительного растяжения в условиях пониженной влажности воздуха. Сразу после формования нить помещали в эксикатор, а после быстрой заправки образца из него (длиной 8 см и диаметром 0,35 мм) – в специальную камеру с зажимами растягивающей машины выдерживали в токе сухого азота в течение 8 ч. Затем при медленном повышении температуры ( $\sim 0,5$  град/мин) образец периодически подвергали циклам нагрузка – разгрузка с амплитудой относительного растяжения 2% и скоростью движения зажима 6 мм/мин. По наклону начального участка записанной кривой нагрузка – удлинение рассчитывали модуль упругости.

Влияние содержания влаги на температуру плавления определяли с помощью калориметра теплового потока при скорости нагревания 2 град/мин. Для этого на веску образца весом  $\sim 100$  мг запаивали в стеклянную ампулу вместе с заданным количеством воды. В этих же опытах можно измерить  $T_c$  и  $T_{kp}$  после закалки образца из расплавленного состояния. При этом содержание воды должно быть настолько малым, чтобы  $T_c$  не снижалась много ниже комнатной. Поляризационный микроскоп с компенсатором Федина использовал для определения разности хода и последующего вычисления ДЛП нитей в процессе кристаллизации. Дифрактограммы получали с помощью прибора ДРОН-3. В этом случае образцы готовили в виде пленки толщиной 0,5 мм закалкой расплава между пленками из фторопласта.

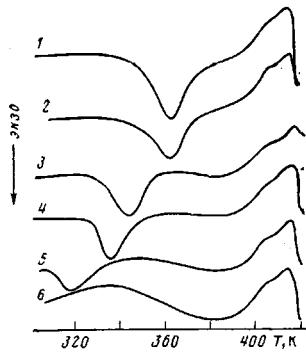


Рис. 1

Рис. 1. Термограммы образцов ТСПА с различной предысторией: изотропный образец, резко охлажденный из расплава без доступа влаги (1) или охлажденный со скоростью 10 град/мин (2), свежесформованный образец волокнистой сетки (3) и тот же образец через 85 мин (4), 6 ч (5) и 1 сут (6)

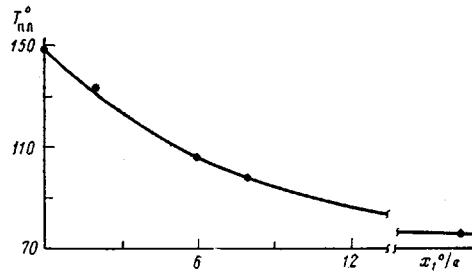


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость температуры плавления ТСПА от содержания влаги  $x$

Усилие усадки волокнистой сетки при комнатной температуре измеряли сразу после ее формования в закрытой камере, в которой поддерживали заданную влажность воздуха. Образец в виде полоски длиной 5 см и шириной 1,5 см закрепляли в зажимах при начальном растягивающем усилии 0,01 Н.

Термомеханические кривые таких же образцов, позволяющие оценивать состояние образца (переход в высокоэластическое состояние вблизи  $T_c$  для аморфного, начало течения вблизи  $T_{\text{пл}}$  для кристаллического), получали при скорости нагревания 4 град/мин и начальной нагрузке 0,14 Н.

Образцы для определения прочности скрепления двух слоев ткани с помощью волокнистого материала готовили горячим прессованием при давлении 25 сН/см<sup>2</sup> и 398 и 428 К в течение 10 с при нанесении заданного количества влаги. Затем прочность скрепления определяли по стандартной методике на машине «Tensilon».

Сразу после формования при относительной влажности воздуха  $\phi = 60\%$  ТСПА находится в аморфном состоянии, о чем свидетельствует широкий экзотермический пик на термограмме (рис. 1, кривая 3). Для сравнения приведена кривая 1 для того же образца, резко охлажденного из расплавленного состояния до комнатной температуры без доступа влаги. В этом случае удается наблюдать скачок теплоемкости, связанный с расстеклованием, завершающийся при 303 К. Для исходного образца экзотермический пик кристаллизации заметно смещен к низким температурам. Это можно объяснить двумя причинами. Одна из них состоит в том, что в результате растяжения нити при формировании создаются центры кристаллизации, ускоряющие кристаллизацию при нагревании из стеклообразного состояния, как это имеет место в случае нитей из ПЭТФ [3]. В нитях исследуемого ТСПА в результате кристаллизации также наблюдается развитие преимущественной ориентации: ДЛП увеличивается от практически нулевого значения до 0,006. Другая причина заключается в сорбции некоторого количества влаги из воздуха во время формования и подготовки образца в измерению, снижающей и  $T_{\text{кр}}$  и  $T_c$ .

Рисунок 1 (кривые 4–6) показывает смещение пика кристаллизации к более низким температурам при увеличении времени выдержки волокнистого образца в комнатных условиях при  $\phi = 40\%$ . В этих условиях  $T_c$  снижается, по-видимому, лишь немногим ниже комнатной; образец длительное время остается в аморфном состоянии, так как кристаллизация развивается довольно медленно. Надо отметить, что ТСПА вообще кристаллизуется медленно. При охлаждении расплава со скоростью 10 град/мин лишь незначительно проявляется экзотермический эффект вблизи 353 К. При последующем нагревании такого образца проявляется пик холодной кристаллизации, несколько размытый и немногим меньшей площади, что обусловлено влиянием частично прошедшей при охлаждении кристаллизации (кривая 2). Малая скорость кристаллизации определяет практически неизбежный в реальных условиях формования переход поли-

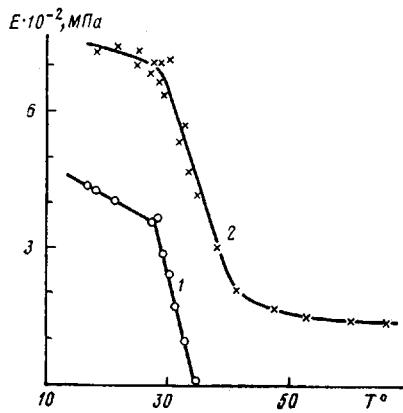


Рис. 3

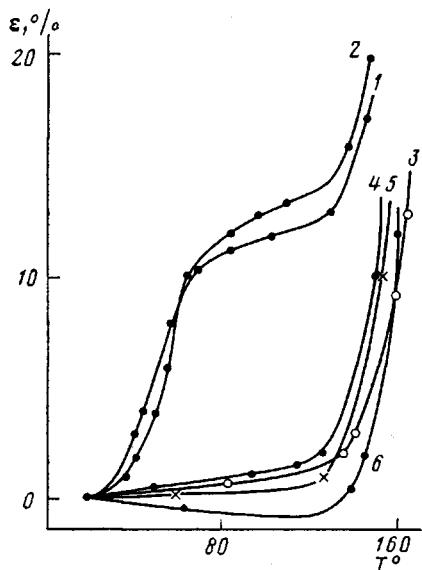


Рис. 4

Рис. 3. Температурная зависимость начального модуля  $E$  сухой изотропной аморфной (1) и закристаллизованной мононити (2)

Рис. 4. Термомеханические кривые образцов волокнистой сетки из ТСПА исходного (1) и кондиционированных в течение 1 сут над концентрированной  $H_2SO_4$  (2); при  $\varphi=25$  (3),  $50$  (4),  $75$  (5) и  $100\%$  (6)

Рис. 5. Изменение усилия усадки  $P$  волокнистой сетки из ТСПА во времени при  $\varphi=50$  (1),  $25$  (2),  $75$  (3) и  $100\%$  (4)

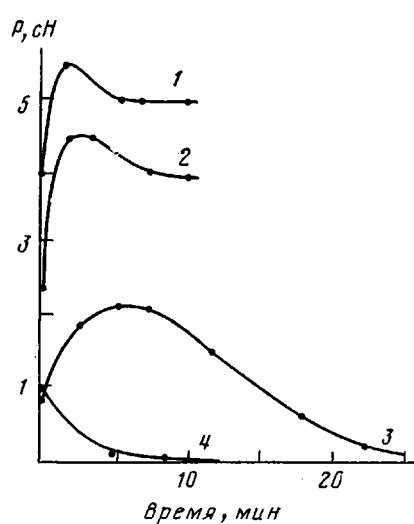


Рис. 5

мера в аморфное состояние. С ней же связаны непрерывный переход кристаллизации в плавление при нагревании (кривая 1) и равные в этом процессе величины тепловых эффектов кристаллизации и плавления (20 Дж/г). В случае более длительной кристаллизации, например в течение 1 ч при 380 К, эффект плавления заметно больше (28 Дж/г).

Количественное определение влияния воды на  $T_c$  изучаемого сополимера встречает определенные экспериментальные трудности. Много легче определяется зависимость  $T_{пл}$  от содержания влаги (рис. 2). Важная сама по себе для оценки технологических и эксплуатационных свойств изделий эта зависимость, по-видимому, может характеризовать также изменение  $T_c$ . Так, при содержании воды  $\sim 2\%$   $T_c$  снизилась на 13°, т. е. к комнатной температуре, а  $T_{пл}$  на 17°.

Более резко снижается температура холодной кристаллизации. При этом также следует говорить об ускорении кристаллизации. В рассматриваемом примере (при содержании воды  $\sim 2\%$  и скорости нагревания 2 град/мин) кристаллизация начинается сразу после растекловывания, тогда как для сухого образца между  $T_c$  и началом кристаллизации имеется интервал  $> 10^\circ$ .

Четко фиксируемый излом на зависимости модуля от температуры при  $\sim 301$  К (рис. 3), соответствующий переходу полимера в высокоэластиче-

ское состояние, приходится на температурный интервал, в котором происходит скачок теплоемкости при расстекловывании аморфного образца (295–303 К). Практически не меняется  $T_c$  после кристаллизации образца (рис. 3, кривая 2). Модуль упругости этого образца при  $\varphi=40\%$  и комнатной температуре имеет значения, близкие к его нижнему пределу на температурной зависимости, т. е.  $T_c$  сместилась явно ниже комнатной. Все это дает основание считать, что значения  $T_c$ , измеренные калориметрическим и механическим способами, существенно не различаются. Это важно в дальнейшем при объяснении деформационного поведения образцов сетки. Не менее важным в этом отношении являются и сами измеренные значения модуля упругости аморфного и аморфно-кристаллического полимеров выше  $T_c$ . Как видно, в первом случае имеет место легкая деформируемость материала даже при слабых нагрузках, а во втором сохраняется способность сохранять форму и нести определенные нагрузки.

Приведенные на рис. 4 термомеханические кривые, образцов исходного и кондиционированных в течение 24 ч в различных условиях, соответствуют данным сканирующей калориметрии, а именно сразу после формования и выдерживания в сухой атмосфере, образцы аморфны. Они растягиваются вблизи  $T_c$  (303 К) и текут с началом плавления. Значения  $\varphi=25\%$  уже достаточно, чтобы вызвать кристаллизацию полимера: образец деформируется лишь в области температуры плавления. Выдерживание при  $\varphi=100\%$  приводит, очевидно, к такому набуханию полимера, что сушка при нагревании вызывает небольшое сжатие образца до начала плавления.

Анализ изменения силы усадки  $P$  исходного свежесформованного образца во времени при различной влажности воздуха (рис. 5) важен именно потому, что непосредственно действие этих сил при некоторых условиях ведет к усадке и сплопанию намотанной в рулоне сетки.

Даже небольшое значение  $\varphi=25\%$  за ~1 мин (время, необходимое для заправки образца в зажим) переводит образец в высокоэластическое состояние, оставляя его аморфным. Поэтому достижение максимума через 2–3 мин при  $\varphi=25$  и 50% следует связывать с развитием усадки вследствие расстекловывания полимера; повышенная влажность приводит к повышению силы усадки, очевидно, вследствие возрастшей подвижности цепей. Однако дальнейшее увеличение влажности повышает подвижность цепей настолько, что сила релаксирует, не успев проявиться. Интересно, что завершение релаксации совпадает по времени с завершением кристаллизации. Так, с помощью микроскопа по изменению профиля интерференционных линий в помещенной в воду аморфной нити можно проследить за распространением фронта кристаллизации. Кристаллизация завершается в течение нескольких минут, приводя к ДЛП, как и в случае нагревания, ~0,006. Такая направленная кристаллизация требует трансляционных перемещений цепи, как и полная релаксация напряжений. В тех случаях, когда такая релаксация не прошла, практически не реализовалась и направленная кристаллизация: при  $\varphi=40\%$  ДЛП после кристаллизации достигло лишь ~0,001. В этих условиях, по-видимому, преобладает движение звеньев около исходных, остающихся стабильными, положений; кристаллизация фиксирует их вблизи этих положений, полученных после охлаждения при формировании.

Рентгеноструктурный анализ показывает, что широкое дифракционное кольцо с максимумом интенсивности при  $2\theta=20,6^\circ$ , характерное для исходного аморфного состояния, несколько сужается, и максимум его смещается к величине  $2\theta=21,7^\circ$  при любом виде «холодной» кристаллизации — прогревании (до 338 К), выдерживании в воде или в комнатных условиях. Очевидно, такая кристаллизация сопровождается преимущественно лишь взаимным уплотнением звеньев макромолекул, не создавая кристаллитов с трехмерным порядком. Этого, однако, достаточно, чтобы исключить высокую подвижность макромолекул и течение всего изделия вплоть до начала плавления.

Из представленных результатов следует практически важный вывод, что в присутствии большого количества влаги волокнистая сетка быстро

переходит в стабильное состояние, сохраняя неизменной форму, так как незначительные силы усадки преодолеваются действием жесткой подложки транспортера.

Действие влаги благоприятно также при использовании сетки в качестве термоклеевого слоя. В результате снижения  $T_{\text{пл}}$  не только обеспечивается полное плавление клеющего материала при его резком кратковременном нагревании, но и его лучшее проникновение в склеиваемые ткани и соответственно большая прочность соединения. Это подтверждается экспериментально. Прочность склеивания полосы ткани волокнистым материалом непрерывно растет с увеличением количества предварительно нанесенной влаги, достигая 5 Н при содержании воды ~500%.

Таким образом, установленные закономерности влияния воды на свежесформованные нити сополимера позволяют объяснить наблюдаемые эффекты усадки и слипания формируемой сетки во времени и создать условия, позволяющие устраниить их. Высокая влажность или смачивание водой формируемой сетки ведет к быстрой релаксации напряжений и кристаллизации полимера без изменения размеров и слипания слоев сетки при последующем хранении в любых атмосферных условиях.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каймень И. Ф., Апинис А. П., Галвановский А. Я. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 1. С. 41.
2. Henrichsen G. // Colloid and Polymer Sci. 1978. V. 256. № 1. Р. 9.
3. Грибанов С. А., Митченко Ю. И., Дьячков А. Н., Айзенштейн Э. М. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 11. С. 2469.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического волокна

Поступила в редакцию  
5.01.88

A. V. Genis, S. A. Gribanov, L. N. Khaseleva, V. A. Fenin

#### PLASTICIZER EFFECT ON PROPERTIES OF FIBERED ISOTROPIC ALIPHATIC COPOLYAMIDE NETWORKS

#### Summary

Moisture effect on the change of structure-sensitive properties of terpolyamide formed as a fibered network has been studied. At room temperature the copolymer is amorphous, but for 25% relative humidity it transits into the rubber-like state and begins to crystallize. In the excess of moisture the rubber-like strain obtained during formation fastly relaxes simultaneously with crystallization.