

обрабатывали 100 мл кипящего хлористого тионила. Полученный раствор охлаждали льдом, выпавший продукт отделяли и перекристаллизовывали из хлороформа. Выход 13 г (58%, считая на дихлорангидрид *транс*-1,4-циклогександикарбоновой кислоты), т. пл. 200°. Найдено, %: С 58,74; Н 4,00; Cl 15,81. $C_{22}H_{18}O_6Cl_2$. Вычислено, %: С 58,81; Н 4,03; Cl 15,78.

Полимеры синтезировали методом высокотемпературной безакцепторной поликонденсации в растворе (3 ч, 200°, растворитель дифенилоксид, суммарная концентрация мономеров 30 вес.%) по методике, описанной ранее [3]. Структура полизифиров подтверждена данными элементного анализа, ИК- и ЯМР- ^{13}C -спектроскопии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers/Ed. by Chapoy L. L., N. Y., 1985.
2. Билибин А. Ю., Теньковцев А. В., Пиранер О. Н., Скорогодов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 1570.
3. Bilibin A. Yu., Tenkovtsev A. V., Piraner O. N., Pashkovsky E. E., Skorokhodov S. S. // Makromolek. Chem. 1985. B. 185. № 8. S. 1575.
4. Kwolek S. L., Luise R. R. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 7. P. 1789.
5. Clausen K., Kops J., Rasmussen K., Sonne J. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 11. P. 2260.
6. Ober C., Jin J. L., Lenz R. W. // Polymer J. 1982. V. 14. № 1. P. 9.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25.IV.1988

УДК 541.64 : 539.3

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАЦИИ ПОЛИКАПРОАМИДА НА ХАРАКТЕР ЕГО ДЕФОРМАЦИИ В АДСОРБЦИОННО-АКТИВНОЙ СРЕДЕ

Уkolova E. M., Shmatok E. A., Ярышева Л. М.,
Волынский А. Л., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф.

Деформация полимеров в жидких средах переводит их в высокодисперсное ориентированное состояние [1, 2]. Полимеры, подвергнутые холодной вытяжке в жидких средах, приобретают целый ряд новых свойств, что делает их весьма перспективными с точки зрения практического использования. Целый ряд параметров, таких как степень вытяжки полимера, скорость деформации, масштабный фактор образца, природа жидкой среды и полимеров, влияет на их структуру и свойства и позволяет получить широкий спектр материалов. В частности, показано [3], что в случае кристаллического полимера (ПА-6) изменение природы жидкой среды, в которой проводят деформацию, коренным образом изменяет как механизм ее проникновения в полимер, так и структуру и свойства образующихся материалов.

Можно ожидать, что изменение структуры исходной полимерной пленки также повлияет на процесс ее деформации в жидкой среде. Одним из наиболее распространенных методов регулирования структуры и свойств полимеров является их пластификация. В настоящей работе на примере поликапроамида (ПА-6) исследовано влияние пластификации на характер его деформации в жидких средах различной природы (адсорбционно-активных и объемно-набухающих).

В работе использовали промышленную неориентированную пленку ПА-6 марки ПК-4 толщиной 80 мкм; $M=2,3 \cdot 10^4$. Образцы ПА-6 предварительно выдерживали в эксикаторе с нулевой относительной влажностью. Набухание ПА-6 в глицерине осуществляли при 80°, затем образцы полимера высушивали над фосфорным ангидрилом. Степень набухания ПА-6 в глицерине контролировали весовым методом. Образцы ПА-6 для механических испытаний вырубали в виде двусторонних лопаток с рабочей частью $4,2 \times 10$ мм. Механические испытания проводили на динамометре модели «Инстрон» в режиме одноосного растяжения со скоростью 5 мм/мин. Измерение

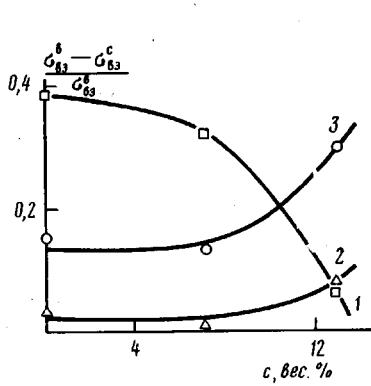


Рис. 1

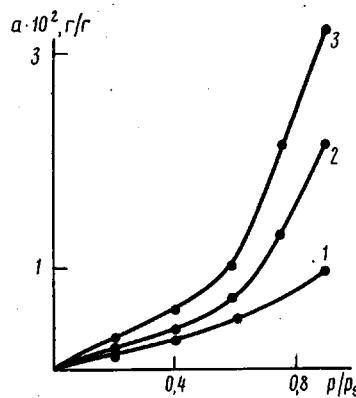


Рис. 2

Рис. 1. Изменение относительного понижения предела вынужденной эластичности ПА-6 от содержания глицерина с при одноосной деформации в ацетоне (1), в пропаноле (2) и воде (3)

Рис. 2. Изотермы сорбции паров ацетона образцами ПА-6, не содержащими глицерина (1), и содержащими его в количестве 7 (2) и 13% (3)

сорбции осуществляли на вакуумных весах Мак-Бена с кварцевой спиралью. Для определения коэффициента диффузии использовали интервальную методику измерения. Образцы ПА-6, предназначенные для оптико-микроскопических исследований, после деформирования в ацетоновом растворе красителя генцианового синего сушили в изометрических условиях в течение 12 ч. Микросрезы толщиной 20 мкм делали с помощью санного микротома вдоль оси вытяжки перпендикулярно плоскости образца.

На рис. 1 представлена зависимость относительного понижения предела вынужденной эластичности ПА-6 от весового содержания в нем пластификатора — глицерина при его деформировании в адсорбционно-активной (ацетон) и в объемно-набухающих (пропанол, вода) средах. Такого рода понижение механических характеристик полимера обусловлено его взаимодействием с окружающей жидкостью и может служить для оценки эффективности взаимодействия жидкая среда — деформируемый полимер.

Хорошо видно, что в отсутствие пластификатора ацетон значительно эффективнее понижает предел вынужденной эластичности ПА-6, чем вода или пропанол. В то же время кажется очевидным, что объемно-набухающие среды, способные вызывать самопроизвольное набухание полимера, имеют к нему большее сродство и должны сильнее влиять на механические свойства полимера, чем адсорбционно-активные среды, способные только к адсорбции на его поверхности. В рассматриваемом случае этого не происходит по кинетическим причинам. Дело в том, что образцы ПА-6 не выдерживали в контакте с жидкими средами, а сразу же подвергали растяжению. В этих условиях совместимые жидкости не успевали про-диффундировать в объем полимера и создать там равновесную степень набухания.

В то же время адсорбционно-активная среда (ацетон) вызывает при деформировании крейзинг и эффективно проникает в полимер путем вязкого течения по системе возникающих микропустот. Подробнее такой механизм транспорта жидкости был рассмотрен ранее [3]. Очевидно, что течение жидкости в тонких капиллярах возникающих крейзов является существенно более быстрым видом транспорта, чем диффузия, характерная для объемно-набухающих жидкостей. Естественно, что при этом эффективность действия адсорбционно-активной среды будет выше. Если до начала деформации дать набухающей жидкости достичь равновесного значения набухаемости, то эффективность ее действия будет значительно выше, чем для адсорбционно-активной жидкости [3] по причинам, отмеченным выше.

Из рис. 1 также следует, что увеличение содержания пластификатора в полимере приводит к резкому уменьшению эффективности действия адсорбционно-активной среды и, наоборот, к увеличению эффективности действия объемно-набухающих жидкостей. В чем же причины обнаруженного явления? Для ответа на этот вопрос рассмотрим, как влияет пластификация ПА-6 на его сорбционные свойства. На рис. 2 представлены изотермы сорбции ацетона исходным ПА-6 и соответствующими образцами, содержащими различные количества глицерина. Хорошо видно, что увеличение концентрации пластификатора резко увеличивает сорбцию ацетона. Введение в ПА-6 13 вес.% глицерина увеличивает сорбцию ацетона в области высоких значений относительного давления его паров более чем в 4 раза.

Такого рода повышение сорбции и проницаемости полимера при его пластификации хорошо известно и отмечено для многих систем. Как правило, при этом возрастает и скорость диффузии пенетранта с увеличением содержания пластификатора в полимере [4]. Отмеченный эффект наблюдается и в рассматриваемом случае. Так, в области невысоких значений относительного давления паров коэффициент диффузии ацетона в ПА-6 возрастает от $3 \cdot 10^{-9}$ до 10^{-7} см²/с. Причина этого явления не до конца выяснена и неоднократно обсуждалась в литературе [4]. С точки зрения настоящей работы важен сам факт значительного увеличения сорбции в полимер адсорбционно-активной, т. е. неспособной к заметному объемному набуханию жидкости. Важное значение также имеет и то обстоятельство, что резко повышается скорость диффузии окружающей жидкости в полимер. Вполне вероятно, что именно эти факторы и определяют вид зависимости эффективности действия различных сред от концентрации пластификатора в ПА-6, представленные на рис. 1.

Увеличение эффективности действия объемно-набухающих жидкостей сред (воды и пропанола) обусловлено резким увеличением их скорости диффузии в пластифицированный глицерином ПА-6. Естественно, что увеличение концентрации таких жидкостей в объеме полимера приводит к понижению механических показателей полимера, в том числе и предела вынужденной эластичности. Такого рода влияние пластификатора на механическое поведение полимера хорошо известно [5] и не требует дополнительного объяснения.

Сорбционные данные, представленные на рис. 2, позволяют объяснить понижение действия адсорбционно-активной среды (ацетона) с ростом концентрации пластификатора в полимере. Увеличение сорбции ацетона в пластифицированный ПА-6 фактически означает, что из адсорбционно-активной жидкости, способной в основном к поверхностной адсорбции, ацетон фактически превращается в объемно-набухающую, способную проникать в объем полимера. Однако, хотя в результате пластификации полимера ацетон и проникает в его объем диффузионным путем, молекулярное взаимодействие его с поликарбонатом остается прежним, т. е. значительно менее интенсивным, чем в случае хорошего пластификатора, уже находящегося в объеме полимера. Очевидно, что разбавление в объеме ПА-6 хорошего пластификатора, введенного заранее (глицерина), плохим ацетоном в процессе деформации должно понижать общую эффективность взаимодействия низкомолекулярного компонента с полимером, что и наблюдалось в эксперименте.

Изменение механизма действия поверхностно-активной жидкости при пластификации полимера подтверждают и прямые микроскопические наблюдения. На рис. 3 представлены фотографии срезов образцов пластифицированного (б) и непластифицированного (а) ПА-6, деформированных в адсорбционно-активной среде (ацетоне), в который был добавлен в качестве контрастирующего агента органический краситель — генциановый синий. Распределение красителя в образце дает информацию о характере проникновения окружающей жидкости в полимер. Хорошо видно, что вы-

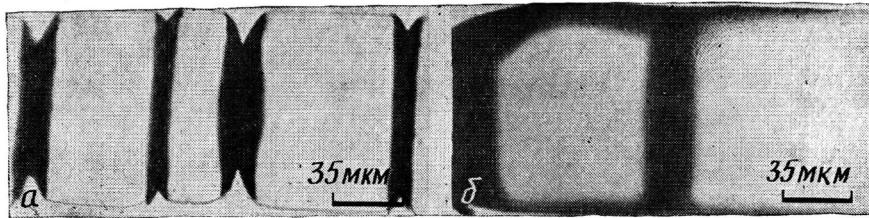


Рис. 3. Световые микрофотографии срезов образцов непластифицированного (а) и пластифицированного (б) глицерином ПА-6. Деформация в ацетоновом растворе красителя

тяжка непластифицированного образца ПА-6 сопровождается возникновением и развитием крейзов. Распределение красителя свидетельствует о том, что активная жидкость проникает по системе взаимосвязанных микропустот через все сечение полимера, но не диффундирует в его объем. На это указывает отсутствие заметного количества красителя на поверхности пленки и резкая граница между крейзом и недеформированной частью полимера.

Введение пластификатора в полимер заметно изменяет характер транспорта жидкой среды в образец. Во-первых, на поверхности пленки появляется отчетливо выраженный диффузионный фронт красителя. Во-вторых, в том случае, если крейзы прорастают через образец, они не имеют резкой границы. Создается впечатление, что хотя при деформации и развивается сквозной канал, пересекающий все сечение образца, а также заполненный окружающей жидкостью средой, происходит диффузия жидкости в стенки растущего крейза. В связи с этим крейзы в пластифицированном образце не имеют резкой границы, а размыты из-за частичной диффузии красителя в объеме полимера.

Представленные данные свидетельствуют о том, что изменения структуры полимера с помощью пластификации, можно изменять характер его взаимодействия с окружающей жидкостью средой в процессе деформации. Пластификация полимера приводит к увеличению его проницаемости, что коренным образом изменяет механизм действия жидкой среды. Если деформация непластифицированного ПА-6 в ацетоне протекает по механизму крейзинга без миграции низкомолекулярного компонента в объем полимера, то деформация пластифицированного ПА-6 в той же среде сопровождается его диффузией в объем.

Таким образом, можно заключить, что понятие адсорбционно-активная среда [6] является в случае полимеров в определенной степени условным. Как показано выше, существует возможность, изменения структуру исходного полимера, изменять действие одной и той же жидкой среды от поверхностно-активного до объемно-набухающего и наоборот.

Авторы выражают искреннюю признательность А. С. Кечекяну за помощь в получении срезов для микроскопического исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Катвоул R. P. // J. Polymer Sci. Macromolec. Rev. 1973. V. 7. P. 1.
2. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. 192 с.
3. Волынский А. Л., Ярышева Л. М., Уколова Е. М., Козлова О. В., Вагина Т. М., Кечекян А. С., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2614.
4. Чалых А. Е. Диффузия в полимерных системах. М., 1987. 312 с.
5. Козлов П. В., Папков С. П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М., 1982. 224 с.
6. Александров А. Г., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. С. 2121.