

УДК 541.64:539.3

© 1990 г. А. В. Волков, М. С. Аржаков, А. Л. Волынский,
Н. Ф. Бакеев

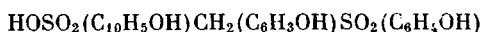
**УПРУГИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКАПРОАМИДА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИАРОМАТИЧЕСКИМИ
СОЕДИНЕНИЯМИ**

Модуль упругости пленок ПА-6, физически модифицированных многоядерными оксиароматическими соединениями из класса дубителей, в широком интервале температур и скоростей деформирования значительно превышает соответствующую величину для исходного полимера (при -20° в 1,4 и при $+60^{\circ}$ 4 раза). Упругие свойства системы с добавками H_2O подчиняются принципу концентрационно-температурно-временной суперпозиции.

Алифатические ПА, благодаря наличию в их структуре полярных амидных групп, способных к образованию достаточно прочных водородных связей, являются теми полимерными материалами, при модификации которых соединениями, обладающими протонодонорными свойствами, могут возникать гомогенные (по отношению к модифицирующему агенту), хорошо совместимые системы с высокой энергией межмолекулярного взаимодействия. Поскольку физико-механические свойства кристаллических ПА во многом определяются состоянием их аморфной составляющей, такая модификация может осуществляться на полимерных материалах с уже сформированной морфологией путем введения различных соединений в аморфные области этих полимеров. Перспективными модифицирующими агентами алифатических ПА являются многоядерные оксиароматические соединения (ОАС) из класса дубителей синтетического и природного происхождения (синтаны и таниды), так как эти соединения хорошо совместимы с ПА вследствие образования прочных водородных связей между компонентами и широко используются в промышленности для улучшения физико-механических свойств кожи.

Ранее [1, 2] исследовали упругие свойства трехкомпонентной системы ПА-6 – ОАС – H_2O – в зависимости от ее состава. Было показано, что модификация пленок ПА-6 ОАС – эффективный метод усиления его механических свойств. Однако поскольку упругие свойства полимерной композиции помимо ее состава определяются также температурой и скоростью деформации v (временным фактором), в настоящей работе делается попытка с учетом данных работ [1, 2] рассмотреть с единой точки зрения влияние всех трех параметров (состава, температуры и фактора времени) на упругие характеристики системы ПА-6 – ОАС – H_2O .

Исследовали промышленные пленки ПА-6 марки ПК-4 толщиной 100 мкм. В качестве модифицирующих агентов использовали два многоядерных ОАС – синтетическое – синтана БНС и природное – танид лиственичный (ТЛ) [1, 2]. Структурная формула синтана БНС (продукт конденсации сульфированного β -нафтоля и диоксидифенилсульфона с формальдегидом) выглядит следующим образом:



ТЛ относится к классу конденсируемых танидов. Модификацию ПА-6 проводили путем обработки полимерных пленок в водном растворе ОАС при 100° . Механические испытания проводили на приборе «Instron-1100». Измеряли начальный модуль упругости E в области относительных деформаций $<3\%$.

Модуль упругости E модифицированного полимера в широком температурном интервале значительно превышает соответствующие значения

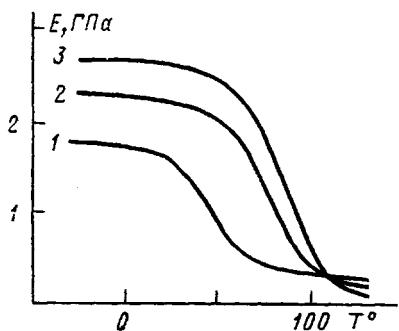


Рис. 1

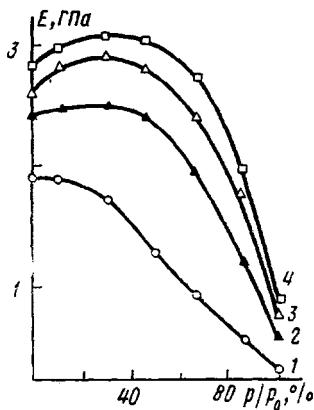


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость модуля упругости от температуры исходного ПА-6 (1), ПА-6, содержащего 22 вес.% ТЛ (2) и ПА-6, содержащего 38 вес.% БНС (3)

Рис. 2. Зависимость модуля упругости от влажности исходного (1) и модифицированного ПА-6 с содержанием БНС 27 (2), 40 (4) и ТЛ 24 вес.% (3)

для исходного ПА-6 (рис. 1). Так, для системы ПА-6 – 38% БНС величина модуля упругости при -20 и $+60^{\circ}$ соответственно в 1,4 и 4 раза выше, чем для исходного полимера. С ростом температуры температурные зависимости E исходного и модифицированного образцов ПА-6 сближаются и пересекаются. Выше точки пересечения (100° для ТЛ и 110° для БНС) значения E модифицированных образцов становятся меньше, чем в исходном ПА. Такое обращение упругих свойств с изменением температуры (наряду с ростом E , $\sigma_{\text{вн}}$ и $T_{\text{г}}^{\text{п}}$ [1]) – характерный признак антипластификации [3], что подтверждает точку зрения, согласно которой возрастание механических свойств ПА-6, модифицированного многоядерными ОАС, можно классифицировать как явление антипластификации [1, 2].

Детальное исследование динамических механических свойств ПА-12, пластифицированного бутилбензолсульфамидом (ББСА), проведено в работе [4]. Было показано, что эффект антипластификации наблюдается при температурах ниже T_c исходного полимера, поскольку при введении ББСА T_c ПА-12 снижается. Рост же T_c при модификации ПА-6 ОАС (в отличие от традиционных пластифицированных систем с пониженной T_c) позволяет наблюдать возрастание механических характеристик в широком интервале значений температуры и влажности, поскольку эффект антипластификации имеет место только в области стеклообразного состояния.

Температурный интервал резкого падения модуля упругости модифицированного ПА-6 сильно сдвинут в область высоких температур по отношению к чистому образцу. Поскольку диапазон температур, соответствующий резкому изменению E , обычно связывают с переходом аморфной составляющей из стеклообразного в высокоэластическое состояние [5], такой сдвиг свидетельствует об увеличении T_c ПА-6 при его модификации ОАС. В данном случае изменение упругих характеристик полимерной композиции определенного состава достигается при изменении ее температуры, а переходная область характеризуется некоторым интервалом температур.

Однако если проводить эксперимент при постоянной температуре, меняя лишь состав полимерной композиции, то такие же резкие изменения модуля упругости [2] можно наблюдать и на зависимости E от содержания воды (влажности p/p_0) и ОАС (рис. 2 и 3). В этом случае резкое изменение упругих свойств также обусловлено переходом аморфной составляющей из стеклообразного в высокоэластическое состояние, сама же переходная область характеризуется некоторым диапазоном составов при фиксированной температуре испытания (20°). Сильный сдвиг переходной

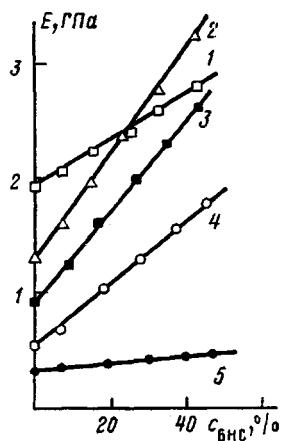


Рис. 3

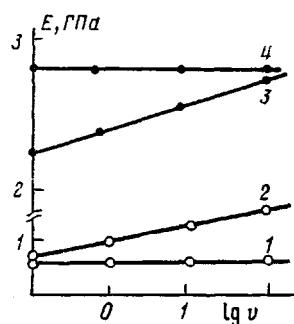


Рис. 5

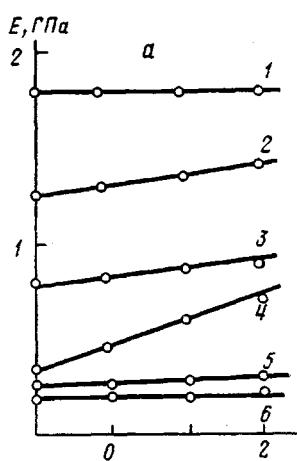


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость модуля упругости ПА-6 от содержания БНС при 0 (1), 47 (2), 66 (3), 84 (4) и 100% влажности (5)

Рис. 4. Зависимость модуля упругости исходного ПА-6 (а) и ПА-6, содержащего 38 вес.% БНС (б), от скорости деформирования v (мм/мин) при 24 (1), 35 (2), 46 (3), 54 (4), 84 (5), 115 (6), 67 (7), 75 (8), 86 (9), 105 (10) и 119° (11)

Рис. 5. Зависимость модуля упругости исходного ПА-6 (1, 2) и ПА-6, содержащего 38 вес.% БНС (3, 4), от скорости деформирования при 47 (2, 4) и 66% влажности (1, 3)

области для модифицированного ПА-6 в сторону более высоких значений влажности (рис. 2) также обусловлен ростом T_c ПА-6 при его модификации. Такой рост T_c приводит к тому, что снижение температурного интервала стеклования до температуры эксперимента (20°) для системы ПА-6 — ОАС — H_2O происходит при существенно более высокой влажности, чем для исходного полимера. Из данных рис. 1—3 следует, что рост температуры влияет на модуль упругости полимерной композиции, как увеличение содержания воды или снижение содержания ОАС. Эти результаты свидетельствуют об определенной эквивалентности влияния температуры и изменения состава (концентрационный фактор) на упругие свойства многокомпонентной полимерной системы.

Скорость деформирования (временной фактор) также влияет на механические свойства ПА-6. Данные рис. 4 свидетельствуют об эквивалентности влияния времени (скорости деформирования) и температуры (принцип температурно-временной суперпозиции) [3] на механическое пове-

дение исходного и модифицированного ПА-6. При низких и высоких температурах модуль упругости исходного и модифицированного образцов не зависит от скорости деформирования. Это объясняется тем, что в этих условиях во всем исследованном интервале скоростей обе полимерные системы находятся в одном физическом состоянии — стеклообразном или высокоэластичном. В то же время существует некоторый интервал температур, соответствующий переходному состоянию, в котором наблюдается зависимость E от v . Величина этого интервала при модификации ПА-6 существенно расширяется, а максимум такой зависимости для системы ПА-6 — ОАС сильно сдвинут в область высоких температур по сравнению с исходным полимером (соответственно 54 и 75°). Такой сдвиг подтверждает рост температуры механического стеклования при модификации ПА-6 ОАС.

Эквивалентность влияния временного и концентрационного факторов на упругие свойства ПА-6 подтверждают данные рис. 5, на котором представлена зависимость модуля упругости от скорости деформирования для исходного и модифицированного ПА-6 при различных влажностях и постоянной температуре. При $p/p_0=0$ и 100% (на рис. 5 не показаны) для исходного и модифицированных образцов ПА-6 E не зависит от v . Причина, как и ранее при обсуждении рис. 4, заключается в том, что при такой влажности полимерная система находится в одном и том же физическом состоянии во всем исследованном диапазоне скоростей — в стеклообразном при $p/p_0=0\%$ и в высокоэластичном при $p/p_0=100\%$. С ростом влажности ($p/p_0=47\%$) в область переходного состояния сначала попадает исходный образец, а затем (при $p/p_0=66\%$) и модифицированный ПА-6. Исходный образец при влажности 66% переходит в область высокоэластического состояния, поэтому его модуль упругости в этих условиях снова не зависит от v . Таким образом, изменение скорости деформирования для исследуемых материалов с определенным составом может приводить к таким же изменениям их упругих свойств, как и изменение состава этого материала при постоянном значении v .

Обобщая влияние состава, температуры и временного фактора на модуль упругости ПА-6, модифицированного ОАС, можно прийти к заключению, что упругие свойства трехкомпонентной полимерной системы ПА-6 — ОАС — H_2O подчиняются принципу концентрационно-температурно-временной суперпозиции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волков А. В., Аржаков М. С., Бондарев В. В., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 467.
2. Волков А. В., Аржаков М. С., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 489.
3. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М., 1978. 310 с.
4. Малкин А. Я., Дукор А. А., Участкин В. И., Яковлев И. А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 4. С. 910.
5. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М., 1973. 295 с.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
23.10.89

A. V. Volkov, M. S. Arzhakov, A. L. Volynskii, N. F. Bakeev
**ELASTIC PROPERTIES OF POLYCAPROAMIDE MODIFIED
WITH OXYAROMATIC COMPOUNDS**

Summary

Modulus of elasticity of PA-6 films physically modified with multinuclear oxyaromatic compounds of the tanning agents type in the wide range of temperatures and strain rates exceeds essentially the corresponding value for the initial polymer (1.4 times at -20° and 4 times at +60°). Elastic properties of a system with H_2O additives obey the concentration-temperature-time superposition principle.