

УДК 541.64:539.3

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

**МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКАПРОАМИДА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО РЕЗОЛЬНЫМИ
ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫМИ ОЛИГОМЕРАМИ**

Исследованы механические свойства ПА-6, модифицированного фенолформальдегидными олигомерами резольного типа, которые термически отверждали в матрице полимера. Модуль упругости E и предел прочности σ ПА-6, модифицированного фенолформальдегидными олигомерами, возрастают с увеличением содержания модифицирующего агента в полимере. Модуль упругости системы ПА-6 – фенолформальдегидные олигомеры в среде с влажностью 100% значительно превосходит соответствующую величину для исходного ПА-6 и ПА-6, модифицированного оксиароматическими соединениями из класса дубителей. Полученные результаты объяснены образованием системы прочных водородных связей (с высокой кооперативностью межмолекулярного взаимодействия) между трехмерной сеткой фенолформальдегидных олигомеров и ПА-6 в аморфных областях полимера.

ПА-6 благодаря наличию в его структуре полярных амидных групп, склонных к образованию достаточно прочных водородных связей, является хорошим сорбентом молекул воды. При эксплуатации и хранении изделий из этого полимера они активно поглощают воду, содержание которой в полимерном материале зависит от температуры и влажности среды. Это приводит к тому, что физико-механические свойства этих изделий также могут существенно меняться в зависимости от условий (температуры и влажности), в которых они находятся. Поскольку увлажнение ПА-6 приводит к значительному изменению его физико-механических свойств, в частности к резкому падению температуры стеклования T_g и, как следствие, к интенсивному понижению модуля упругости в результате перехода аморфной составляющей из стеклообразного в высокоэластическое состояние, поиск путей модификации ПА-6 с целью получения полимерной композиции с повышенной устойчивостью физико-механических свойств к действию влаги имеет большое практическое значение. Исследование межмолекулярных взаимодействий в таких многокомпонентных системах важно и с точки зрения разработки теоретических основ для прогнозирования физико-механических свойств модифицированных полимерных композиций.

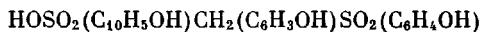
В работах [1–3] было показано, что модификация ПА-6 многоядерными оксиароматическими соединениями (ОАС) из класса дубителей (синтаниами и танидами) является эффективным методом повышения его механических свойств. Однако абсолютное значение модуля упругости ПА-6, модифицированного ОАС, при влажности 65–70% начинает резко снижаться.

Фенолформальдегидные олигомеры имеют много общего с дубильными соединениями, поскольку и те и другие являются многоядерными ОАС, молекулярная структура которых в качестве основного функционального фрагмента подразумевает существование фенольных гидроксильных групп, обладающих относительно высокой кислотностью и вследствие этого способных к образованию прочных водородных связей с электронодонорными атомами, в частности амидной группой в ПА [1, 4]. Модификация ПА-6 с помощью олигомеров новолачного типа, не способных к термоотверже-

нию, приводит к росту устойчивости упругих свойств во влажной среде [5]. Однако и в этом случае под действием воды наблюдается весьма сильное падение модуля упругости. Модификацию ПА-6 новолаком [5] осуществляли путем его введения в расплав мономера (ϵ -капролактама) на стадии синтеза полимера.

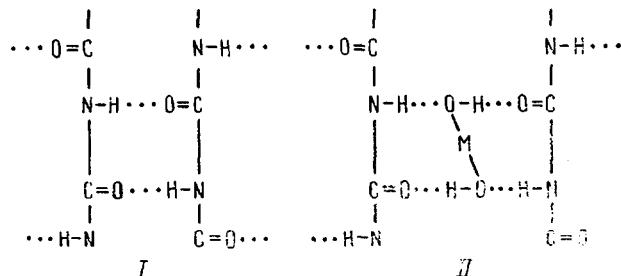
В настоящей работе исследовали механические свойства ПА-6, модифицированного фенолформальдегидными олигомерами резольного типа (РФФО). Такая модификация может привести к созданию полимерной композиции с механическими характеристиками, менее чувствительными к действию влаги, чем системы ПА-6 – дубитель или новолачный олигомер, путем возможного образования высокомолекулярной трехмерной сетки в термически спищих резольных олигомерах в аморфных областях полимера. Для более глубокого понимания молекулярного механизма усиления механических свойств модифицированных ПА сравнивали результаты по модификации ПА-6 РФФО с полученными ранее [2] данными по системе ПА-6 – синтан БНС.

РФФО синтезировали из фенола и формальдегида (водный раствор) в щелочной среде [6]. Смесь 1 моля фенола, 2,2 молей формальдегида и 0,15 моля едкого кали нагревали при 80° в течение 2 ч. Модифицирование промышленных пленок ПА-6 марки ПК-4 толщиной 100 мкм осуществляли в растворе РФФО в изопропиловом спирте при 80° в течение 3 ч. Термическое отверждение (спиление с образованием трехмерной сетки) введенной в полимер резольной смолы проводили при 150° в течение 1 ч. Изучение механических свойств исходных и модифицированных, прошедших стадию термообработки полимерных пленок проводили на универсальном динамометре «Instron-1100» при 20° со скоростью растяжения 100%/мин. Измеряли начальный модуль упругости E при деформации $\leq 3\%$. Калориметрический анализ проводили на дифференциальном сканирующем калориметре «Du Pont» (термоанализатор 1090, 910 DSC) при скорости нагревания $20^\circ/\text{мин}$. Синтан БНС, используемый в работе [2] при модификации ПА-6, образуется при конденсации сульфированного β -нафтола и диоксидифенилсульфона и имеет структурную формулу



Сравнение зависимостей модуля упругости ПА-6, модифицированного синтаном БНС (рис. 1) или РФФО (рис. 2), от содержания модифицирующего агента C_m при различной влажности r/r_0 позволяет выявить как общие черты, присущие этим зависимостям, так и их различие. В обоих случаях модуль упругости растет с увеличением содержания модифицирующего агента в образце. Различие же заключается в том, что для системы ПА-6 – РФФО в условиях 100% влажности модуль упругости резко возрастает с увеличением концентрации модифицирующего агента. Для композиции, содержащей БНС, эта зависимость выражена очень слабо.

Рост модуля упругости ПА-6, модифицированного РФФО и БНС, связан с увеличением энергии межмолекулярного взаимодействия и снижением кинетической гибкости макромолекул при введении ОАС в полимерную матрицу вследствие образования поликомплекса в аморфных областях ПА-6, стабилизированного прочными водородными связями между компонентами (схема II).



Здесь М – фрагмент ОАС.

Такая система водородных связей формируется между трехмерной сеткой термически спищих резольных олигомеров или молекулами БНС и макромолекулами ПА-6 путем внедрения фенольных гидроксилов ОАС

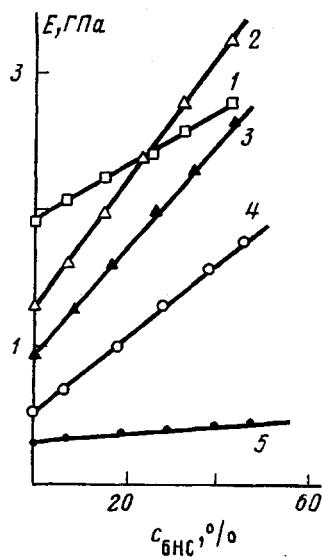


Рис. 1

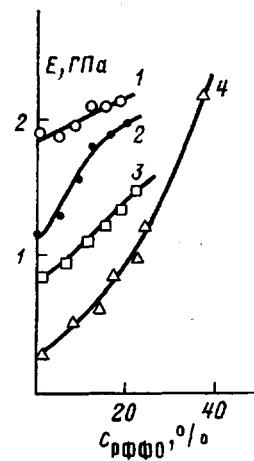


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость модуля упругости композиции ПА-6 – БНС от содержания БНС в образце при относительной влажности $p/p_0=0$ (1), 47 (2), 66 (3), 84 (4) и 100% (5)

Рис. 2. Зависимость модуля упругости композиции ПА-6 – РФФО от содержания РФФО в образце при относительной влажности $p/p_0=0$ (1), 47 (2), 66 (3) и 100% (4)

по водородной связи $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ исходного полимера (схемы I, II). Прочность вновь образующейся водородной связи $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$ превышает прочность связи в исходном полимере, а из двух возникающих при модификации водородных связей одна $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$ оказывается значительно более прочной, чем другая $\text{NH}\cdots\text{OH}$, поскольку протонодонорная способность фенольных гидроксильных групп намного превышает соответствующую величину для NH -групп. При нулевой влажности аморфные области исходного и модифицированного ПА-6 находятся в стеклообразном состоянии. Поэтому рост модуля упругости при модификации ПА-6 в этих условиях объясняется увеличением энергии межмолекулярного взаимодействия вследствие образования сетки прочных водородных связей в системе полимер – ОАС.

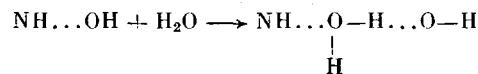
С ростом влажности для полимерных систем на основе ПА-6 межмолекулярные взаимодействия в большинстве случаев ослабляются, а гибкость макромолекул возрастает, что приводит к снижению T_c как исходного, так и модифицированного ПА-6. При этом температура эксперимента (20°) попадает в температурный интервал стеклования, т. е. полимерный образец начиная с определенного значения влажности находится в переходной области из стеклообразного в высокоэластическое состояние, что ведет к резкому снижению его модуля упругости. Аморфные области ПА-6, модифицированного синтетиком БНС, при влажности 100% переходят полностью в высокоэластическое состояние независимо от содержания модифицирующего агента в полимере. При этом гибкость макромолекул, а следовательно и величина E , перестает заметно зависеть от концентрации ОАС в образце (рис. 1). Для системы ПА-6 – РФФО рост модуля упругости при $p/p_0=100\%$ с увеличением содержания ОАС в образце (рис. 2) свидетельствует о том, что по мере увеличения концентрации РФФО в ПА-6 полимерная композиция переходит от высокоэластического (исходный ПА-6) к стеклообразному состоянию (32% РФФО).

При содержании РФФО в ПА-6 33% модифицированный полимер при любой влажности находится в стеклообразном состоянии, что объясняет тенденцию всех кривых, отражающих зависимость E от C_m при различных p/p_0 на рис. 2, при экстраполяции к слиянию при одной и той же величине

модуля упругости 2,2–2,4 ГПа. Этот результат свидетельствует о том, что если полимерная композиция ПА-6 – РФФО – H₂O находится в стеклообразном состоянии, то наличие молекул воды не приводит к снижению энергии межмолекулярного взаимодействия. Увеличение влажности в данном случае может приводить даже и к росту энергии межмолекулярного взаимодействия, что связано с антипластифицирующим действием воды в области стеклообразного состояния [7].

Итак, резкое различие упругости ПА-6, модифицированного БНС и РФФО, при влажности 100% формально обусловлено тем, что в первом случае в этих условиях полимерная система находится в высокоэластическом состоянии, во втором случае – в области переходного состояния и в пределе при достижении высокого содержания РФФО – в области стеклообразного состояния. Такое различие обусловлено тем, что РФФО, образуя высокомолекулярную трехмерную сетку в матрице полимера, способен к формированию системы водородных связей с макромолекулами ПА-6, обладающей большей устойчивостью к действию влаги по сравнению с низкомолекулярным БНС, содержащим лишь четыре OH-группы на молекулу, за счет высокой кооперативности реакции образования – разрыва этих связей с участием молекул воды. Таким образом, по-видимому, именно высокая (по отношению к БНС) кооперативность межмолекулярных взаимодействий в случае ПА-6, модифицированного РФФО, является основной причиной устойчивости водородных связей между этими компонентами во влажной среде, что и обеспечивает высокое значение упругих характеристик для системы ПА-6 – РФФО в этих условиях.

Влагопоглощение при модификации ПА-6 с помощью РФФО снижается, что также способствует повышению механических свойств этой композиции. Однако снижение сорбции воды не очень значительно. Для системы с 33% РФФО оно не превышает двухкратного. Из этого следует, что в системе ПА-6 – РФФО существуют центры, взаимодействие с которыми молекул воды не приводит к ослаблению механических характеристик полимерного образца. В качестве таких достаточно сильных центров сорбции могут выступать слабые водородные связи NH…OH (схема II). Сорбция молекул воды на таких центрах по схеме



не затрагивает систему сильных водородных связей, составленную из фрагментов – МОН…O=C, которая обеспечивает эффективное межцепное взаимодействие, а следовательно, и высокую упругость полимерной композиции. Снижение влагопоглощения при модификации ПА-6 РФФО обусловлено ростом внутренних напряжений в образце при введении модифицирующего агента в полимерную матрицу, что приводит к падению сорбционного потенциала всех активных центров.

На рис. 3 приведена зависимость предела прочности σ от содержания РФФО в ПА-6 при различной влажности. Как следует из рис. 3, концентрационная зависимость σ в общих чертах напоминает аналогичную зависимость E. С ростом концентрации РФФО в образце прочность материала возрастает. Увеличение влажности, наоборот, приводит к снижению величины σ. Данные рис. 3 позволяют сделать вывод о том, что рост энергии межмолекулярного взаимодействия (которая возрастает с увеличением содержания РФФО и снижается с ростом концентрации воды в ПА-6) приводит к увеличению прочности полимерной композиции ПА-6 – РФФО. Такой вывод согласуется с данными работы [8], где была получена линейная зависимость между пределом прочности и плотностью энергии когезии, являющейся мерой энергии межмолекулярного взаимодействия полимера. Рост E и σ ПА-6 при его модификации РФФО сопровождается снижением разрывного удлинения ε. Величина ε резко снижается до содержания РФФО 12 вес. %. Затем падение ε с ростом концентрации РФФО происходит значительно медленнее, что связано с переходом полимерной композиции, содержащей 12 вес. % РФФО, от пластичного механизма раз-

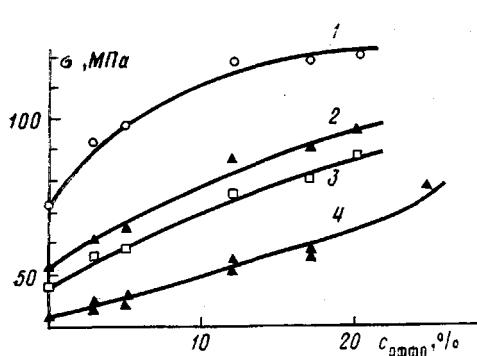


Рис. 3

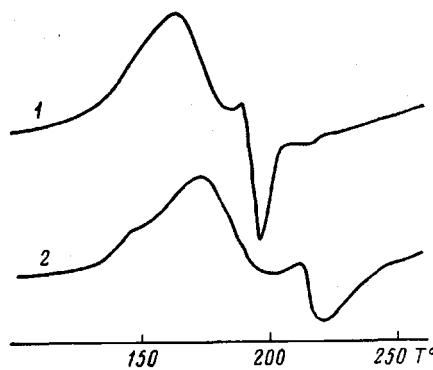


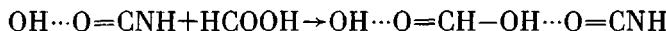
Рис. 4

Рис. 3. Зависимость предела прочности композиции ПА-6 – РФФО от содержания РФФО в образце при относительной влажности $r/p_0=0$ (1), 47 (2), 66 (3) и 100% (4)

Рис. 4. Кривые ДСК исходного РФФО (1) и ПА-6, модифицированного РФФО (2)

рушения к хрупкому из-за роста температуры хрупкости модифицированных образцов выше температуры эксперимента (20°).

Протекание термического сшивания резольных олигомеров в матрице ПА-6 подтверждают данные ДСК (рис. 4). Экзотермический пик на кривой ДСК при 170° , соответствующий выделению воды при реакции образования метиленовых CH_2 и диметиленэфирных $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$ мостиков при сшивании РФФО, и эндотермический пик при 200° , обусловленный вторичными реакциями [6], характерны как для исходного РФФО, так и для РФФО в матрице ПА-6. При 220° лежит пик плавления ПА-6. Сшивание РФФО в объеме полимерной матрицы приводит к потере растворимости полимерной композиции в муравьиной кислоте. С ростом содержания РФФО в ПА-6 доля полимера, вымываемого из образца в муравьиной кислоте, монотонно снижается, и при концентрации $\text{РФФО} > 20$ вес. % состав полимерной композиции при кислотной обработке практически не меняется. Модифицированный ПА-6 набухает в муравьиной кислоте и переходит при этом в высокоэластическое состояние. Переход в высокоэластическое состояние обусловлен разрывом не только слабых, но и сильных водородных связей между сеткой РФФО и ПА-6



Молекулы воды, как уже отмечалось, не способны разрывать сильные связи типа $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$ в системе ПА-6 – РФФО, что при достаточно высоком содержании РФФО в композиции обеспечивает ее сохранение в стеклообразном состоянии. Потерю растворимости ПА-6 в муравьиной кислоте после модификации полимера РФФО можно объяснить либо редкой химической сшивкой между компонентами, либо достаточно густой сеткой механических зацеплений, возникающей при термообработке композиции.

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. Волков А. В., Аржаков М. С., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 306. № 6. С. 1401.
4. Михайлов А. Н. Коллаген кожного покрова и основы его переработки. М., 1971. 526 с.
5. Степанов В. Н., Долгов А. В., Меглицкий В. А., Сперанский А. А. // Хим. волокна. 1982. № 5. С. 38.
6. Бахман А., Миллер К. Фенопласти. М., 1978. 288 с.
7. Перепечко И. И., Яковенко С. С. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 1166.
8. Милагин М. Ф., Шишгин Н. И. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 8. С. 568.

**A. L. Volynskii, A. V. Volkov, V. V. Bondarev, N. I. Seleznev,
M. S. Arzhakov, N. F. Bakeev**

**MECHANICAL PROPERTIES OF POLYCAPROAMIDE MODIFIED
WITH RESOL PHENOLFORMALDEHYDE OLIGOMERS**

S u m m a r y

Mechanical properties of PA-6 modified with phenolformaldehyde oligomers of the resol type thermally cured in the polymer matrix have been studied. Modulus of elasticity E and strength limit σ of PA-6 modified with these oligomers increase with increase of the content of the modifying agent in the polymer. E of the system under study in the medium of the 100% humidity exceeds essentially the corresponding value for initial PA-6 and PA-6 modified with oxyaromatic compounds of the tanning agents type. The obtained results are explained by the formation of the system of strong hydrogen bonds (characterized by the cooperative intermolecular interaction) between three-dimensional network of phenolformaldehyde oligomers and PA-6 in amorphous domains of a polymer.