

УДК 541.64:539.3

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

**АНТИПЛАСТИФИЦИРУЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ ОКСИАРОМАТИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИКАПРОАМИДА**

Модификация поликапроамида многоядерными оксиароматическими соединениями из класса дубителей синтетического и природного происхождения является эффективным методом усиления его механических свойств. Модуль упругости и предел вынужденной эластичности изотропных пленок в воздушно-сухом состоянии при 20° после модификации возрастают в 2,5–4 и 2–3 раза соответственно. Увеличение этих параметров и переход от пластического разрушения к хрупкому позволяют классифицировать наблюдаемое явление как антипластификацию.

Пластификация является одним из важнейших методов структурной физической модификации полимеров. Обычно введение пластификаторов осуществляется с целью повышения эластичности, пластичности, морозостойкости полимеров при их переработке, хранении и эксплуатации. Типичные пластификаторы, представляющие собой, как правило, высококипящие малолетучие жидкости с низкой температурой стеклования T_c , эффективно снижают T_c полимера. При этом часто благодаря переходу полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние сильно снижаются модуль упругости E , предел вынужденной эластичности $\sigma_{\text{в}}$, прочность и повышается деформируемость полимерного материала. Однако при исследовании достаточно большого числа полимерных систем (главным образом в системах полярный полимер — полярный пластификатор) был обнаружен эффект низкотемпературной антипластификации, который заключается в увеличении E , $\sigma_{\text{в}}$ и снижении деформируемости пластифицированных полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии [1].

Для жесткоцепных полимеров (ПК, полисульфон) с высокой T_c эффект антипластификации при введении достаточно больших количеств пластификатора еще можно наблюдать при комнатной температуре [2, 3], при переходе же к полимерам с более гибкими цепями и соответственно более низкой T_c (ПВХ, ПММА) ощущимый эффект усиления механических свойств проявляется лишь в области температур значительно ниже комнатной [1]. Температурная область, в которой проявляется эффект антипластификации, концентрации пластификатора и сама величина эффекта для данного полимера определяется химическим строением пластификатора [2]. В связи с этим можно предположить, что введение в полимеры модификаторов, температуры стеклования (размягчения) которых достаточно высоки, намного превышая соответствующие величины для типичных пластификаторов, позволит наблюдать значительное антипластифицирующее действие добавки при комнатной и более высоких температурах не только для жесткоцепных, но и для таких гибкоцепных полимеров, как ПА-6.

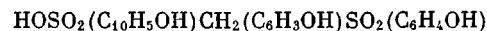
В настоящей работе исследуются физико-механические свойства одного из наиболее широко распространенных полимеров ПА-6, модифицированного оксиароматическими соединениями. Большой класс многоядерных оксиароматических соединений фенольного типа синтетического (ситаны) и природного растительного (таниды) происхождения широко используется в кожевенной промышленности в качестве дубителей [4, 5],

т. е. соединений, эффективно влияющих на физико-механические свойства кожи — снижающих ее деформируемость и влагоемкость, повышающих прочность и устойчивость к температурным воздействиям. Температуры размягчения оксиароматических соединений описанного типа лежат значительно выше 20°, поскольку при этой температуре они представляют собой твердые аморфные вещества. В связи с этим введение таких соединений в структуру ПА-б не должно заметно снижать его температуру стеклования, возможно, что T_c будет даже возрастать, на что указывают и результаты по исследованию молекулярного механизма влияния оксиароматических соединений на физико-механические характеристики кожи.

Улучшение свойств продубленной кожи связывают с образованием прочных водородных связей между фенольными гидроксилами оксиароматических соединений и функциональными группами коллагена — основного белка кожи, в частности пептидными (амидными) группами CONH. В результате такого взаимодействия подвижность макромолекул коллагена, спищих водородными связями с помощью молекул дубителя, резко снижается. Это приводит к росту температуры конформационного перехода спираль — клубок (температуры, характеризующей переход в высокоеэластическое состояние), которую можно рассматривать как некоторый аналог температуры стеклования синтетических полимеров [4].

Имеется достаточно много данных, указывающих на хорошую совместимость ПА с оксиароматическими соединениями — дубильными веществами [5, 6] и близкими к ним по строению новолачными и фенольными смолами [7–9]. Такая совместимость достигается также за счет образования прочных водородных связей с участием амидных групп полимера [5, 9] аналогично тому, как это имело место в случае коллагена. Наконец, имеются результаты прямого изучения влияния на T_c и механические свойства ПА-б новолачных фенолформальдегидных олигомеров. В работе [7] методом ЯМР показано, что после модификации ПА-б новолаком, температура размягчения которого составляет ~90°, величина T_c и модуль упругости ПА-б при $T < 90^\circ$ возрастают. Таким образом, анализ литературных данных позволяет предположить, что модификация ПА-б многоядерными оксиароматическими соединениями (сигнатами и танидами) будет приводить к усилению его механических свойств в температурном интервале, включающем достаточно широкую область положительных температур.

Исследовали неориентированные пленки ПА-б марки ПК-4 толщиной 100 мкм. В качестве модифицирующих агентов использовали следующие многоядерные оксиароматические соединения синтетического и природного происхождения: сигнаты БНС, СПС, АС, № 2 и таниды — дубовый, лиственничный, ивовый, еловый, квебрахо и танин. Данные по химическому составу и структуре этих соединений приведены в работах [10, 11]. Все сигнаты — низкомолекулярные олигомеры с ММ порядка нескольких сотен — образуются при конденсации простейших оксиароматических соединений (фенолов и их производных) с формальдегидом. БНС — продукт на основе β-нафтола и диоксидифенилсульфона, АС — комплексное соединение соли алюминия с сигнатом типа БНС, СПС получают на основе фенолов термической переработки сланцев с последующим диспергированием продукта в лиггинсульфокислоте, № 2 — сигнат на основе фенол-мочевиноформальдегидной смолы, сигнат № 2 представляет собой сульфированную фенолформальдегидную смолу новолачного типа (НФФС). Молекулярную структуру сигнатов БНС и № 2, имеющих строение, близкое к индивидуальному, можно представить следующим образом:



Все используемые таниды за исключением танина относятся к классу конденсируемых соединений и представляют собой олигомеризованные соединения, родственные флавану, с $M=600$ –3000. Танин (класс гидролизуемых танидов) является галлоцелекозой — сложным эфиром глюкозы и производных галловой кислоты.

Модификацию ПА-б проводили путем обработки полимерных пленок в водном растворе оксиароматического соединения концентрацией 150 г/л при 100° в течение 3 ч. Перед механическими испытаниями пленки выдерживали в атмосфере с определенной влажностью или на воздухе в течение 1 сут. Концентрацию оксиароматического соединения определяли весовым методом по отношению к весу модифицированного образца. Механические испытания проводили на автоматическом динамометре «Instron-1100» в режиме одноосного растяжения с постоянной скоростью

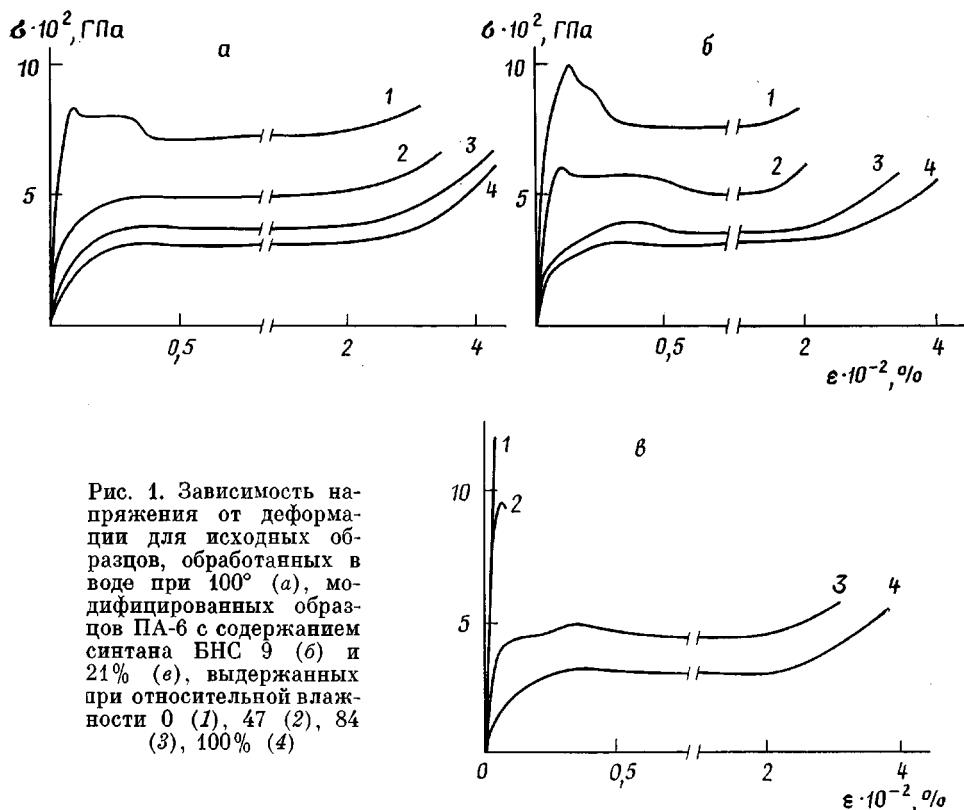


Рис. 1. Зависимость напряжения от деформации для исходных образцов, обработанных в воде при 100° (а), модифицированных образцов ПА-6 с содержанием синтана БНС 9 (б) и 21% (в), выдержанных при относительной влажности 0 (1), 47 (2), 84 (3), 100% (4)

100 %/мин при 20°. Калориметрический анализ проводили на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы «Du Pont» (термоанализатор 1090, 910 DSC) при скорости нагревания 20 град/мин.

Хорошо известно, что вода оказывает сильное пластифицирующее действие на ПА-6 [1, 3]. В связи с этим при исследовании физико-механических свойств ПА-6, модифицированного оксиароматическими соединениями, необходимо учитывать также и влияние паров воды на эти свойства. В сущности, имеется трехкомпонентная система ПА-6 – оксиароматическое соединение – вода, физико-механические свойства которой определяются содержанием в полимере как второго, так и третьего компонентов.

На рис. 1 представлены деформационные кривые образцов ПА-6 различной влажности до и после модификации их оксиароматическим соединением – синтаном БНС. Сравнительный анализ этих кривых для исходного и модифицированного образцов, выдержанных в атмосфере с одинаковой влажностью, позволяет выявить следующие основные характеристики, присущие влиянию исследованных оксиароматических соединений на механическое поведение ПА-6: появление и рост $\sigma_{\text{вз}}$, увеличение начального модуля упругости и переход от пластичного механизма разрушения к хрупкому. Такое превращение пластичного полимера в хрупкий материал должно быть связано с повышением температуры хрупкости модифицированного ПА-6 до уровня, превышающего температуру опыта, т. е. 20°.

Наблюдаемое одновременное изменение параметров E , $\sigma_{\text{вз}}$ и T_{xp} логично, поскольку все они взаимосвязаны: T_{xp} представляет собой температуру, при которой разрушающее напряжение равно пределу вынужденной эластичности, а обе величины $\sigma_{\text{вз}}$ и E определяются наклоном начального гуковского участка деформационной кривой. Из данных, представленных в табл. 1, следует, что после модификации ПА-6 различными оксиароматическими соединениями значения E и $\sigma_{\text{вз}}$ для образцов в воздушно-сухом состоянии возрастают соответственно в 2,5–4 и 2–3 раза по отношению к исходному необработанному полимеру и в 2–3 и 1,5–2 раза по отноше-

Таблица 1

Механические свойства изотропных пленок ПА-6 в воздушно-сухом состоянии, модифицированных различными оксиароматическими соединениями

Соединение	Концентрация, вес. %	$E \cdot 10^2$, ГПа	$\sigma_{\text{вэ}} \cdot 10^2$, ГПа	Соединение	Концентрация, вес. %	$E \cdot 10^2$, ГПа	$\sigma_{\text{вэ}} \cdot 10^2$, ГПа
БНС	34	300	9,6	Еловый	12,1	170	8,8
СПС	26	250	9,8	Квебрахо	10,7	190	8,3
АС	11,3	270	10,5	Исходный ПА-6			
Дубовый	11,3	160	9,2	необработанный	0	70	3,5
Лиственничный	15,6	220	10,4	обработанный в	0	90	4,8
Ивовый	14,2	200	9,7	H_2O при 100°			

нию к полимеру, прошедшему обработку в воде при 100° (усиление исходного немодифицированного полимера при гидротермальной обработке обусловлено некоторым ростом его степени кристалличности). Все три эффекта (рост E , $\sigma_{\text{вэ}}$ и $T_{\text{пп}}$) типичны для явления антипластификации, что формально позволяет именно с этой точки зрения классифицировать наблюдаемое усиление механических свойств модифицированного ПА-6.

Предел вынужденной эластичности и модуль упругости исходного и модифицированного ПА-6 с увеличением влажности снижаются (рис. 1, табл. 2). Это объясняется тем, что для модифицированного ПА-6 влага также является пластификатором, как и для чистого полимера. Однако эффективность пластифицирующего действия паров воды в системах с оксиароматическими соединениями оказывается меньше, о чем свидетельствует существенно более низкий темп убывания величины E для модифицированных образцов при их увлажнении до 84% (табл. 2).

Результаты, полученные методом ДСК, указывают на снижение температуры плавления модифицированных образцов ПА-6, причем все точки зависимости $T_{\text{пп}}$ от содержания оксиароматического соединения в полимере достаточно хорошо ложатся на одну кривую, независимо от конкретной структуры соединения (рис. 2). Это свидетельствует, во-первых, о сильном взаимодействии между компонентами, во-вторых, об одинаковом для всех соединений механизме такого взаимодействия.

Для получения количественной оценки данного взаимодействия можно воспользоваться известным уравнением, связывающим $T_{\text{пп}}$ полимера со свободной энергией смешения в двухкомпонентной системе [2]. Формальный расчет параметра взаимодействия Флори – Хаггинса χ для системы ПА-6 – БНС с использованием этого уравнения дает очень высокие отрицательные значения –7 и –10 при содержании модифицирующего агента 34 и 8 вес. % соответственно. Такие значения параметра χ , одно из составляющих которого пропорционально энталпии смешения, можно объяснить лишь очень высокой энергией взаимодействия между ПА-6 и оксиароматическим соединением. Считается, что механизм этого взаимодействия обусловлен образованием прочных водородных связей между амидными группами полимера и фенольными гидроксилами оксиароматического со-

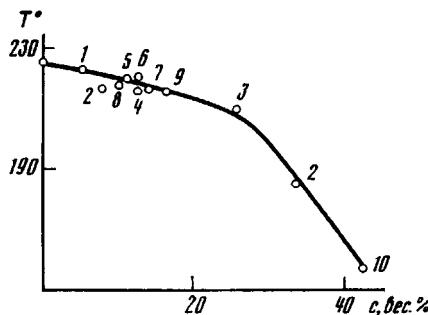
Таблица 2

Зависимость начального модуля упругости E исходного ПА-6 и образца, модифицированного синтетиком БНС, от влажности среды, в которой выдерживался образец

Содержание БНС, вес. %	$E \cdot 10^2$ (ГПа) при относительной влажности, %			
	0	47	84	100
0 *	195	91	48	34
9	196	166	74	43
21	234	233	111	49

* Исходный образец ПА-6 обрабатывали водой при 100° в течение 3 ч.

Рис. 2. Зависимость температуры плавления модифицированных образцов ПА-6 от содержания оксиароматических соединений: 1 – NB, 2 – БНС, 3 – СПС, 4 – АС, 5 – квебрахо, 6 – дубовый, 7 – еловый, 8 – ивовый, 9 – лиственничный, 10 – танин

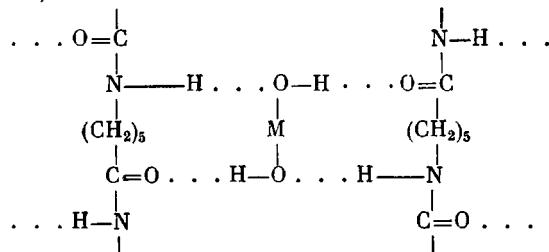


единения. Данный вывод сделан на основании высокой адсорбционной емкости ПА-6 по отношению к этим соединениям [5].

Для более глубокого понимания молекулярного механизма модификации ПА-6 были проведены исследования модельных систем — комплексов ПА-6 с оксиароматическими соединениями. Такие комплексы были получены в виде нерастворимых осадков при смешении муравьинокислых растворов ПА-6 и синтанов БНС или № 2 (НФФС). Сам факт образования комплексов, нерастворимых в сильнокислой среде, указывает на то, что их возникновение обязано сильному взаимодействию между компонентами, благодаря которому гидрофильность образующейся модифицированной макромолекулярной системы резко снижается. Элементный анализ таких комплексов на азот и серу позволил установить их стехиометрию. Среднее отношение моль N/моль S для комплексов с синтантами БНС и НФФС оказалось с высокой точностью целочисленным, равным соответственно $2,03 \pm 0,05$ и $3,06 \pm 0,09$. Принимая во внимание содержание гидроксильных групп в молекулах БНС равным 4(3ОН и 1SO₂OH) и НФФС 6(4ОН и 2SO₂OH), а также серы — по два атома на молекулу, получаем, что в комплексе на каждую группу CONH (мономерное звено) приходится одна группа OH. Полученные результаты позволяют заключить, что усиление модифицированного ПА-6 (рост E, σ_{аэ} и T_{хп}) является следствием возникновения прочных водородных связей между молекулами оксиароматических соединений и ПА-6 в аморфных областях полимера, т. е. взаимодействием, напоминающим комплексообразование.

Несмотря на явную аналогию, имеются и некоторые различия механизмов межмолекулярного взаимодействия при комплексообразовании в растворе и модификацией блочных образцов ПА-6. В растворе (сильнокислая среда) часть амидных групп протонируется [6]. Сульфогруппой при этом образуется ионная связь $-\text{C}(\text{OH})=\overset{+}{\text{N}}-\text{SO}_3^-$. Возникающий комплекс, таким образом, стабилизируется двумя типами связей — водородной и ионной. В конденсированном состоянии при модификации блочных образцов в слабокислой среде ($\text{pH} \approx 4-5$) образуются только водородные связи между фенольными гидроксилами и амидными группами, сульфогруппы же присутствуют в виде соли щелочного металла SO₃-Me⁺. Однако эти различия оставляют в силе выводы относительно стехиометрии межмолекулярного взаимодействия при модификации ПА-6 (одна группа OH модифицирующего агента на 1 мономерное звено ПА-6).

Ниже приведена схема, объясняющая действие оксиароматических соединений на механические свойства ПА-6 (M — молекула оксиароматического соединения).



Согласно схеме, фенольные группы OH внедряются по водородной связи между группами CO и NH в аморфных областях ПА-6. При этом соседние полимерные цепи связываются молекулой оксиароматического соединения (физическими сшивками), причем вновь образующиеся связи OH...O=C оказываются сильнее водородных связей в исходном полимере, поскольку протонодонорная способность групп OH фенольного типа намного превосходит таковую для групп CONH. Именно это и является главной причиной изменения и улучшения физико-механических характеристик ПА-6, модифицированного многоядерными оксиароматическими соединениями. При этом усиливающее действие данных соединений по отношению к ПА-6 следует классифицировать как явление антипластикации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М., 1973. 295 с.
2. Козлов П. В., Папков С. П. Физико-химические основы пластикации полимеров. М., 1982. С. 15.
3. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М., 1978. С. 89.
4. Михайлов А. Н. Химия и физика коллагена кожного покрова. М., 1980. С. 89.
5. Страхов И. П., Санкин Л. Б., Куциди Д. А. Дубление и наполнение кож полимерами. М., 1967. 223 с.
6. Хопфф Г., Мицлер А., Венгер Ф. Полиамиды. М., 1958. С. 56.
7. Степанов В. Н., Долгов А. В., Меглицкий В. А., Сперанский А. А. // Хим. волокна. 1982. № 5. С. 38.
8. Сергеева Л. М., Липатов Ю. С. Физическая химия многокомпонентных полимерных систем. Т. 2. Киев, 1986. С. 34.
9. Kishimoto Y., Hosaka T., Shimotsuma W. // J. Appl. Polymer Sci. 1986. V. 32. № 5. P. 5161.
10. Михайлов А. Н. Химия дубящих веществ и процессов дубления. М., 1953. С. 105.
11. Синтетические дубители/Под ред. Михайлова А. Н. М., 1967. 190 с.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
8.08.88

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

ANTIPLASTICIZING ACTION OF OXYAROMATIC COMPOUNDS ON MECHANICAL PROPERTIES OF POLYCAPROAMIDE

Summary

Modification of polycaproamide with multinuclear oxyaromatic compounds being the tanning agents of the synthetic and natural type is shown to be an effective method of improving of its mechanical properties. Modulus of elasticity and the forced elasticity limit of isotropic films in the air-dry state at 20° are 2.5-4 and 2-3 times correspondingly increased after modification. An increase of these parameters and transition from the plastic fracture to the brittle one permit to classify this phenomenon as antiplasticization.