

УДК 541.64:547.42

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИДОДЕКАНАМИДА МЕТОДОМ БЛОК-ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ С ОЛИГОТЕТРАМЕТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

© 1996 г. Е. Г. Раевская, Е. С. Арцис, М. И. Силинг

Научно-исследовательский институт пластических масс им. Г.С. Петрова
111024 Москва, Перовский пр., 35

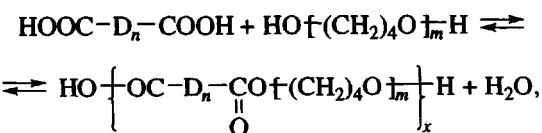
Поступила в редакцию 16.02.95 г.

Изучена химическая модификация полидодеканамида методом блок-поликонденсации с олиготетраметиленгликолем в интервале концентраций олигоэфирного компонента от 14 до 60 мас. %. С увеличением содержания в полидодеканамиде олигоэфирных блоков показатели, характеризующие жесткость материала, уменьшаются, относительное удлинение при разрыве повышается. Температуры фазовых и релаксационных переходов обнаруживают взаимное влияние компонентов. Зависимости ударной вязкости на образцах с надрезом от состава и температуры носят экстремальный характер и подчиняются принципу температурно-концентрационной эквивалентности. Показано, что путем варьирования длины и соотношения блоков можно в широких пределах изменять свойства полимерных материалов: твердость по Шору от 70 до 37 Д, модуль упругости от 1500 до 60 МПа, температуру плавления от 180 до 146°C, относительное удлинение при разрыве от 140 до 580%.

Эффективным способом химической модификации полимеров является блок-сополимеризация, обеспечивающая синтез полимеров с заранее заданным комплексом свойств. Известен целый ряд блок-сополимеров промышленного назначения [1]. В то же время малоисследованной остается область применения этого метода для модификации полярных частично кристаллических гетерополимеров, в частности полиамидов. Между тем такое направление может представлять значительный научный и практический интерес.

Важным направлением модификации полимеров как конструкционных материалов является повышение их эластичности и стойкости к ударным нагрузкам. Поэтому в настоящей работе в качестве модифицирующего агента использовали простой олигоэфир – олиготетраметиленгликоль, звенья которого обладают по сравнению с полиамидной цепью большей гибкостью. Целью модификации было изменение в широком интервале свойств полидодеканамида при их одновременном регулировании.

Синтез блок-полиамидоэфиров (БПАЭ) осуществляли поликонденсацией в расплаве олигододеканамида (ОДА) и олиготетраметиленгликоля (ОТМГ) по реакции



где D_n – блок ОДА.

Образцы ОДА с заданной молекулярной массой с концевыми карбоксильными группами получали полимеризацией ω-додекалактама в присутствии адипиновой кислоты [2].

Состав исходных реакционных смесей приведен в таблице.

Концентрацию олигоэфирного блока варьировали от 14 до 60 мас. %, при этом молекулярная масса ОТМГ была постоянной, равной 1000, а ММ олигоамидного блока меняли от 6000 до 665 с целью соблюдения стехиометрического соотношения между концевыми COOH- и OH-группами.

На основании исследований кинетики поликонденсации была разработана математическая модель синтеза БПАЭ и показано, что процесс синтеза лимитирован массоотдачей воды в паровую fazу [3].

Методом ЯМР ¹³C установлено блочное строение синтезированных полимеров. Значения ММ блоков, определенные из спектров, практически совпадают с ММ исходных олигомеров. Молекулярно-массовые характеристики найдены с помощью вискозиметрии и анализа концевых групп. Для всех образцов БПАЭ независимо от состава наблюдается хорошая корреляция между величинами удельной и характеристической вязкости растворов, а также между удельной (и характеристической) вязкостью и среднечисленной ММ (рис. 1). Установлены следующие эмпирические соотношения (м-крезол, 25°C):

$$[\eta] = 0.181 + 1.193 \eta_{ud}$$

$$[\eta] = 1.21 \times 10^{-3} \bar{M}_n^{0.73}$$

$$\eta_{ud} = 1.98 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.88}$$

Состав исходных смесей при синтезе блок-полиамидаэфиров (молекулярная масса ОТМГ 1000)

Соотношение ОДА : ОТМГ, мас. %	\bar{M}_n ОДА	Содержание звеньев, мол. %		
		$\left[\begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_2)_{11}\text{NH} \\ \parallel \text{O} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_2)_4\text{C} \\ \parallel \text{O} \end{array} \right]$	$\left[(\text{CH}_2)_4\text{O} \right]_n$
86 : 14	6000	85.02	1.54	13.44
80 : 20	4000	77.81	2.26	19.93
60 : 40	1500	57.64	4.39	37.97
40 : 60	665	35.55	11.77*	52.68

* Вместо адипиновой кислоты использовали декандикарбоновую.

Значения коэффициентов Марка–Куна–Хаувинка в полученном уравнении очень близки к значениям этих величин в аналогичном уравнении для ПА-12.

На рис. 2 приведены термограммы исходного олигоэфира и БПАЭ различного состава. Видно, что в образцах с небольшим содержанием гибкого блока (14 и 20%) его присутствие не обнаруживается. На термограммах этих образцов (рис. 2, кривые 2, 3) наблюдаются температурные переходы, характеризующие только жесткий олигоамидный блок: стеклование в области 40–50°C и плавление с температурой максимума выше 170°C. Кроме того, в области 100–110°C наблюдается еще один эндо-эффект, присутствующий также в исходном ОДА [2], который следует отнести к полиамидному компоненту. Исходный ОТМГ характеризуется температурой стеклования –80°C и температурой плавления 27°C.

При увеличении содержания ОТМГ до 40% и выше на термограммах наблюдаются оба компонента (кривые 4, 5). Кроме пиков плавления, относящихся к ПА-блоку, наблюдаются стеклование олигоэфирного блока в области –70...–60°C и его плавление в интервале –10...–15°C. Сравнительный анализ термограмм позволяет выявить следующие закономерности. При уменьшении концентрации олигоамидного блока температура и теплота его плавления понижаются, что, вероятно, связано с уменьшением молекулярной массы ОДА от 6000 до 665 [2]. Температура стеклования олигоамидного блока в тех случаях, когда ее удается зафиксировать, близка к температуре стеклования исходного олигомера. Теплота плавления полиамидного компонента линейно понижается с уменьшением его концентрации.

В отличие от олигоамидного компонента в случае олигоэфирного уменьшение теплоты плавления по сравнению с исходным олигомером гораздо сильнее. Температура плавления олигоэфирного блока сдвинута в область отрицательных температур и очень существенно (сдвиг составляет ~40°C). Поскольку в отличие от олиго-

амидного блока ММ олигоэфирного блока не меняется ($\bar{M}_n = 1000$), этот сдвиг можно объяснить тем, что в присутствии жесткого блока кристаллизация ОТМГ затруднена. Температура стеклования гибкого блока в тех образцах, где его присутствие проявляется, сдвинута относи-

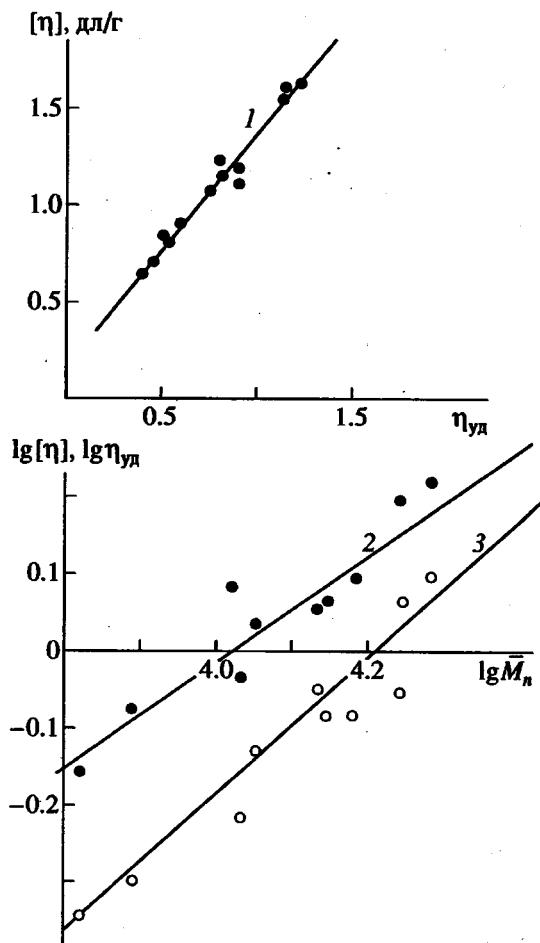


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости от удельной (1), а также зависимости логарифмов характеристической (2) и удельной вязкости (3) от логарифма среднечисленной молекулярной массы БПАЭ.

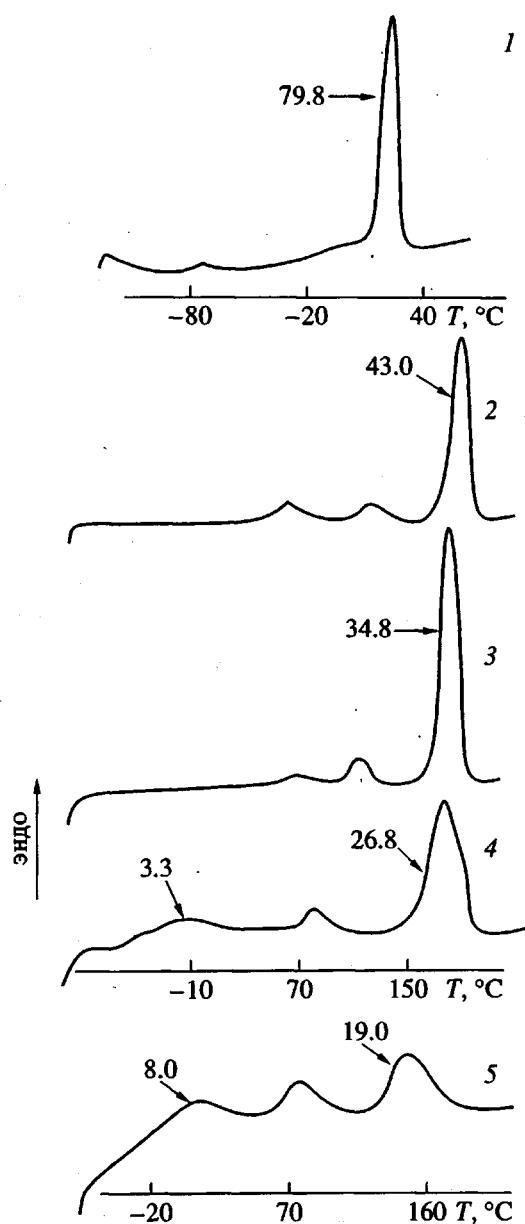


Рис. 2. Термограммы олиготетраметиленгликоля (1) и БПАЭ при соотношении ОДА : ОТМГ = 86 : 14 (2), 80 : 20 (3), 60 : 40 (4) и 40 : 60 мас. % (5). Цифры у пиков – теплота плавления Q , Дж/г.

тельно исходного ОТМГ на 13–17 °C в сторону более высоких температур.

Таким образом, наличие критического состава, начиная с которого происходит выделение кристаллического ОТМГ, смещение температур стеклования и плавления олигоэфирной фазы, резкое понижение теплоты плавления ОТМГ свидетельствуют о существенном влиянии жестких блоков на кристаллизацию гибких. Полученные данные указывают на частичную совместимость компонентов. Мы имеем сложную гетерогенную систему со смешанными фазами (в

олигоамидной фазе возможно присутствие ОТМГ, в олигоэфирной – ОДА).

Результаты исследования диэлектрических потерь в заданном диапазоне частот и температур выявили наличие в релаксационных спектрах БПАЭ высокотемпературного максимума (α -релаксация) в интервале –20 ... +70 °C и низкотемпературного (β -релаксация) вблизи –100 °C при 1 кГц [4]. С повышением содержания олигоэфирных сегментов температура максимума дипольно-сегментальных потерь (α -релаксации) понижается при одновременном уменьшении его величины (рис. 3). Это, по-видимому, связано с уменьшением содержания в БПАЭ наиболее полярных амидных групп. Низкотемпературный максимум диэлектрических потерь, вероятно, складывается из дипольно-групповых потерь ОДА и ОТМГ.

Как показали результаты физико-механических испытаний БПАЭ, примененный метод модификации позволяет существенно расширить диапазон свойств полидодеканамида, приводя к образованию конструкционных материалов с твердостью по Шору в интервале от 70 до 37 Д, модулем упругости от 1500 до 60 МПа, температурой плавления от 180 до 146 °C, относительным удлинением при разрыве от 140 до 580%. Зависимость основных физико-механических показателей БПАЭ от содержания олигоэфирных блоков представлена на рис. 4. Как видно, с увеличением содержания олигоэфирных блоков показатели, характеризующие жесткость материала (твердость по Шору, модуль упругости, теплостойкость по Вика, предел текучести и разрушающее напряжение при растяжении) уменьшаются. Величина относительного удлинения при разрыве повышается.

Способность сопротивляться ударным нагрузкам оценивали по величине ударной вязкости по Шарпи, которая характеризует работу разрушения. Следует отметить, что при испытаниях на ударную вязкость в интервале +20 ... –60 °C образцы без надреза вследствие высокой эластичности БПАЭ не разрушаются, а лишь прогибаются между опорами маятникового копра. Поэтому более информативными в данном случае являются результаты испытаний на ударную вязкость с надрезом a_k .

Зависимость этого показателя от температуры и концентрации олигоэфирных блоков представлены на рис. 5. На рисунках три вида обозначений: когда вся испытуемая группа (7–10 образцов) разрушалась – отмечено темными точками; когда ни один образец не разрушался – светлыми точками; когда часть образцов (не менее двух) разрушалась – двойные точки. Последний случай в литературе иногда называют переходом хрупкость–пластичность [5, 6].

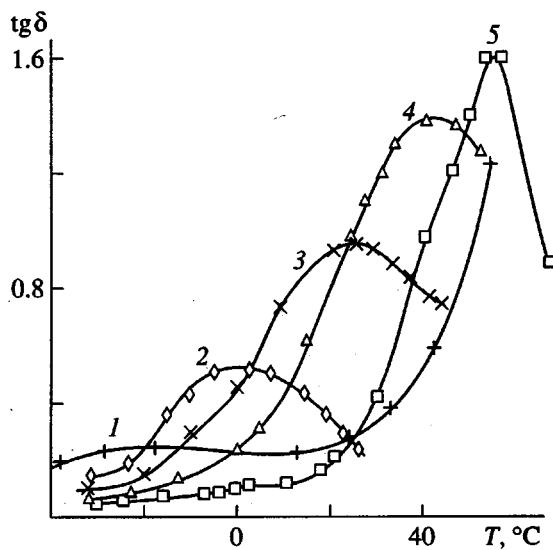


Рис. 3. Температурные зависимости тангенса диэлектрических потерь в области α -релаксации на частоте 1 кГц для БПАЭ при соотношении ОДА : ОТМГ = 40 : 60 (1), 60 : 40 (2), 80 : 20 (3) и 86 : 14 мас. % (4); 5 – ПА-12.

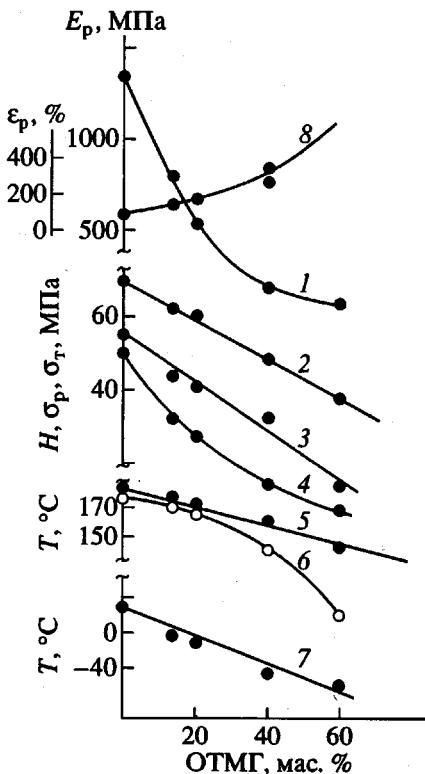


Рис. 4. Зависимость физико-механических свойств БПАЭ от состава: 1 – модуль упругости при растяжении, 2 – твердость по Шору, 3 – разрушающее напряжение при растяжении, 4 – предел текучести, 5 – температура плавления, 6 – теплостойкость по Вика при нагрузке 9.8 Н, 7 – температура стеклования, 8 – относительное удлинение при разрыве.

Зависимость a_k от температуры для всех образцов, включая полидодеканамид, носит экстремальный характер (рис. 5а). При 20°C образцы БПАЭ с надрезом не разрушаются во всем диапазоне концентраций. Для каждого состава существует свое значение температуры, при которой происходит переход хрупкость–пластичность. Если для ПА-12 такой переход происходит в интервале 30–40°C, то для БПАЭ, содержащего 60% олигогида, он наблюдается в области -80 ... -60°C. Таким образом, в случае состава 40 : 60 в интервале +20 ... -60°C не разрушаются не только образцы без надреза, но и даже образцы с надрезом. Такие материалы являются наиболее эластичными, а вся совокупность полученных БПАЭ обладает достаточно широким диапазоном эластичных свойств.

Анализируя температурную зависимость a_k , можно заметить следующие особенности. При увеличении содержания ОТМГ происходит сдвиг максимума на температурных зависимостях a_k в область более низких температур. При этом величина максимума сначала растет, а потом пони-

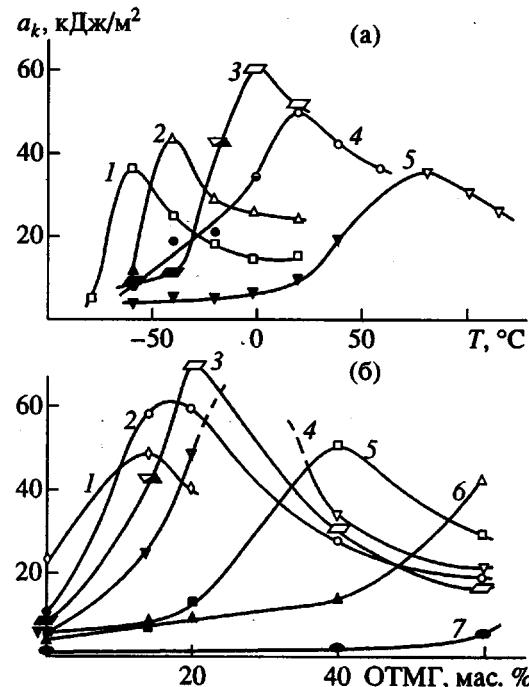


Рис. 5. а: Температурные зависимости ударной вязкости с надрезом БПАЭ при соотношении ОДА : ОТМГ = 40 : 60 (1), 60 : 40 (2), 80 : 20 (3) и 86 : 14 мас. % (4); 5 – ПА-12. б: Концентрационные зависимости ударной вязкости с надрезом при 40 (1), 20 (2), 0 (3), -20 (4), -40 (5), -60 (6) и -80°C (7). Пояснения в тексте.

жается. Аналогичная картина наблюдается при построении зависимости a_k от состава для разных температур (рис. 5б). Максимум на зависимостях a_k от концентрации олигоэфирных блоков с повышением температуры сдвигается в область низких концентраций, при этом величина максимума сначала растет, а потом понижается. Таким образом, можно сделать вывод, что поведение БПАЭ при ударном нагружении подчиняется принципу температурно-концентрационной эквивалентности, подобно тому, как эквивалентно действие температуры и концентрации пластификатора. Последнее явление, общезвестное для пластифицированных аморфных полимеров, наблюдали и при пластификации полидодеканамида. В исследуемых объектах роль пластификатора, по-видимому, играют гибкие олигоэфирные блоки. Но поскольку они соединены с полiamидным компонентом химическими связями, это можно назвать внутренней пластификацией.

Экстремальный характер зависимостей a_k , по-видимому, обусловлен тем, что ударная вязкость, будучи работой разрушения, определяется как прочностью, так и эластичностью материала, которая характеризуется разрывным удлинением. С повышением концентрации олигоэфира (или температуры) разрушающее напряжение при растяжении σ_p уменьшается, а относительное удлинение при разрыве ε_p растет (рис. 4), но характер их изменения различен. В области низких концентраций (температур) увеличение ε_p происходит быстрее, чем падение σ_p , в результате a_k возрастает. При достижении определенной величины (после перехода через температуру хрупкости) a_k начинает понижаться, так как σ_p продол-

жает уменьшаться с той же скоростью, а рост ε_p замедляется.

Необходимо отметить то, что по стойкости к ударным нагрузкам в низкотемпературной области БПАЭ значительно превосходят пластифицированный полидодеканамид, характеризующийся высокой ударной вязкостью только в области положительных температур.

Таким образом, химическая модификация полидодеканамида методом блок-поликонденсации с простым олигоэфиром приводит к образованию целой гаммы конструкционных материалов с новым комплексом полезных свойств, которые можно легко регулировать.

Авторы выражают благодарность И.Г. Кузнецовой за помощь при обсуждении результатов и проведение физико-механических испытаний и Н.П. Бессоновой за исследования методом ДСК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980. С. 74.
2. Раевская Е.Г., Арцис Е.С., Силинг М.И., Урман Я.Г., Бессонова Н.П. // Пласт. массы. 1988. № 8. С. 14.
3. Кузнецов В.В., Раевская Е.Г., Арцис Е.С., Силинг М.И. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 1. С. 13.
4. Лущекин Г.А., Раевская Е.Г., Полевая М.К., Арцис Е.С. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2128.
5. Margolina A., Wu S. // Polymer. 1988. V. 29. № 12. P. 2170.
6. Shonaike G.O., Takahashi K., Jimauchi S. // Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn. 1989. V. 32. P. 293.

Some Features of Chemical Modification of Poly(dodecanamide) by Block Polycondensation with Oligo(tetramethylene Glycol)

E. G. Raevskaya, E. S. Artsis, and M. I. Siling

Research Institute of Plastics
Perovskii proezd 35, Moscow, 111024 Russia

Abstract—The chemical modification of poly(dodecanamide) by means of block polycondensation with oligo(tetramethylene glycol) for oligoether component concentrations ranging from 14 to 60 wt % was studied. With increasing content of oligoether blocks in poly(dodecanamide), the values characterizing the material rigidity decrease, while the elongation at break increases. Variations of the temperatures of phase and relaxation transitions reflect the mutual influence of the components. The composition and temperature dependences of the impact strength in notched samples exhibit an extremal character and obey the principle of temperature-concentration equivalence. It is shown that by varying the length and ratio of blocks it is possible to modify over a wide range the characteristics of polymer materials: Shore hardness from 70 to 37 D, elasticity modulus from 1500 to 60 MPa, melting point from 180 to 146°, elongation at break from 140 to 580%.