

УДК 541.64:539.3

СМЕСИ ПОЛИАМИДА-12 И ПОЛИСТИРОЛА НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ МАТРИЦ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПО МЕХАНИЗМУ ДЕЛОКАЛИЗОВАННОГО КРЕЙЗИНГА¹

© 1998 г. А. Л. Волынский, Л. И. Лопатина, Л. М. Ярышева, Н. Ф. Бакеев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 18.06.97 г.
Принята в печать 14.07.97 г.

Получены полимерные смеси на основе ПА-12 и ПС путем растяжения пленки ПА-12 в стироле с последующей его полимеризацией *in situ*. Показано, что так удается получать высокодисперсную смесь полимерных компонентов типа взаимопроникающих полимерных сеток. Охарактеризованы структура и механические свойства полученных смесей. Проведено сравнение механических свойств смесей со свойствами исходного ПА-12, деформированного в пластифицирующей жидкости, и определено влияние физического состояния компонентов на изменение свойств смесей в зависимости от температуры деформирования.

ВВЕДЕНИЕ

Делокализованный крейзинг полимеров в жидких средах позволяет получить новый класс полимерных смесей, обладающих ценными механическими, сорбционными, электропроводящими и другими свойствами [1–5]. В качестве полимерных матриц, деформированных по механизму делокализованного крейзинга, были использованы кристаллические полиолефины – ПЭВП и ПП. Указанные полимеры являются гидрофобными материалами, которые не способны поглощать влагу и практически не изменяют своих свойств во влажной атмосфере. Например, равновесное содержание воды в ПЭ и ПП при комнатной температуре не превышает 0.01%.

Вместе с тем известно, что делокализованный крейзинг полимеров в жидких средах может быть реализован для широкого круга полимеров. Об этом, в частности, свидетельствуют результаты исследования механизма крейзинга таких полимеров как ПВХ [6], ПЭТФ [7] и ПА-6 [8]. Возможность реализации делокализованного крейзинга для широкого круга полимеров и комплекс исследований, изложенных в работах [4, 5], позволяют предположить, что делокализованный крейзинг в жидких средах является универсальным способом получения полимерных смесей при использовании в качестве исходных полимерных матриц кристаллических полимеров.

В настоящей работе продолжено изучение структуры и механических свойств смесей, полученных с помощью делокализованного крейзинга. В качестве исходной матрицы был выбран ПА-12. Этот полимер значительно более гидрофилен, чем использованные ранее полиолефины (равновесная степень набухания в воде около 2%), и заметно изменяет свои механические и другие свойства во влажной атмосфере [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения смесей промышленную экструдированную пленку ПА-12 толщиной 70 мкм растягивали вдоль оси экструзии в стироле, содержащем перекись бензоила (0.3 мас. % от массы мономера) и в отдельных экспериментах сшивавшего агента – диметакрилатэтиленгликоля (20 об. % от объема мономера). После вытяжки размеры образцов фиксировали в специальных рамках и помещали в терmostатируемый сосуд при 80°C, где осуществляли полимеризацию в течение 8 ч. Затем образцы с фиксированными размерами промывали водой и отжигали при 85–120°C. Состав смесей определяли весовым методом. Рентгеноструктурные исследования в больших углах проводили на установке УРС-55, а в малых углах – согласно методике [10]. Структуру смесей исследовали также с помощью сканирующего электронного микроскопа S-520 фирмы “Hitachi”. Термофизические свойства смесей изучали с помощью термоанализатора фирмы “DuPont 1090”, а механические свойства – с помощью динамометра фирмы “Instron” при скорости растяжения 20 мм/мин.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-09830).

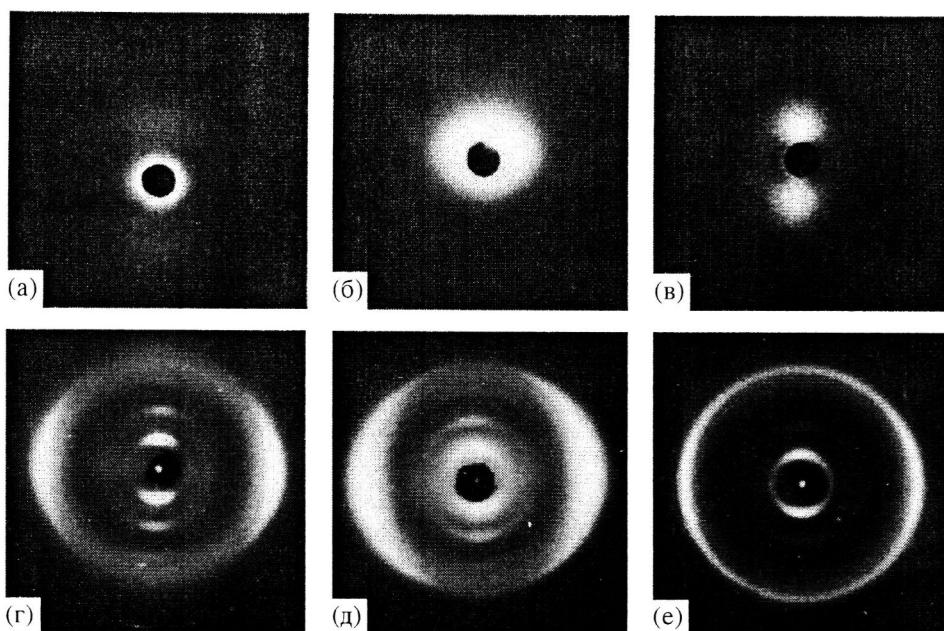


Рис. 1. Рентгенограммы в малых (а–в) и больших (г–е) углах исходного ПА-12 (а, г), ПА-12, предварительно деформированного на 90% в пропиловом спирте (б, д) и смеси ПА-12–ПС (в, е). Температура отжига 95°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работах [11, 12] показано, что полимеризация *in situ* в полимерах, подвергнутых делокализованному крейзингу в жидких мономерах, не приводит к заметному изменению структуры исходного, деформированного в жидкости полимеров. В связи с этим в первой части работы были исследованы структура и некоторые свойства исходной пористой матрицы, а именно ПА-12, деформированного в набухающей жидкости (пропиловом спирте) на 90% и после этого высушенного с фиксированными размерами в тех же условиях, что и при вытяжке полимера в мономере. В качестве набухающей жидкости был использован пропиловый спирт, а не мономер, поскольку в этих условиях легче проводить вытяжку и сушку образца. Такая замена среды не должна отразиться на структуре и механических свойствах деформированного в них ПА-12, так как обе жидкости являются пластифицирующими средами и вытяжка полимера в них осуществляется по механизму делокализованного крейзинга.

Согласно данным РСА, исходный ПА-12 имеет ламелярную структуру, причем кристаллические ламели расположены перпендикулярно оси экструзии. При вытяжке ПА-12 в направлении оси экструзии в пластифицирующей жидкости четкий меридиональный рефлекс, характеризующий ламелярную морфологию исходного полимера (рис. 1а), размывается и стягивается к цент-

ру (рис. 1б), что свидетельствует о раздвижении ламелей и удалении их друг от друга. Интенсивное диффузное рассеяние (рис. 1б) указывает на появление большого количества микроскопических пор в крейзованном ПА-12.

На рис. 1г–1е представлены рентгенограммы в больших углах исходного ПА-12 (рис. 1г) и деформированного в среде пластифицирующей жидкости (рис. 1д). Хорошо видно, что при вытяжке в жидкости круговые рефлексы исходного полимера расщепляются на дуги; это связано с появлением молекулярной ориентации полимера. С морфологической точки зрения исследованный в настоящей работе ПА-12 аналогичен ПЭВП, который был использован в работах [1, 11, 12] для получения смесей типа взаимопроникающих полимерных сеток с помощью делокализованного крейзинга. Вытяжка ПА-12 в пластифицирующей жидкой среде, как показывают данные рентгеноструктурного исследования, приводит к тем же структурным изменениям, что и изученная ранее вытяжка ПЭВП [12].

Процесс вытяжки в среде сопровождается значительным поглощением окружающей полимер совместимой с ним жидкости, что является основой метода получения полимерных смесей. В настоящей работе деформирование ПА-12 осуществляли в среде стирола не более чем на 90%, так как дальнейшая вытяжка приводила к разрушению образца. Вытяжка ПА-12 в мономере позволяет значительно повысить его набухаемость.

Так, если набухание ПА-12 в стироле в течение 1 ч при комнатной температуре не превышает 1 мас. %, то при растяжении ПА-12 в стироле в течение нескольких минут степень набухания достигает 29%.

С целью выяснения влияния свойств полимерной матрицы на механические свойства получаемых смесей были изучены механические свойства ПА-12, деформированного в пропиловом спирте на 90% и отожженного при 85, 95 и 120°C. Соответствующие кривые растяжения в направлении, параллельном оси предварительной вытяжки ПА-12, приведены на рис. 2, а данные по изменению модуля упругости содержатся в таблице.

Согласно представленным результатам, ориентация полимера в жидкой среде приводит к известным изменениям механических характеристик: происходит увеличение модуля упругости полимера, деформирование осуществляется при более высоком уровне напряжения и меньших разрывных удлинениях, что связано с деформационным упрочнением полимера. При вытяжке возникает анизотропия свойств ПА-12 вследствие молекулярной ориентации макромолекул вдоль оси растяжения, что вызывает рост жесткости в направлении растяжения. Увеличение температуры отжига ПА-12, предварительно деформированного в пропиловом спирте, как видно из данных рис. 3 и таблицы, сопровождается небольшим увеличением модуля упругости, напряжения

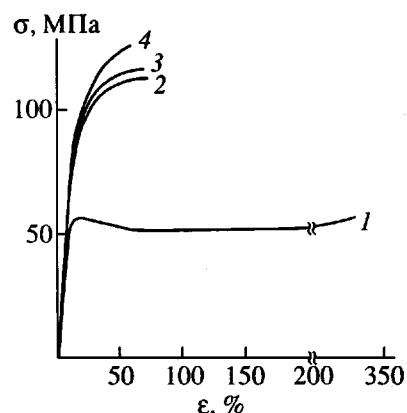


Рис. 2. Кривые растяжения исходной пленки ПА-12 (1) и ПА-12, предварительно деформированного в пропиловом спирте на 90% и отожженного при 85 (2), 95 (3) и 120°C (4).

вытяжки и уменьшением разрывного напряжения, что, по-видимому, связано с незначительной дополнительной кристаллизацией полимера при отжиге.

Рассмотрим теперь структуру и механические свойства смесей ПА-12-ПС, полученных с помощью делокализованного крейзинга ПА-12 в жидком мономере. Определенная весовым методом концентрация ПС в смеси составила около 20%. Рентгенограммы смесей представлены на рис. 1в и 1е.

Изменение модуля упругости E ПА-12, деформированного в пропаноле, смеси ПА-12-ПС и смеси ПА-12-сшитый ПС в зависимости от температуры отжига $T_{\text{отж}}$, температуры вытяжки $T_{\text{деф}}$ и природы окружающей жидкости (модуль упругости исходной пленки ПА-12 составляет 860 МПа)

$T_{\text{отж}}$, °C	$T_{\text{деф}}$, °C	E , МПа		
		ПА-12	ПА-12-ПС	ПА-12-сшитый ПС
85	20	950	1200	1800
95	20	960	1250	1800
120	20	1000	1250	1800
95	120	300	180	
120	120	300	250	
95	20*		130	
120	20*		300	
95	20**		700	
120	20**		750	

* Вытяжка в ацетоне и ** в гексане.

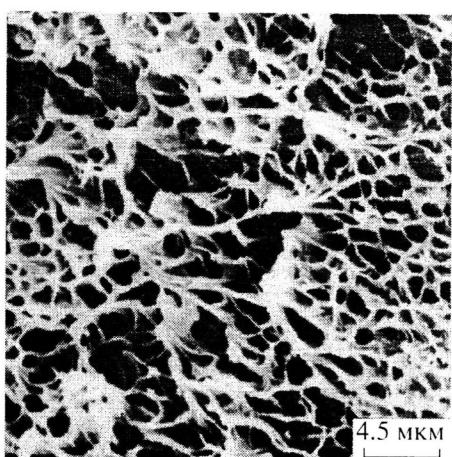


Рис. 3. Электронно-микроскопическая фотография смеси ПА-12-ПС после селективного вымывания ПА-12.

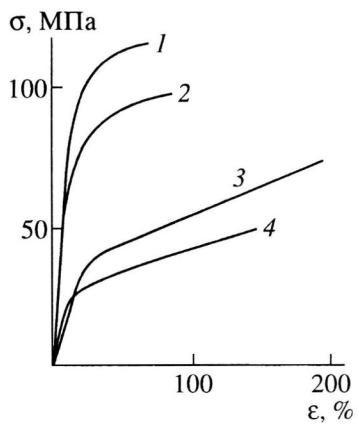


Рис. 4. Кривые растяжения ПА-12, предварительно деформированного в пропиловом спирте на 90% (1, 3) и смеси ПА-12-ПС (2, 4) при температурах вытяжки 20 (1, 2) и 120°C (3, 4). Температура отжига 95°C.

Введение ПС в ПА-12 заметно отражается на малоугловых рентгенограммах. Как было отмечено выше, растяжение ПА-12 в жидкой пластифицирующей среде способствует образованию пористой структуры. Включение стирола в ПА-12 при его деформации и последующая полимеризация мономера в полимерной матрице приводит к тому, что пустоты оказываются заполненными ПС. Малоугловые рентгенограммы таких смесей не имеют столь интенсивного диффузного рассеяния (рис. 1в), которое было характерно для пористых образцов ПА-12, полученных при деформации полимера в пластифицирующей жидкости. Вследствие этого на малоугловой рентгенограмме проявляется меридиональный рефлекс, связанный с

рассеянием на фибриллах крейзованного ПА-12.

Известно, что ПА-12 и ПС являются несовместимыми полимерами, в связи с чем можно предположить, что аналогично смесям на основе изотактического ПП [2, 13] в процессе полимеризации мономера в пористой матрице происходит выделение образующегося полимера в виде отдельной фазы. Возникновение новых межфазных поверхностей отражается на малоугловых рентгенограммах появлением экваториального рассеяния. Однако на малоугловых рентгенограммах смесей ПА-12-ПС отсутствует рассеяние на экваторе, что, возможно, связано с близостью электронных плотностей ПА-12 и ПС. Из сопоставления величины азимутального уширения рефлексов на рентгенограммах в больших углах смесей ПА-12-ПС и ПА-12, деформированного в пластифицирующей жидкости, видно, что матрица в смеси ориентирована в большей степени (рис. 1е и 1д).

Несмотря на то, что на малоугловых рентгенограммах нет экваториального диффузного рассеяния, характерного для двухфазных систем, как это наблюдалось для смесей на основе изотактического ПП [2, 13], данные калориметрических исследований и селективной отмычки смесей позволяют сделать вывод о фазовом разделении компонентов в смеси. Во-первых, температура плавления ПА-12, входящего в состав получаемых смесей ПА-12-ПС, составляет 173–175°C, т.е. совпадает с температурой плавления исходного ПА-12, что свидетельствует об отсутствии совместимости компонентов. Во-вторых, вывод о несовместимости компонентов в получаемых смесях ПА-12-ПС подтверждают и данные по селективной отмыке компонентов.

Селективную отмыку проводили для смесей, в которых фаза ПС сшита за счет добавки к мономеру сшивющего агента. Смеси обрабатывали трихлорэтаном при 75°C. В этих условиях чистый ПА-12 полностью растворяется, в то время как химически сшитый ПС не способен к растворению. После отмычки осталась непрозрачная пленка белого цвета, структура которой была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа. Электронно-микроскопические фотографии сколов пленок приведены на рис. 3. Хорошо видно, что фаза ПС, оставшаяся после вымывания ПА-12, имеет непрерывную структуру, пронизанную взаимопроникающими пустотами с размером до 4.0 мкм.

Тот факт, что пустоты являются взаимопроникающими, свидетельствует о том, что ПА-12 также имеет непрерывную фазовую структуру. Таким образом, оба компонента в смеси ПА-12-ПС имеют непрерывную высокодисперсную фазовую структуру. Структура смесей ПА-12-ПС

аналогична структуре других смесей на основе кристаллических полиолефинов, деформированных по механизму делокализованного крейзинга, и по типу близка структуре взаимопроникающих сеток, если рассматривать кристаллиты ПА-12 как узлы, аналогичные сшивкам [4, 5, 14].

Рассмотрим теперь некоторые механические свойства смесей ПА-12-ПС, полученных путем делокализованного крейзинга. Поскольку в литературе отсутствуют данные о свойствах смесей ПА-12-ПС, полученных другими способами, сравнение механических свойств смесей будем проводить со свойствами чистого ПА-12, а также ПА-12, деформированного в набухающей жидкости (*n*-пропаноле) на 90% и отожженного при соответствующих температурах. Были выбраны следующие условия деформирования смесей ПА-12-ПС: при комнатной температуре и при 120°C. Такой выбор условий деформирования объясняется тем, что при этом возникает возможность выявления влияния природы физического состояния компонентов на свойства получаемых смесей. Напомним, что температура стеклования ПС составляет 95°C, а T_c аморфной составляющей ПА-12 – 40°C. Это означает, что при комнатной температуре ПС и аморфная составляющая ПА-12 находятся в стеклообразном состоянии, а при 120°C – в высокоэластическом. В работах [4, 5] было показано, что физическое состояние компонентов в такого рода смесях сильнейшим образом влияет на их механические свойства.

Механические исследования, проведенные при комнатной температуре, показали, что модуль упругости смесей ПА-12-ПС увеличивается по сравнению с модулем упругости ПА-12, деформированного и отожженного в тех же условиях (таблица), что не противоречит существующим представлениям о поведении смесей при введении более жесткого полимера, каковым является ПС. При сшивании ПС в смеси ПА-12-ПС, т.е. при дополнительном увеличении его жесткости, модуль упругости смесей возрастает в еще большей степени (таблица). Аналогичные изменения в модуле упругости наблюдали для смесей на основе изотактического ПП, деформированного в мономере по механизму делокализованного крейзинга, при сшивании вводимого полимера [2, 13].

При сравнении кривых растяжения смесей (комнатная температура вытяжки) с данными, полученными для ПА-12, предварительно деформированного в пропаноле (рис. 4), видно, что введение ПС в ПА-12 приводит к снижению напряжения вытяжки. По-видимому, такое изменение механических свойств связано с увеличением дефектности аморфных областей ПА-12, происходящем при получении смесей на его основе.

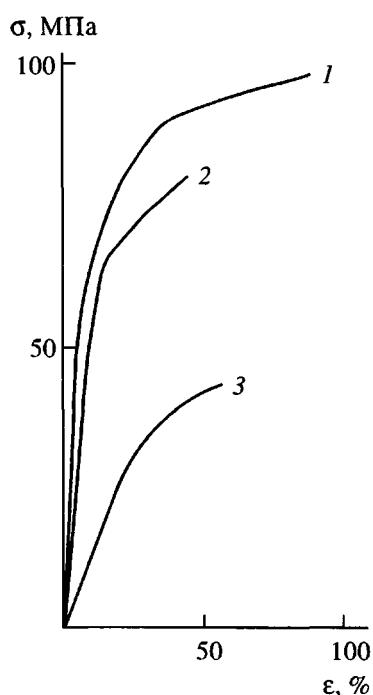


Рис. 5. Кривые растяжения смесей ПА-12-ПС на воздухе (1), в среде гексана (2) и ацетона (3).

Рассмотрим далее механические свойства смесей, деформируемых при 120°C, когда ПС и аморфная составляющая ПА-12 находятся в высокоэластическом состоянии, и сопоставим их со свойствами ПА-12, деформируемого в тех же условиях. Как было показано на примере смесей такого типа на основе изотактического ПП и полибутилакрилата [13], введение каучукоподобного полимера в кристаллический полимер, деформированный по механизму делокализованного крейзинга, вызывает снижение модуля упругости, предела текучести и повышение разрывных удлинений.

Как видно из данных таблицы и рис. 4, рост температуры вытяжки ПА-12, предварительно деформированного в пропиловом спирте, от комнатной температуры до 120°C привело к уменьшению модуля упругости и напряжения вытяжки, а также к увеличению разрывного удлинения. При комнатной температуре ПА-12 находится в стеклообразном состоянии, так как его температура стеклования составляет 40°C. При 120°C это кристаллический эластомер, чем и объясняются такие изменения в механических показателях ПА-12.

На рис. 4 и в таблице представлены также данные по механическим свойствам смесей ПА-12-ПС, полученные при температуре деформирования 120°C. При этой температуре ПС находится в высокоэластическом состоянии и выступает как

каучуковый наполнитель. Можно отметить низкие значения модулей упругости смесей и достаточно высокие значения разрывных удлинений. Следует подчеркнуть, что значения разрывных удлинений все же остаются ниже таковых для ПА-12, предварительно деформированного в пропиловом спирте и испытанного при той же температуре, что может быть объяснено проявлением большей дефектности смесей.

Как видно из данных таблицы, в зависимости от температуры деформирования модуль упругости смесей по сравнению с модулем упругости ПА-12, предварительно деформированного в пропиловом спирте, либо увеличивается (вытяжка при 20°C), либо уменьшается (вытяжка при 120°C). Рост модуля упругости смеси в условиях вытяжки при комнатной температуре связан с большей жесткостью ПС по сравнению с матрицей ПА-12. При повышении температуры до 120°C лишь аморфная составляющая ПА-12 переходит в высокоэластическое состояние. В таких условиях деформирования модуль упругости ПС оказывается ниже, чем модуль упругости ПА-12. В связи с этим очевидно, что и модуль упругости смеси ПА-12–ПС ниже, чем модуль упругости ПА-12, предварительно деформированного в пропиловом спирте.

В данной работе сделана попытка выявить влияние жидких сред на механические свойства получаемых смесей. С этой целью механические испытания смесей ПА-12–ПС проводили в двух жидких средах: ацетоне и гексане. ПА-12 и ПС заметно набухают в ацетоне и незначительно в гексане. Исходя из набухающей способности жидких сред, можно предполагать, что ацетон и гексан, как типично пластифицирующие жидкости для обоих компонентов смеси, будут вызывать деформацию смеси по механизму делокализованного крейзинга [15]. Действительно, как видно из данных рис. 5 и таблицы, по сравнению с деформационными кривыми смесей, полученными на воздухе, растяжение в ацетоне и гексане сопровождается значительным уменьшением модуля упругости, напряжения вытяжки и разрывного удлинения. Уменьшение модуля упругости при вытяжке в среде, как было показано в работе [15], является характерным свойством вытяжки в пластифицирующих, а не в ААС. Поскольку в ацетоне степень набухания компонентов, составляющих смесь, выше, снижение модуля и напряжения вытяжки в нем более интенсивно, чем при вытяжке той же смеси в гексане. Таким образом, вытяжка смесей ПА-12–ПС в пластифицирующей среде происходит по механизму делокализованного крейзинга, аналогично тому, как это имеет место при вытяжке гомополимеров [15].

Итак, получены смеси ПА-12–ПС на основе ПА-12, деформированного в среде мономера по механизму делокализованного крейзинга, что подтверждает возможность широкого использования этого метода для создания смесей. Структурные исследования смесей показали, что происходит фазовое разделение компонентов и образование структур по типу взаимопроникающих сеток. Механические свойства смесей определяются дефектностью смесей и механическими свойствами образующих ее компонентов в зависимости от их температуры стеклования. ПС действует в смеси как жесткий наполнитель при комнатной температуре и как каучукоподобный наполнитель при 120°C. Механическое поведение смесей ПА-12–ПС в пластифицирующих жидкостях не отличается от поведения гомополимеров в этих же условиях и осуществляется по механизму делокализованного крейзинга.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волынский А.Л., Штанчаев А.Ш., Занегин В.Д., Герасимов В.И., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 831.
2. Волынский А.Л., Барвинский И.А., Лопатина Л.И., Волков А.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1382.
3. Ярышева Л.М., Сайфуллина С.А., Розова Е.А., Сизов А.И., Булычев Б.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 363.
4. Volynskii A.L., Bakeev N.F. // Advances in Interpenetrating Polymer Networks / Ed. by Klempner D., Frisch K.C. Lancaster Basel. Technomic Publ. Co., 1991. P. 53.
5. Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 1. С. 26.
6. Волынский А.Л., Уколова Е.М., Ярышева Л.М., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 8. С. 593.
7. Волынский А.Л., Белов Ю.С., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 7. С. 813.
8. Волынский А.Л., Ярышева Л.М., Уколова Е.М., Козлова О.В., Вагина Т.М., Кечекьян А.С., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2614.
9. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1974. Т. 2. С. 821.
10. Герасимов В.И., Цванкин Д.Я. // Приборы и техника эксперимента. 1968. № 2. С. 204.

11. Волынский А.Л., Штанчаев А.Ш., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2445.
12. Волынский А.Л., Штанчаев А.Ш., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2374.
13. Волынский А.Л., Лопатина Л.И., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 398.
14. Волынский А.Л., Лопатина Л.И., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 7. С. 1166.
15. Волынский А.Л., Шматок Е.А., Уколова Е.М., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Луковкин Г.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1004.

Polyamide-12 and Polystyrene Blends Based on the Porous Matrices Obtained by the Mechanism of Delocalized Solvent Crazing

A. L. Volynskii, L. I. Lopatina, L. M. Yarysheva, and N. F. Bakeev

*Department of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia*

Abstract—Polymer blends based on PA-12 and polystyrene (PS) were obtained by the tensile drawing of PA-12 films in styrene followed by the *in situ* polymerization. This approach allows highly disperse blends of polymer components of the interpenetrating network type to be obtained. The structure and mechanical properties of the blends were characterized and compared with those of the initial PA-12 deformed in a plasticizing liquid. The effect of the physical state of components on the properties of the blends was studied as a function of the temperature of deformation.