ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2005, том 47, № 12, с. 2186–2190

УДК 541.64:547(26+32)

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИКАПРОАМИДА 1,1,5-ТРИГИДРОПЕРФТОРПЕНТАНОЛОМ

© 2005 г. И. А. Новаков*, Н. А. Сторожакова*, А. П. Краснов**, В. Б. Иванов***, В. В. Приймак*

*Волгоградский государственный технический университет
400131 Волгоград, пр. Ленина, 28

**Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул.Вавилова, 28

***Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 09.11.2004 г.
Принята в печать 25.07.2005 г.

Изучено влияние 1,1,5-тригидроперфторпентанола на свойства поликапроамида и выявлено повышение химической стойкости волокон на основе модифицированного полимера и улучшение всего комплекса физико-механических характеристик, термической стабильности, устойчивости к окислительному и "темновому" старению и окислительной УФ-деструкции.

ВВЕДЕНИЕ

Некоторые перфторированные низкомолекулярные соединения, олигомеры и полимеры используют в промышленности для придания волокнам водо-, масло-, пылеотталкивающих свойств [1]. Показано, что введение незначительного количества (0.05–1.0 мас. ч. на 100 мас. ч. композиции) полифторированных производных непредельных полиэфиров в резины и литьевые композиции полиамидов позволяет значительно улучшить их трибологические характеристики [2].

Возможность понижения коэффициента трения полиамидного волокна была показана нами при добавке в него 1,1,5-тригидроперфторпентанола (**ТПФП**), $H(CF_2CF_2)_2CH_2OH$ в количестве ~0.005%, что приводит к значительному в 2.3 раза повышению износостойкости хлопчатобумажной ткани в смеси с модифицированным поликапроамидом (**ПКА**) [3]. Причины подобного резкого влияния полифторированного спирта в полиамидных композициях не изучены.

Задача настоящего исследования – выяснение роли ТПФП в формировании структуры модифицированного ПКА и влияние этого спирта на комплекс свойств полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,5,5-Тригидроперфторпентанол (**ТПФП**) вводили в ПКА в соответствии с методикой [4] в вакуум-барабанной сушилке, вращающейся со скоростью 4 об/мин. После добавления ТПФП (~3×10^{-3} мас. %) к грануляту процесс сушки (остаточное давление 1.5 кПа, температура 115°С) продолжали до влажности не более 0.013%.

Термомеханические исследования проводили на приборе для термомеханических испытаний при нагрузке 0.2 Н и скорости нагревания образца 2.5 град/мин в интервале 0–250°С [5].

Спектры ПМР получали на спектрометре ЯМР "Tesla BS 487" с рабочей частотой 100 мГц и "Varian" с рабочей частотой 300 мГц. Готовили растворы ПКА в ТПФП концентрации 3–5% и разбавленные растворы ТПФП в тетрахлорметане (концентрация спирта 0.177 моль/л), определяли и оценивали изменение в области сигнала протонов групп HCF_2 и НО для мономерных и ассоциированных молекул ТПФП.

Светостойкость изучали на установке XENOTEST 150S, которая моделирует солнеч-

E-mail: ivb@chph.ras.ru (Иванов Виктор Борисович).

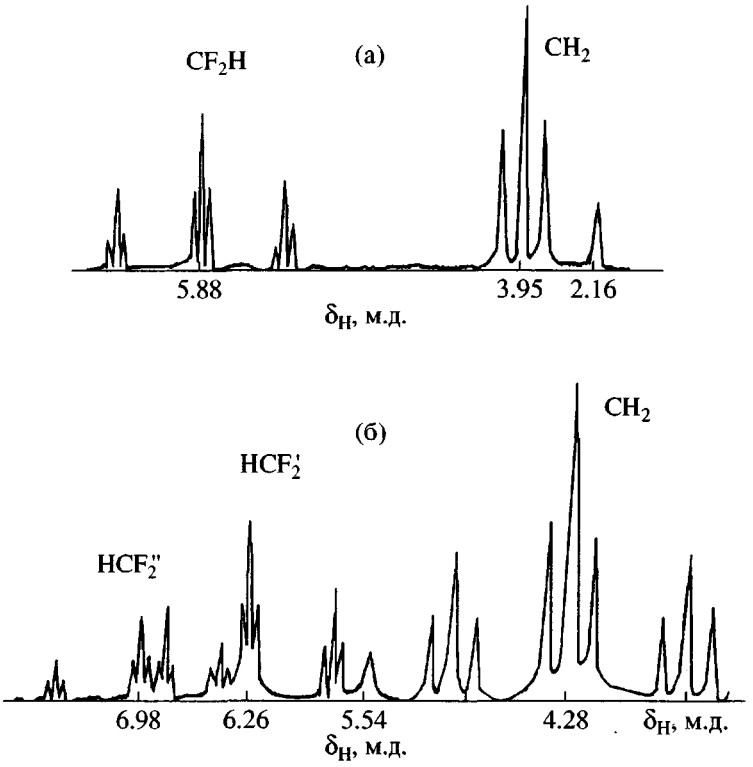


Рис. 1. ПМР-спектры ТПФП: а – раствор в тетрахлорметане (0.177 моль/л), б – 3%-ный раствор ПКА в ТПФП.

ный свет с $\lambda > 290$ нм, длительность облучения 760 ч. Кинетические исследования выполняли при облучении волокна ПКА светом с $\lambda > 300$ нм в течение 981 ч.

Для анализа содержания фтора использовали прибор рентгенофотофлуоресцентного анализа "Bruker AXS". Образцы для испытаний представляли собой массивные таблетки диаметром 40 и высотой 25 мм. Все испытания свойств модифицированных образцов проводили путем сравнения с исходными материалами.

Формование и вытягивание волокна ПКА из гранулята осуществляли последовательно на прядильной машине ПП-600И № 4 (формирование) и на машине КВ-150-Ич № 32 (вытягивание) при 95°С, кратность вытяжки составляла 4.40.

Разрывную нагрузку и относительное удлинение волокна ПКА при разрыве определяли на разрывной машине для нитей РМ-3-1. Расстояние между зажимами составляло 500 мм, а скорость движения нижнего зажима – 200 мм/мин. За окончательный результат принимали среднее значение не менее, чем 10 испытаний.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

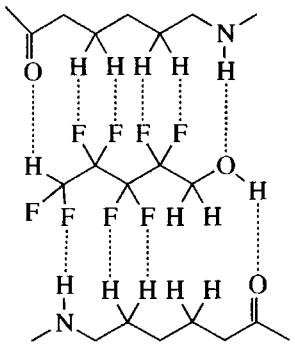
Уникальной особенностью полифторированных спиртов является способность растворять ПКА с образованием растворов концентрации 10–15% [6–8]. Ассоциативные взаимодействия группы HCF_2 в молекуле ТПФП с группой O=C< ацетона значительно слабее: $\Delta\delta_{HCF_2} = 0.13$ м.д. и $\Delta\delta_{HO} = 1.86$ м.д.

В ПМР-спектрах ТПФП в разбавленных растворах в тетрахлорметане наблюдается сигнал группы HCF_2CF_2 [7] в виде характерного симметричного триплета триплетов за счет ближнего и дальнего взаимодействия протона с атомами фтора перфторуглеродной цепи с величиной хим. сдвига $\delta_{HCF_2} = 5.88$ м.д. и константой спин-спинового взаимодействия (**КССВ**) 6 и 52 Гц. Группа CH_2 в молекуле ТПФП в спектрах ПМР представлена триплетом с хим. сдвигом $\delta_{CH_2} = 4.28$ м.д. и КССВ, равной 14 Гц.

Нами изучены ассоциативные взаимодействия между макромолекулами ПКА и молекулами

ТПФП в растворах полимера в полифторированном спирте концентрацией ПКА 3–5 мас. %. В отличие от ПМР-спектра ТПФП в растворе в тетрахлорметане минимальной концентрации (0.177 моль/л) в спектрах ПМР растворов ПКА в спирте ТПФП концентрации 3% появляются новые группы сигналов протонов HCF_2CF_2 и CH_2 (рис. 1): в области сигнала группы HCF_2CF_2 наблюдаются два триплета триплетов, а сигнал группы CH_2 представлен в виде триплета триплетов. Наиболее интенсивный сигнал группы HCF_2CF_2 в первом триплете триплетов (в более сильном поле) $\delta_{HCF_2CF_2}$ = 6.26 м.д., а во втором триплете (в более слабом поле) $\delta_{HCF_2CF_2}$ = 6.98 м.д. В обоих триплетах триплетов КССВ ближнего и дальнего взаимодействия остаются неизменными, что указывает на их принадлежность к группе HCF_2CF_2 самоассоциатов полифторированного спирта и ассоциатов его с макромолекулами ПКА. При этом интенсивность триплета триплетов с $\delta_{HCF_2CF_2}$ = 6.98 м.д. возрастает при переходе к 5%-ному раствору. Возможность группы CH_2 взаимодействовать с ближайшими и удаленными атомами фтора групп CF_2 способствует "жесткая" структура конгломератов благодаря равному числу углеродных атомов в молекуле ТПФП и мономерном звене ПКА, а также возможность взаимодействия максимального числа разнополярных атомов в каждом элементарном звене.

Взаимодействие молекулы спирта возможно с двумя мономерными звеньями различных макромолекул:



Значение КССВ для группы CH_2 молекулы спирта в конгломерате равно 14 Гц, как и для КССВ триплета в ПМР-спектрах "мономерных" молекул полифторированного спирта в разбавленных растворах CCl_4. Это позволяет приписать указанное значение КССВ взаимодействию с атомами фтора α-CF_2-группы и КССВ дальнего взаимодействия с атомами фтора β-CF_2-группы, атомы фтора которых участвуют в диполь-дипольном взаимодействии с атомами водорода группы CH_2 другой макромолекулы.

Водородные связи, образующиеся с участием групп HCF_2 и HO полифторированного спирта с амидными группами макромолекул ПКА, значительно прочнее по сравнению с водородными связями между группами HCF_2 и HO спирта и ацетона. Это находится в соответствии с квантово-химическими расчетами ассоциатов ТПФП с макромолекулами ПКА, проведенными методом AM1 [4]: полярность карбонильной группы в ПКА, ассоциированной с группой HO значительно возрастает; изменение полярности атомов, участвующих в ассоциации, передается на соседние макромолекулы, и полная электронная энергия системы трех связанных между собой фрагментов $-NHCO(CH_2)_5C(O)-$ с молекулой $H(CF_2CF_2)_2CH_2OH$ понижается на 32.6 кДж/моль по сравнению с изолированной системой тример–спирт.

Образование прочных водородных связей в системе полифторированный спирт–ПКА определяет особенности свойств модифицированного полиамида.

Обычно для создания пластифицирующего эффекта в ПКА необходимо введение пластификатора в количестве 0.5% и выше. В случае полифторированного спирта прочность удерживания модификатора в полимере настолько высока, что он сохраняется в полимерной структуре после операций гранулирования и формования волокон в условиях переработки при 255°C и значительных сдвиговых воздействиях при экструдировании и литье. Это подтверждают данные рентгенофотофлуоресцентного анализа, в соответствии с которым содержание фтора в массивных образцах модифицированного ПКА составляет около $\sim 10^{-3}$ мас. %.

Анализ по времени растворения в концентрированной соляной кислоте одинаковых навесок гранулята показал, что модифицированный ПКА растворяется в 2 раза медленнее. Вероятно, модификация приводит к гидрофобизации поверхности гранул и понижению скорости диффузии растворителя в полимер.

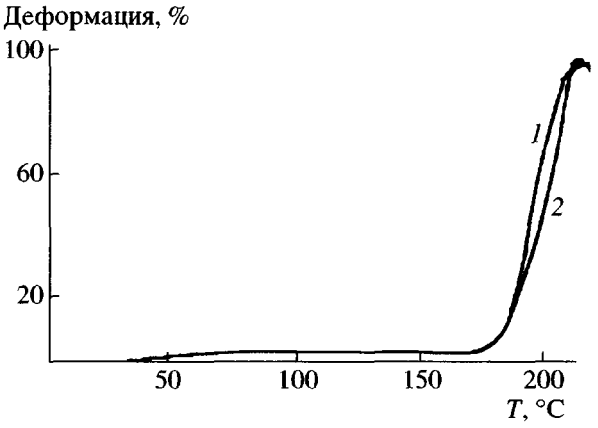


Рис. 2. Термомеханические кривые при $p_{уд}$ = = 100 кг/см^2 образцов: *1* – чистая крошка ПКА, *2* – крошка, модифицированная 0.003% ТПФП.

Термомеханические кривые, полученные для немодифицированного и модифицированного ПКА близки (рис. 2). Температура фазового перехода находится в интервале 231–233°С для немодифицированного и модифицированного ПКА.

Влияние модификации ПКА на физико-механические показатели прослежено на волокнах, полученных через расплав. Ниже приведены средние значения физико-механических показателей модифицированных (числитель) и немодифицированных (знаменатель) волокон ПКА.

Показатель	Линейная плотность, текс	Разрывная нагрузка, Н	Удлинение при разрыве, %
Численное значение	28.3/28.6	14.4/15.1	22.7/14.7

Как видно, волокна с добавкой модификатора имеют большее удлинение при разрыве (в среднем на 35%), что указывает на лучшую эластичность модифицированной нити.

Как правило, введение пластификаторов в ПКА приводит к росту относительного удлинения и в то же время к заметному понижению модуля и разрывной прочности волокна. Действие полифторированных спиртов при концентрации 3×10^{-3} мас. % имеет важное отличие: относительное удлинение возрастает при незначительном уменьшении разрывной прочности (в среднем на 10%).

Рис. 3. Изменение прочности волокон в процессе окислительной УФ-деструкции ПКА (λ > 300 нм); *1* – волокно без ТПФП, *2* – волокно с добавкой ТПФП.

На эксплуатационные свойства волокна существенно влияет изменение его физико-механических показателей в процессе хранения. В связи с этим были определены физико-механические показатели волокна ПКА после двухлетнего хранения в условиях, исключающих прямое попадание солнечного света.

Показатель	Разрывная нагрузка, Н	Удлинение при разрыве, %
Исходное волокно	16.0	16.2
Волокно после двухлетнего хранения	8.5	16.0
Исходное волокно с ТПФП	14.6	22.5
Волокно с ТПФП после двухлетнего хранения	12.9	22.5

Таким образом, модифицированное волокно ПКА незначительно теряет прочностные свойства при длительном хранении (11.6%), тогда как серийное теряет прочностные свойства на 47%.

При изучении характера изменения физико-механических показателей волокна ПКА в процессе нагревания при 100°С в течение 150 мин выявлена большая термическая стабильность модифицированного волокна (таблица).

При нагревании волокна ПКА в течение 150 мин при 100°С уменьшаются прочность, относительное удлинение при разрыве и остаточное удлинение. Физико-механические свойства волокна с модификатором практически не изменяются в течение 2 ч, а через 2.5 ч остаточная прочность составляет 80.1%, тогда как для немодифицированного волокна физико-механические показатели заметно уменьшаются при нагрева-

Изменение физико-механических показателей (усредненных из 10 опытов) волокна ПКА в процессе нагревания при 100°С

Продолжительность нагревания, мин	Остаточная прочность, %	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %
До нагревания	100/100	16.0/25.1	6.2/10.0
90	93.3/96.6	15.5/23.2	5.7/9.3
120	83.5/96.6	15.2/22.6	5.4/9.0
150	73.6/80.1	11.4/14.6	4.8/6.3

Примечание. В числителе – для немодифицированного волокна, в знаменателе – для волокна ПКА, модифицированного ТПФП.

нии в течение 2 ч, а через 2.5 ч остаточная прочность составляет 73.6%.

При изучении кинетики окислительной УФ-деструкции волокна ПКА (рис. 3) светом с $\lambda > 300$ нм было установлено, что на начальной стадии процесса (до 288 ч облучения) ТПФП ингибирует деструкцию. Окислительная УФ-деструкция через 981 ч приводит к понижению остаточной прочности при разрыве волокна ПКА с ТПФП до 50%, тогда как без ТПФП в тех же условиях остаточная прочность составляет 25%.

Уменьшение скорости диффузии кислорода в модифицированный ПКА обусловлено, вероятно, понижением количества дефектных структур, связанным с модификацией полифторированным спиртом.

Таким образом, введение незначительного количества полифторированного спирта в ПКА способствует повышению эластичности волокна, его термостабильности и устойчивости к окислительному "темновому" и окислительному светостарению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новое в технологии соединений фтора / Под ред. Исикава Н. М.: Мир, 1984.
2. *Краснов А.П., Афоничева О.В., Студнев Ю.Н., Андрюшин В.М., Мить В.А., Волков И.О., Коморницкий-Кузнецов В.К., Куприянович О.Б., Пасхина Т.И., Юровский В.С.* // Трение и износ. 2000. Т. 21. № 3. С. 333.
3. *Новаков И.А., Сторожакова Н.А., Морозова М.Ю., Артеменко С.Е.* // Докл. Междунар. конф. "Композит-2004". Саратов, 2004. С. 316.
4. *Сторожакова Н.А., Голованчиков А.Б., Татарников М.К., Кузьмин В.С., Рахимов А.И., Федунов Р.Г.* // Химия и технология синтетических волокон. 2002. № 4. С. 41.
5. *Тагер А.А.* Физико-химия полимеров. М.: Госхимиздат, 1963.
6. *Storozhakova N.A., Zheltobryukhov V.F., Zauer E.A., Rakhimov A.I.* // Russian Polymer News. New Jersey, USA, 2000. V. 5. № 3. P. 38.
7. *Сторожакова Н.А., Желтобрюхов В.Ф.* // Химия и технология элементоорганических мономеров и полимеров. Волгоград: Редакционно-полиграфический комплекс "Политехник", 1999. С. 105.
8. *Storozhakova N.A.* // Russian Polymer News. New Jersey, USA. 2001. V. 7. № 4. P. 57.

Modification of Polycaproamide by 1,1,5-Trihydroperfluoropentanol

I. A. Novakov*, N. A. Storozhakova*, A. P. Krasnov, V. B. Ivanov***, and V. V. Priimak***

**Volgograd State Technical University, pr. Lenina 28, Volgograd, 400131 Russia*

***Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia*

****Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—The effect of 1,1,5-trihydroperfluoropentanol on the properties of polycaproamide was studied. Fibers based on modified polymer were characterized by an increased chemical resistance and improvement of all mechanical characteristics, thermal stability, and resistance to oxidative and dark aging and oxidative UV degradation.