

ХІМІЯ ВЫСОКАМАЛЕКУЛЯРНЫХ ЗЛУЧЭННЯУ

УДК 541.64:539.3

Н. Р. ПРОКОПЧУК, Л. П. ЧЕХОВИЧ, В. А. АРТАМОНОВ,
В. С. СОЛДАТОВ

ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ВЫТЯЖКИ НА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ПОРИСТЫХ ПОЛИАМИДНЫХ МЕМБРАНАХ

Вопрос о влиянии ориентационной вытяжки на энергию межмолекулярного взаимодействия ($E_{м.в}$) в полимерах и роли последней в формировании комплекса их термомеханических свойств до сих пор мало изучен [1]. Сведения же о влиянии кратности вытяжки (λ) на $E_{м.в}$ и термомеханические свойства для сильно пористых полимерных материалов в известной нам литературе вообще отсутствуют. Основная цель настоящей работы заключалась в исследовании влияния λ на $E_{м.в}$ в пористых полиамидных мембранах в температурном и силовом полях. Знание зависимости механических свойств мембран от температуры важно с практической точки зрения.

Мембраны, полученные из сополимера соли АГ и ϵ -капролактама «мокрым» способом [2], имели ячеистую структуру. Толщина мембран составляла 100 ± 10 мкм, размер пор — 0,5 мкм, производительность фильтрации — 48 мл/мин·см², пористость — 72%. Способ получения полиамидных мембран с различной кратностью вытяжки подробно описан в работе [3]. Величина $E_{м.в}$ в аморфных областях мембран оценивалась по методу [4], основанному на сопоставлении энергий активации механо- (U_0) и термодеструкции ($E_{дес}$) полимера по уравнению

$$E_{м.в} = U_0 - E_{дес}$$

Методики изучения механических и термических свойств, а также определения параметров U_0 и $E_{дес}$ описаны в [5, 6].

Результаты исследования зависимости прочности, определенной на истинное сечение разрушения $\sigma(1+\epsilon)$, модуля упругости (E) и удлинения при разрыве (ϵ) мембран с различной λ от температуры представлены на рис. 1. Из рисунка видно, что степень сохранения (отношение значения свойства при данной температуре к его значению при 20 °С) прочности, модуля упругости и удлинения при разрыве во всем исследованном температурном интервале, а следовательно, и теплостойкость возрастают с ростом λ . На кривых рис. 1 имеется по два излома. Первый из них (в области 60—80 °С) связан с расстекловыванием полимера мембран, приводящим к резкому падению прочности и модуля упругости и возрастанию удлинения при разрыве. Об этом же свидетельствуют значения температур стеклования мембран, полученные термомеханическим методом (таблица). Ориентационная вытяжка смещает этот релаксационный переход в сторону высоких температур. Второй излом, образующийся при 80—100 °С вследствие резкого замедления скорости падения $\sigma(1+\epsilon)$ и E и возрастания ϵ на температурных зависимостях, обусловлен дополнительной кристаллизацией полимера мембран, проте-

кающей в них, когда полиамид находится в высокоэластическом состоянии. Такое отнесение второго релаксационного перехода полностью согласуется с выводом работы [7], согласно которому в пленках из капрола и сополимера на основе ϵ -капролактама и соли АГ выше температуры стеклования, начиная с 86°C , происходит увеличение степени кристалличности, вызванное их неравновесным состоянием.

Особо следует подчеркнуть экспериментальный факт совпадения для мембран с определенным значением λ температур, получаемых экстраполяцией всех трех участков на кривых рис. 1 к значениям $\sigma(1+\epsilon)$ и E , равным нулю. Это является доказательством механизма группового разрыва химических и межмолекулярных связей в аморфных областях полимера [8] при разрушении материала как ниже, так и выше температу-

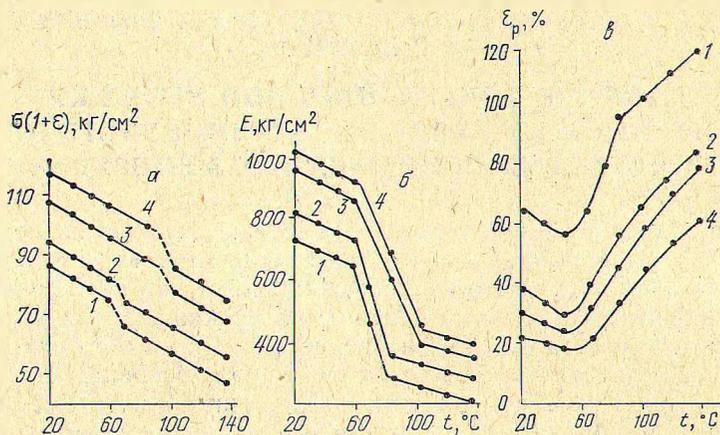


Рис. 1. Зависимость прочности, рассчитанной на предразрывное сечение (α), модуля упругости (β) и относительного удлинения при разрыве мембран (δ) от температуры: 1 — $\lambda=0$, 2 — 50, 3 — 100, 4 — $\lambda=150\%$

ры стеклования независимо от его ориентации. Не случайно, что этот важный вывод впервые экспериментально подтвержден на мембранах, поскольку в последних макромолекулы аморфной фазы в стенках пор находятся в состоянии, подверженном малому влиянию кристаллической фазы и переходных областей структуры материала, что и облегчает изучение процессов деформирования и разрушения мембран.

Кратность ориентационной вытяжки оказывает гораздо более сильное влияние на $E_{м.в}$ и свойства мембран (модуль упругости, формоустойчивость при 100°C , температуры стеклования и размягчения), чем непористых пленок из того же полимера (таблица). Это указывает на то, что макромолекулы в аморфных областях в мембранах ориентированы сильнее, чем в пленках с той же λ , и согласуется с данными, полученными нами ранее [9] по анизотропии механических свойств мембран и пленок. В силу специфики структуры мембран, заключающейся в наличии большого количества пор, значительная масса полимера, включая кристаллическую фазу, при вытяжках, максимально возможных для мембран ($\lambda=150\%$), остается практически неориентированной. В то же время макромолекулы аморфной фазы, ответственные за устойчивость мембран к воздействию температурного и силового полей, при $\lambda=150\%$ сорентированы до предела. Сопоставление изменений энергий межмолекулярного взаимодействия при вытяжках полиамидных мембран и пленок показывает, что вытяжке мембран на 150% соответствует такое же изменение $E_{м.в}$, как и вытяжке непористых пленок на 450% . Последнее обстоятельство и предопределяет относительно низкое значение (150%) максимальной общей кратности вытяжки материалов с высокой пористостью. Дополнительным подтверждением рассмотренной особенности ориентационной вытяжки мембран по сравнению с пленками является

Энергетические, упруго-прочностные, деформационные и термические характеристики полиамидных мембран с различной кратностью вытяжки

$\lambda, \%$	U_0^*	$E_{дес}$	$E_{м.в}^*$	Механические свойства (20 °С)			Данные ТМА анализа		
				σ	E	$\varepsilon, \%$	$\varepsilon_{100}, \%$	$t_{ст}, ^\circ\text{C}$	$t_{разм}, ^\circ\text{C}$
<i>Мембраны</i>									
0	150/139	123	27/16	53	750	62	3,4	62	146
50	157/150	123	34/27	67	840	41	2,6	66	152
100	166/159	123	43/36	81	980	32	1,9	73	160
150	176/168	123	53/45	96	1040	22	1,2	77	164
<i>Пленки</i>									
0	179	125	54/41	515	2700	485	1,5	79	162
150	188	125	63/48	1200	3100	180	1,0	84	167

* Числитель — значение U_0 и $E_{м.в}$ до $t_{ст}$, знаменатель — после $t_{ст}$.

существенно более низкий уровень межмолекулярного взаимодействия в аморфной фазе мембран (таблица), указывающий на отсутствие трехмерного окружения для макромолекул, определяющих $E_{м.в}$ и свойства мембран. Вместе с тем падение $E_{м.в}$, вызванное переходом через температуру стеклования, у мембран меньше, чем у пленок (таблица), что связано, по-видимому, с более интенсивным протеканием кристаллизации полимера в мембранах, чем в пленках при нагревании их выше $t_{ст}$.

На величину $E_{дес}$ и термостойкость, равную 360 °С, кратность вытяжки и пористость (таблица) практически не оказывают влияния, поскольку термоокислительной деструкции подвергаются не сами мембраны или пленки, а сильно перегретый расплав полиамида (расчет $E_{дес}$ проводился для интервала 370—430 °С, что более чем на 200° превышает температуру плавления полимера).

Кратность вытяжки и пористость материала влияют через $E_{м.в}$ на те его свойства, которые определяются при температурах ниже температуры плавления (рис. 2). Из рис. 2, а видно, что между $E_{м.в}$ и температурами стеклования и размягчения, а также формоустойчивостью, например при 100 °С, определенными из термомеханических кривых, существуют линейные корреляции. При этом экспериментальные точки, полученные как для мембран, так и для пленок, укладываются на единые зависимости $\varepsilon_{100}(E_{м.в})$, $t_{ст}(E_{м.в})$ и $t_{разм}(E_{м.в})$. Сказанное позволяет

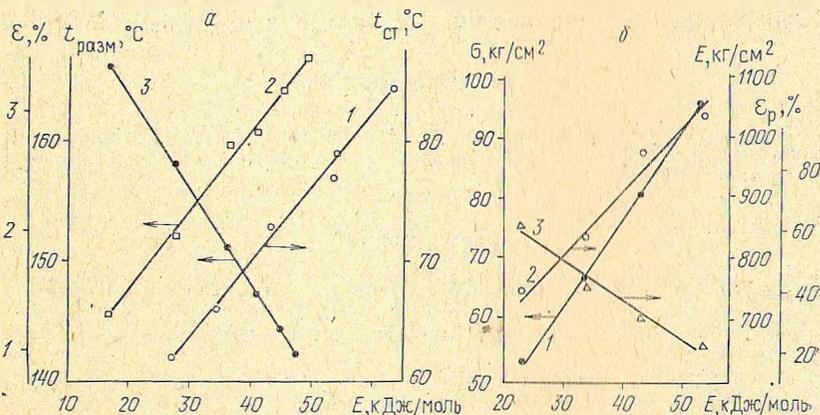


Рис. 2. Влияние энергии межмолекулярного взаимодействия на температуры стеклования (1), размягчения (2), формоустойчивость при 100 °С (3) — а и на прочность (1), модуль упругости (2) и удлинение при разрыве (3) — б мембран с различной кратностью вытяжки

сделать вывод, что $E_{м.в}$ является параметром, полностью отражающим влияние λ и пористости материала на его поведение в температурном поле. В отличие от этих свойств прочность и модуль упругости материалов наряду с $E_{м.в}$ зависят также от количества полимера, работающего в единице поперечного сечения образца. Поэтому для мембран по сравнению с пленками прочность и модуль упругости ниже в 9,7—10,6 и 3—3,5 раза соответственно (таблица). Вместе с тем для мембран $E_{м.в}$ является тем параметром, через который непосредственно и полностью осуществляется влияние кратности вытяжки на их механические свойства (рис. 2, б). Линейная зависимость прочности от энергии межмолекулярного взаимодействия следует из уравнения, предложенного ранее в [4, 6]:

$$\sigma = \left(E_{м.в} + E_{дес} - RT \ln \frac{\tau}{\tau_0} \right) \gamma^{-1},$$

где τ — долговечность материала в условиях его испытания на разрывной машине; τ_0 — постоянная, по порядку величины близкая к периоду тепловых колебаний атомов в твердом теле (10^{-12} — 10^{-13} с); R — универсальная газовая постоянная; γ — коэффициент, зависящий от активационного объема разрушения и коэффициента перенапряжения макромолекул.

В нашем случае τ , τ_0 , T , $E_{дес}$ и γ были постоянными для всех изученных образцов мембран независимо от их λ . Поэтому все изменения их прочности обусловлены исключительно вариацией $E_{м.в}$, вызванной ориентационной вытяжкой.

Линейная зависимость между модулем упругости и $E_{м.в}$ (рис. 2, б) может быть объяснена взаимной связью, существующей между σ и E и обусловленной подобием механизмов группового упругого деформирования макромолекул и группового разрыва химических и межмолекулярных связей в аморфной фазе материалов.

Существование линейной зависимости между удлинением при разрыве и $E_{м.в}$ (рис. 2, б) становится очевидным, если принять во внимание наличие линейных корреляций σ — $E_{м.в}$, E — $E_{м.в}$ и что $E = \frac{d\sigma}{de}$.

Таким образом, рассмотренное в настоящей работе влияние ориентационной вытяжки полиамидных мембран на энергию межмолекулярного взаимодействия и их термомеханические свойства свидетельствует о том, что $E_{м.в}$ является тем первичным параметром, через который осуществляется воздействие кратности вытяжки на устойчивость мембран в температурном и силовом полях. Можно полагать, что этот вывод носит общий характер и справедлив для мембран из любых полимеров.

Summary

The effect of an orientation extract of polyamide membranes and non-porous films on intermolecular interactions in them and on their thermal and mechanical properties has been studied and compared.

Литература

1. Ш и ц Л. А.— В кн.: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972, т. 1, с. 1040—1051.
2. Д ы т н е р с к и й Ю. И. Мембранные процессы разделения жидких смесей.— М.: Химия, 1975.—229 с.
3. Ч е х о в и ч Л. П., Б а р а н Г. М., А р т а м о н о в В. А., С о л д а т о в В. С.— Весті АН БССР. Сер. хім. наук, 1983, № 2, с. 95—97.
4. П р о к о п ч у к Н. Р.— ДАН БССР, 1982, т. 26, № 11, с. 1020—1023.
5. П р о к о п ч у к Н. Р.— Весті АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. наук, 1981, № 4, с. 62—66.
6. П р о к о п ч у к Н. Р.— Весті АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. наук, 1982, № 3, с. 30—36.

7. Волчек Б. З., Никитин Б. И.—ЖТФ, 1957, т. 27, № 8, с. 1836—1839.
 8. Прокопчук Н. Р.—ДАН БССР, 1983, т. 27, № 9, с. 828—830.
 9. Артамонов В. А., Чехович Л. П., Прокопчук Н. Р., Солдатов В. С.—Весті АН БССР. Сер. хім. навук, 1983, № 3, с. 73—76.

Институт физико-органической химии
 АН БССР

Поступила в редакцию
 06.07.83

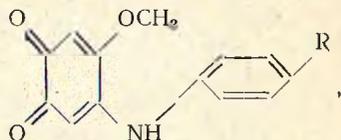
УДК 678.742+547.594:66.022.37

П. А. МАТУСЕВИЧ, Л. В. САЛАУЕВА, Ю. І. МАТУСЕВИЧ,
 А. І. КУМАЧОУ

УПЛУУ АМІНАВЫТВОРНЫХ 1,2-БЕНЗАХІНОНУ НА ТЭРМААКІСЛЕННЕ ПОЛІЭТЫЛЕНУ

Для стабілізацыі поліэтылену супраць тэрмаакісляльнай дэструкцыі прапанаван рад антыаксідантаў, што адносяцца да розных класаў злучэнняў, якія шырока прадстаўлены ў рабоце [1]. У апошнія гады паявіліся работы па прымяненню металаарганічных злучэнняў і, ў прыватнасці, вытворных ферацэну ў якасці стабілізатараў супраць тэрма- і тэрмаакісляльнай дэструкцыі поліэтылену і поліпрапілену [2, 3]. У аглядзе патэнтнай літаратуры [1] прыводзіцца рад работ, у якіх для павышэння стабілізуючай эфектыўнасці хінонаў пры інгібіраваным акісленні поліэтылену выкарыстоўваюць дабаўкі сінергістаў (напрыклад, некаторых серузмязчальных злучэнняў).

У дадзенай рабоце прадстаўлены рэзультаты даследавання рада амінавытворных 1,2-бензахінону (АВБХ) у якасці патэнцыяльных інгібітараў тэрмаакісляльнай дэструкцыі поліэтылену (ПЭ).



дзе R = —H, —CH₃, —OH, —COOH, —COOC₂H₅, —COCH₃, Cl, —Br, —NO₂ і г. д.

Эксперыментальная частка. Даследаванні праводзілі на ПЭ высокага ціску. Хімічная будова і ступень чыстаты сінтэзаваных злучэнняў былі ўстаноўлены на аснове даных спектральных метадаў даследавання (ІЧ, УФ і ЯМР-спектраў), а таксама элементнага аналізу і танкаслойнай храматаграфіі.

Аб эфектыўнасці інгібіруючага дзеяння АВБХ пры старэнні плёнак ПЭ на паветры меркавалі па характары змянення іх фізика-механічных уласцівасцей ($t=125^\circ$) і кінетыцы назапашвання карбанільных груп пры 170 °С (павелічэнне інтэнсіўнасці паласы паглынання 1720 см⁻¹ у ІЧ-спектры), а таксама па змяненню індукцыйнага перыяду паглынання кіслароду палімерам пры 170 °С і ціску 3,84·10⁴ Па. Інгібіруючыя дабаўкі ў колькасці 0,001 моль/кг ($\approx 0,03\%$) уводзілі ў расплаў ПЭ пры перамешванні. Даследаванне механічных уласцівасцей узораў да і пасля іх старэння праводзілі на разрыўнай машыне ДШ-3М-1 і вызначалі пры гэтым умоўнае разбуральнае напружанне σ_p^y (кгс/см²) і адноснае падаўжэнне пры разрыве ϵ_p (%). Узоры плёнак таўшчынёй да 0,2 мм рабілі на гідраўлічным прэсе метадам гарачага прасавання. Канцэнтрацыя стабілізатара, які ўводзіцца ў палімер, складала 0,1—2%.

Рэзультаты і іх абмеркаванне. З даных выпрабавання механічных уласцівасцей, прыведзеных у табл. 1, відаць, што ўвядзенне даследуемых АВБХ у масу палімера прыводзіць да прыкметнага павелічэння зы-