

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том I

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1959

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

XIII. ПОЛИЭНАНТАМИД

Э. З. Файнберг, В. О. Горбачева, Н. В. Михайлов

В настоящее время наряду с поликарбонатом практическое значение приобретает новый представитель класса синтетических полиамидов — полиэнантамид $[-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-]_n$. Волокна из этого полиамида известны под названием «энант». Химический состав полиэнантамида очень близок к поликарбонату, отличаясь от последнего лишь тем, что в его элементарном звене вместо пяти содержится шесть метиленовых групп. Исходя из этого, можно было ожидать, что их свойства также должны быть близки друг другу. Однако в действительности наблюдаются существенные различия в ряде таких важных характеристик, как температура плавления, модуль упругости, устойчивость к многократным циклическим деформациям, значения которых для полиэнантамида выше, чем для поликарбоната [1]. Это неожиданное обстоятельство тем более удивительно, что некоторые из этих характеристик, как, например, температура плавления и модуль упругости волокон полиэнантамида, если и должны были отличаться от поликарбоната, то только в сторону уменьшения соответствующих значений. Поэтому мы считали важным провести изучение физико-химических свойств полиэнантамида и сопоставить с соответствующими данными для поликарбоната.

В данной работе для изучения структурных особенностей и термодинамических свойств полиэнантамида были использованы рентгенографический и термохимический (измерение теплопроводности и тепловых эффектов растворения) методы исследования. Объектами исследования являлись различные образцы полиэнантамида, полученного в условиях, наиболее благоприятных для кристаллизации (кристаллическая модификация) и переохлаждения (аморфная модификация). Методика измерений аналогична ранее описанной [2, 3, 4].

Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлена рентгенограмма полиэнантамида, полученного в условиях медленного испарения растворителя из раствора.

Как видно из рисунка, рентгенограмма имеет узкие интерференционные линии, хорошо отделенные друг от друга. Сопоставление этих данных с результатами термографического анализа полимера, показавшими обратимость фазовых превращений, позволяет сделать вывод о кристаллическом строении полиэнантамида. На рис. 2 представлены рентгенограммы невытянутого волокна энант и приведенная к дебаеграмме рентгенограмма ориентированного волокна.

Как видно из рис. 2, ширина интерференционных полос на рентгенограмме вытянутого волокна заметно сужена по сравнению с соответствующими интерференциями на рентгенограмме невытянутого волокна. Это

указывает на то, что в процессе ориентации степень кристалличности возрастает, точнее — увеличиваются размеры кристаллических участков. Попытка получения аморфной модификации полизантамида не увенчалась успехом, что также, по-видимому, обусловлено высокой способностью данного полиамида к кристаллизации.

В табл. 1 приведены данные измерений теплоемкостей невытянутого и вытянутого волокон энант.

Таблица 1
Истинные теплоемкости невытянутого и вытянутого волокон

Степень ориентации, %	Теплоемкость C_p , кал/з°С (среднее значение)
0	0,4812
330	0,4547
410	0,4592
480	0,4514
500	0,4526

Таблица 2
Интегральные тепловые эффекты растворения невытянутого и вытянутого волокон в муравьиной кислоте

Степень ориентации, %	Q , кал/г (среднее значение)
0	9,55
330	9,12
410	9,31
480	7,60
500	7,65

Из рассмотрения данных, приведенных в табл. 1, видно резкое уменьшение значения теплоемкости на первых стадиях ориентации (до 330%). Последующая ориентация волокна (вплоть до 500%) не приводит к существенным изменениям теплоемкости волокна.

В табл. 2 приведены результаты измерений интегральных тепловых эффектов растворения волокна энант.

Максимальное различие между исходным невытянутым и вытянутым волокном составляет $\sim 20\%$.

Обсуждение результатов

При рассмотрении приведенных выше экспериментальных данных мы исходили из некоторых общих положений: с увеличением числа метиленовых групп в звене полиамида межмолекулярное взаимодействие должно уменьшаться, а гибкость молекулярных цепей возрастать.

Приведенные в статье данные полностью подтверждают эти положения. Как известно, теплоемкость полимеров непосредственно зависит от степени упорядоченности полимерных цепей и их гибкости. С уменьшением межмолекулярного взаимодействия и повышением гибкости молекулярных цепей значения теплоемкости должны возрастать. Большое расхождение между значениями теплоемкости невытянутых волокон капрон (0,35) и энант (0,48), достигающее 34%, указывает на повышенную гибкость молекулярных цепей полизантамида. Значения интегральных тепловых эффектов растворения полиамидных волокон в полярных растворителях должны зависеть:

- 1) от соотношения полярных групп к неполярным, характеризующего сольватационную слагающую теплового эффекта растворения полимера;
- 2) от особенностей физической структуры волокна, оказывающей влияние на характер межмолекулярного взаимодействия.

В первом приближении можно полагать, что с увеличением числа метиленовых групп в звене полиамида значения тепловых эффектов растворения должны уменьшаться. Действительно, тепловой эффект растворения волокна энант в муравьиной кислоте равен 9 кал/г, что приблизительно на 20% ниже значения теплоты растворения волокна капрон [3]. Эта разница хорошо согласуется с уменьшением значения отношения полярных групп к неполярным при переходе от полизантамида к поликапрамиду, которое составляет также 20%. Это сопоставление справед-

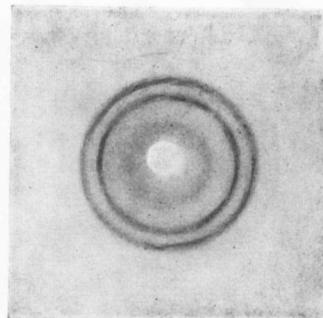


Рис. 1. Рентгенограмма полизнантоамида, полученного в условиях медленного испарения растворителя из раствора

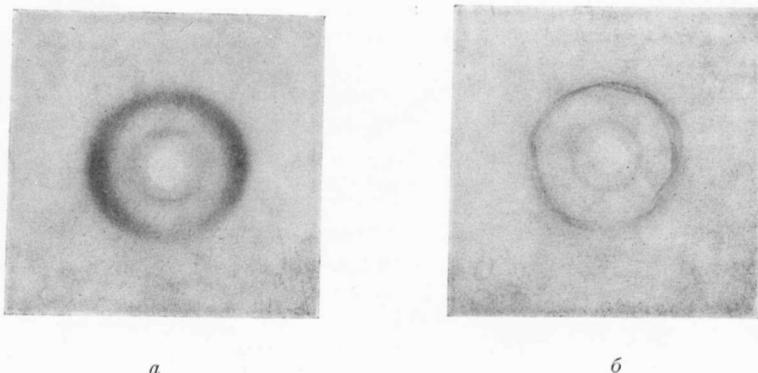


Рис. 2. Рентгенограммы: *a* — невытянутого волокна энант, *б* — приведенная к дебаеграмме рентгенограмма ориентированного волокна

ливо для изотропного состояния обоих типов полiamидных волокон, так как в процессе ориентации этих волокон по-разному изменяется слагающая теплового эффекта растворения, обусловленная межмолекулярным взаимодействием.

В рассматриваемых данных важно отметить:

- существенное различие в значениях теплоемкостей невытянутого и вытянутого волокон энант, составляющее $\sim 6\%$;
- особенность изменения теплоемкости и теплового эффекта растворения в процессе ориентации волокна энант.

Если учесть, что соответствующее различие теплоемкости для волокон капрон было незначительным и не превышало 1%, следует полагать, что в процессе ориентации волокна энант физическая структура резко изменяется. Действительно, такое различие ($>5,5\%$) в значениях теплоемкостей нами наблюдалось лишь для аморфной и кристаллической модификации поликарамида [5].

На основании многочисленных работ [6, 7, 8] известно, что процесс ориентации кристаллических полимеров и, в частности, синтетических полiamидов протекает через стадию плавления, благодаря чему кристалличность образца в процессе ориентации не должна существенно изменяться. Однако результаты, полученные в настоящей работе для полиэнантамида, а именно — установленное сужение интерференционных линий на рентгенограмме вытянутого волокна и различие в значениях теплоемкости невытянутого и вытянутого волокон — по нашему мнению не согласуется с упомянутой схемой процесса ориентации синтетических кристаллических полимеров. Это может объясняться двумя причинами, обусловленными повышенной гибкостью молекулярных цепей:

1) вследствие высокой гибкости молекулярных цепей полиэнантамида и относительно слабого взаимодействия между ними, энергетически более выгодным может оказаться не плавление, а поворот кристалликов в процессе ориентации;

2) более высокой скоростью кристаллизации по сравнению со скоростью ориентации, что должно приводить к повышению плотности упаковки молекулярных цепей.

В обоих случаях должно иметь место увеличение размеров кристаллов.

Другим необычным свойством полиэнантамида является различный характер изменения теплоемкости и теплового эффекта растворения волокна энант в процессе ориентации. Из данных, приведенных в табл. 1 и 2, следует, что вначале при вытяжке волокна энант до 330% теплоемкость резко уменьшается и далее в процессе последующей вытяжки до 500% это изменение становится незначительным и не характерным для каких-либо структурных изменений. Однако при этом значения тепловых эффектов растворения волокон, вытянутых до 330%, изменяются очень незначительно. Более заметное изменение теплового эффекта растворения наблюдалось на последующих стадиях ориентации волокон до вытяжки 410%.

Известно, что в случае низкомолекулярных гомогенных веществ всегда наблюдается симметричность в характере изменения значений теплоемкости и теплосодержания системы. Поэтому отмеченное нами явление должно указывать на двойственный характер свойств полиэнантамида.

С одной стороны, проявляются свойства углеводородных участков цепи, в основном определяющих гибкость полимерной цепи, вследствие чего они должны оказывать наибольшее влияние на значение теплоемкости уже в начальной стадии ориентации волокна. С другой стороны, полярные участки цепи определяют в основном интенсивность межмолекулярного взаимодействия, что должно отразиться на значениях тепловых эффектов растворения цепей. Как видно, в данном случае это наблюдается только при достаточно высоких вытяжках ($>330\%$).

Выводы

1. Проведено рентгенографическое и термохимическое изучение образцов полиэнантамида и полученные данные сопоставлены с соответствующими значениями для поликапрамида.

2. Показано, что по сравнению с поликапримидом полиэнантамид более легко кристаллизуется, вследствие чего получение аморфной модификации затруднено.

3. Высказано предположение, что наблюдаемое в процессе ориентации волокна энант увеличение размеров кристаллов может объясняться двумя причинами: 1) поворотом кристалликов, а не их плавлением в процессе ориентации; 2) более высокой скоростью кристаллизации по сравнению со скоростью ориентации, что должно приводить к повышению плотности упаковки молекулярных цепей.

4. Различный характер изменения теплопемкостей и тепловых эффектов растворения полиэнантамида в зависимости от степени ориентации волокна указывает на раздельное проявление свойств полярных и неполярных групп в молекулярных цепях полиэнантамида.

Всесоюзный науч.-исслед. ин-т
искусственного волокна

Поступила в редакцию
19 VII 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. С. Муромова, Т. И. Шейн, Химия и химическая промышленность, № 4, 1956.
2. С. М. Скуратов, Коллоидн. ж., 9, 3, 1947.
3. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, Коллоидн. ж., 18, 1, 1956.
4. Н. В. Михайлов, В. Д. Клесман, Коллоидн. ж., 16, 3, 1954.
5. В. О. Клесман, Кандидатская диссертация, 1952, ВНИ Искусств. волокна.
6. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 27, 1039, 1953.
7. Muller, Ekkel, Makromol. Chem., 2, 2/3, 1953.
8. Marschall and Thompson, Proc. Roy. Soc., A221, 541, 1954.

STUDIES IN THE MOLECULAR STRUCTURE OF SYNTHETIC FIBERS. XIII. POLYENANTHAMIDE

E. Z. Fainberg, V. O. Gorbacheva, N. V. Mikhailov

Summary

An x-ray and thermochemical study has been made of polyenanthamide. The data obtained have been compared with the corresponding results for polycapramide. Polyenanthamide has been shown to crystallize easier than the latter. In the process of orientation of the enanth fibers the crystals have been shown to increase in size.