

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том I

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1959

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

XV. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЯДУ ПОЛИАМИДОВ ПОЛИКАПРАМИД — ПОЛИУНДЕКАНАМИД

Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг

Изучению физико-химических свойств синтетических полиамидов посвящено очень большое количество работ. Этот класс синтетических полимеров непрерывно расширяется и в ближайшие годы промышленное применение для производства волокон и других изделий получат полиэнантамид, полинонанамид, а также, вероятно, и вновь синтезированные полиамиды — полиоктанамид, полидеканамид и полиундеканамид. Хотя указанные синтетические полиамиды близки по своему химическому составу, отличаясь только числом метиленовых групп в звене, их основные физико-химические свойства существенно различны.

В связи с этим большой интерес должны представлять результаты сравнительного изучения строения и термодинамических свойств этих полимеров.

В работах Коршака [1, 2], посвященных сравнительному изучению свойств полиамидов, рассматривается главным образом зависимость температуры плавления полиамида от числа метиленовых групп в звене. На основании данных измерений была установлена эмпирическая зависимость между температурой плавления полиамидов и количеством водородных связей $y = 7x + 110$, где y — температура плавления в °С, x — количество водородных связей в молярных процентах.

Приведенное выше соотношение справедливо только для полиамидов с четным числом метиленовых групп в звене. Для полиамидов нечетного ряда это соотношение не оправдывается, что, по мнению авторов, обусловлено неполным насыщением этих связей из-за стерических затруднений. Следует предположить, что эта зависимость также должна обуславливаться гибкостью молекулярных цепей, оказывающей, как известно, существенное влияние на весь комплекс физико-химических свойств полимера, в том числе и на значение температуры плавления.

Действительно, из уравнения $T_{пл} = \Delta H / \Delta S$ видно, что значение температуры плавления непосредственно зависит также и от энтропии, обусловленной гибкостью молекулярных цепей. В таком случае необходим учет влияния обоих компонентов молекулярной цепи — полярной и неполярной, на что было ранее указано в нашем сообщении [3].

Косвенное указание на то, что молекулярные цепи полиамидов состоят как бы из отдельных участков — полярных и неполярных, можно найти в работе Коршака и Фрунзе [1], которые предложили рассматривать полиамиды как сополимеры этилена $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ и изоциановой кислоты $\text{H} - \text{N} = \text{C} = \text{O}$, а также в работе Секая и Сейма [4], которые для вычисления ΔH плавления использовали уравнение $\Delta H = A + B_n$, где n — число метиленовых групп в звене полимера.

Поэтому для проведения сравнительного изучения структурных особенностей и физико-химических свойств полимеров указанного ряда важно оценить влияние каждого фактора — межмолекулярного взаимодействия и гибкости молекулярных цепей — в отдельности. С этой целью нами были проведены систематические исследования физико-химических и физико-механических свойств синтетических полиамидов в ряду поликарбонатов — полиундеканамида, часть которых изложена в статье одног из нас с сотрудниками [5].

При выборе методов исследования мы полагали, что с увеличением числа метиленовых групп в звене полиамида относительное влияние углеводородных участков цепи будет увеличиваться, и по своим свойствам полиамиды будут приближаться к полизэтилену, т. е. появится возможность проследить раздельное проявление свойств карбамидных и углеводородных участков молекулярной цепи. Ценные сведения об изменении гибкости молекулярных цепей и кристаллической упорядоченности полимеров по мере изменения числа метиленовых групп в звене можно получить на основании результатов измерений теплоемкостей и тепловых эффектов растворения.

Для правильной оценки результатов необходимо совместное рассмотрение данных измерений обоих методов. По различию в значениях тепловых эффектов растворения полимеризационных полиамидов, проведенных в одном и том же растворителе, можно судить только об изменении энергии межмолекулярного взаимодействия, непосредственно зависящего от кристаллической упорядоченности, а по значениям теплоемкостей — как о гибкости молекулярных цепей, так и о кристалличности полимера. Совместное рассмотрение этих данных позволяет выяснить влияние каждого из этих факторов в отдельности.

В данной статье излагаются результаты измерения теплоемкостей и тепловых эффектов растворения полиоктанамида, полинонанамида, полидеканамида и полиундеканамида. Для сопоставления приводятся ранее полученные аналогичные данные для поликарбоната и полизантамида. Следовательно, исследованию был подвергнут весь ряд от поликарбоната до полиундеканамида, включая полимеры, содержащие нечетное число метиленовых групп в звене, что позволило более полно рассмотреть характерные изменения свойств в этом ряду.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В качестве объектов исследования были применены исходные полимеры в виде мелкой стружки и полученные на их основе невытянутые волокна капрон, энант, пеларгон и ундекан. Методы измерений тепловых эффектов растворения и теплоемкостей были аналогичны ранее описанным [6]. В табл. 1 и на рисунке приведены результаты измерений теплоемкостей исходных полимеров. Для сравнения в этой таблице приведено также значение теплоемкости полизэтилена.

Таблица 1

Истинные теплоемкости (21,5—22,5°) исходных полиамидов и полизэтилена

Наименование полимера и название волокна	Формула элементарного звена	Отношение полярных групп к неполярным, %	Теплоемкость C_p , кал/г. град.
Поликарбонат (капрон)	—[OC(CH ₂) ₆ NH]—	20	0,380
Полизантамид (энант)	—[OC(CH ₂) ₆ NH]—	16,6	0,494
Полиоктанамид	—[OC(CH ₂) ₈ NH]—	14,3	0,507
Полинонанамид (пеларгон)	—[OC(CH ₂) ₉ NH]—	12,5	0,514
Полидеканамид	—[OC(CH ₂) ₁₀ NH]—	11,1	0,538
Полиундеканамид (ундекан)	—[OC(CH ₂) ₁₁ NH]—	10	0,510
Полизэтилен	—[CH ₂ —CH ₂]—	0	0,550

На первый взгляд казалось бы, что по мере возрастания числа метиленовых групп в звене полиамида теплоемкость полимера должна возрастать, постепенно приближаясь к значению теплоемкости полизтилена. Однако из приведенных данных видно, что практически, начиная с поликаптанамида, т. е. полиамида «7» (условно считая по числу группы CH_2) *, значение теплоемкости сохраняется постоянным. Следует, однако, отметить лишь одно исключение для полиамида «9», что в данное время не вполне ясно. Из рисунка ясно видно, что не существует никакой прямой зависимости между теплоемкостью и количеством амидных связей не только во всем ряду исследованных полиамидов, но даже в пределах как четных, так и нечетных полиамидов. Наибольшее изменение наблюдается при переходе от поликапримида к полизантамиду, характеризующееся на кривой ясно выраженным скачком. Следует отметить, что значение теплоемкости полиундеканамида намного ниже значения теплоемкости полизтилена, хотя он ближе всех примыкает к нему. Такой не предвиденный характер изменения теплоемкости в ряду поликапримид — полиундеканамид и трудность его объяснения вынудили нас провести дополнительные измерения теплоемкости соответствующих волокон, результаты которых приведены в табл. 2.

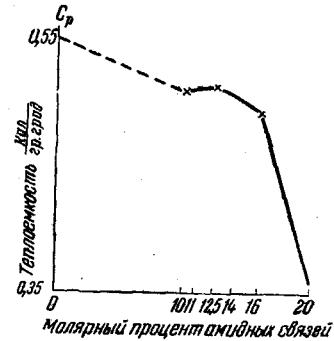


Таблица 2
Истинная теплоемкость (21,5—22,5°) полиамидных волокон

Название волокна	Теплоемкость C_p кал/г. град.		Изменение в % по отноше- нию к невытя- нутому волок- ну
	невытянутое	вытянутое	
Капрон	0,361	0,355	-1,0
Энант	0,481	0,452	-6,0
Пеларгон	0,514	0,487	-5,0
Ундекан	0,506	0,510	+0,5

Учитывая, что точность наших измерений равна 0,2—0,3 %, можно на основании приведенных данных прийти к однозначному выводу, что в процессе холодной вытяжки наиболее заметно изменяется теплоемкость волокон энант и пеларгон. Теплоемкость волокна капрон изменяется очень незначительно, а волокна ундекан практически остается неизменной. Значительное уменьшение теплоемкостей волокон энант и пеларгон объясняется повышенной гибкостью молекулярных цепей, облегчающей протекание процесса дополнительной кристаллизации. В этом случае должно наблюдаться одновременное проявление свойств полярных и неполярных участков цепи. Действительно, на основании изучения зависимости теплоемкостей и тепловых эффектов растворения волокна энант от степени ориентации, ранее нами было показано [3] проявление двойственной природы полизантамида. Казалось бы, что по мере дальнейшего увеличения числа метиленовых групп в звене полиамидов раздельное проявление свойств полярных и неполярных участков цепи должно про-

* В соответствии с этим в дальнейшем для удобства изложения полимеры поликапримид, полизантамид, поликаптанамид, полинонанамид, полидеканамид и полиундеканамид будут соответственно обозначаться как полиамиды «5»; «6»; «7»; «8»; «9» и «10».

являться резче. Однако, как видно из данных, приведенных в табл. 2, это положение не оправдывается в случае волокон ундекан. Напротив, наблюдается даже тенденция к повышению теплоемкости волокна ундекан в процессе холодной вытяжки.

Следовательно, на примере изменения теплоемкостей волокон капрон и ундекан в процессе холодной вытяжки можно видеть, как влияние двух противоположных факторов — межмолекулярного взаимодействия полярных участков цепи и повышенной гибкости молекулярных цепей, обусловленной неполярными участками цепи, приводит к одному и тому же результату — незначительному изменению теплоемкости волокна в процессе холодной вытяжки.

Если в случае волокна капрон это объясняется высокой интенсивностью межмолекулярного взаимодействия полярных участков цепи, то аналогичное явление у волокна ундекан обусловлено преобладающим влиянием углеводородных участков цепи. В связи с этим следует отметить, что по характеру изменения теплоемкости волокно ундекан несколько напоминает каучук, теплоемкость которого при вытяжке также возрастает, но в значительно большей степени ($\sim 14\%$). Конечно, в полиундекане еще заметно проявляются свойства полярных участков цепи, снижающих гибкость макромолекул, чем и объясняется более низкое значение теплоемкости по сравнению с полиэтиленом и высокое значение теплоты набухания полиундекана в муравьиной кислоте.

Следует еще раз остановиться на вопросе — почему значения теплоемкостей полиоктанамида, полинонанамида и полиундеканамида близки между собой, хотя значение отношения полярных групп к неполярным изменяется от 14 до 10 %, т. е. приблизительно на 30 %.

По нашему мнению, это объясняется компенсацией двух противоположных эффектов. С увеличением числа метиленовых групп в звене полiamида наряду с повышением гибкости молекулярных цепей должна заметно возрастать склонность к кристаллизации, приводящая к снижению теплоемкости. В зависимости от того, какой из этих факторов превалирует, может наблюдаться увеличение или уменьшение значений теплоемкости. При взаимной компенсации этих эффектов значение теплоемкости будет сохраняться постоянным. На основании полученных экспериментальных данных можно полагать, что переход от полiamида «5» к полiamиду «6» в основном связан с повышением гибкости молекулярных цепей, т. е. молекулярные цепи полинантамида обладают значительно большей гибкостью, нежели поликапримид. Очевидно этим объясняется дополнительное повышение кристаллической упорядоченности волокна энант в процессе холодной вытяжки. Аналогичное явление, но в меньшей степени, наблюдается у волокна пеларгон. Совсем иная картина у волокна ундекан. Хотя по сравнению с полинонанамидом количество метиленовых групп в звене увеличено на 25 %, теплоемкость невытянутого и вытянутого волокон ундекан практически одинакова. В данном случае, очевидно, эффект, обусловленный повышением гибкости молекулярных цепей, компенсируется соответствующим увеличением кристаллической упорядоченности полiamида.

Для проверки высказанных предположений нами были проведены измерения интегральных тепловых эффектов растворения исходных полiamидов, а также соответствующих невытянутых и вытянутых волокон.

Тепловые эффекты растворения

При сопоставлении тепловых эффектов растворения в одном и том же растворителе в ряду полiamидов, отличающихся между собой только числом метиленовых групп в звене, следует учитывать два фактора: 1) значение отношения полярных групп к неполярным; 2) различие в кристаллической упорядоченности образца.

Другой подход, учитывающий только изменение в соотношении числа полярных групп к неполярным, недостаточен, ибо в зависимости от кристалличности образца значение члена $E_{2,2}$ одного из слагаемых интегрального теплового эффекта растворения будет различным*. Значения интегральных тепловых эффектов растворения и набухания полиамидов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Интегральные тепловые эффекты растворения и набухания полиамидов в муравьиной кислоте

Объект	Интегральный тепловой эффект растворения или набухания, кал/г		
	невытянутое волокно	вытянутое волокно	исходный полимер
Поликапрамид*	12,35	11,21	
Полиэнантамид*	9,55	7,65	
Полиоктанамид*			2,09
Полинонанамид**	9,60	7,37	
Полидеканамид***			7,4
Полиундеканамид***	10,54	10,54	

* Полное растворение. ** Частичное растворение.
*** Ограниченнное набухание.

Из двух факторов, которые необходимо учитывать при сопоставлении тепловых эффектов растворения, первый — значение отношения неполярных групп к полярным — можно определить, исходя из формулы элементарного звена. Из табл. 1 видно, что относительное различие в значениях этих отношений между поликапрамидом и полиэнантамидом составляет 20 %. Поскольку тепловые эффекты растворения невытянутых волокон капрон и энант также отличаются между собой примерно на 20 %, следует полагать, что тепловые эффекты растворения (с учетом этой поправки) идентичны. Это означает, что они обладают одинаковой кристаллической упорядоченностью. Отсюда вытекает, что различие в значениях теплоемкостей невытянутых волокон капрон и энант обусловлено повышенной гибкостью молекулярных цепей последнего. Как и следовало ожидать на основании измерения теплоемкостей, аналогичное явление не должно соблюдаться для вытянутых волокон: тепловой эффект растворения волокна капрон выше, чем волокна энант (с учетом поправки). Это явление должно служить убедительным подтверждением ранее высказанного предположения, что вследствие высокой гибкости молекулярных цепей волокно энант в процессе холодной вытяжки кристаллизуется в значительно большей степени, чем волокно капрон. Повышенное значение теплового эффекта растворения волокна пеларгон объясняется его плохой растворимостью, вследствие чего затрачивается меньше энергии на разрушение кристаллических областей.

По-видимому, в данном случае кристаллические области частично сохраняются. Исходя из значения отношения полярных групп к неполярным (табл. 1), следовало бы ожидать, что тепловой эффект растворения полиоктанамида должен при прочих равных условиях быть ниже соответствующего значения для полиэнантамида всего на 12 %. Как видно из данных табл. 3, различие между ними намного превышает указанное значение. Это свидетельствует о повышенной кристалличности полиоктан-

* Как известно, значение интегрального теплового эффекта растворения является алгебраической суммой трех величин: $Q = E_{1,1} \rightarrow E_{1,2} \rightarrow E_{2,2}$, где $E_{1,1}$ — теплота диссоциации растворителя, $E_{1,2}$ — энергия взаимодействия полимера с растворителем. $E_{2,2}$ — энергия межмолекулярного взаимодействия.

амида по сравнению с полиэнантамидом. В данном случае наблюдается противоположная картина. Если при переходе от полиамида «б» к полиамиду «б», в основном повышается гибкость молекулярных цепей, то при переходе от полиамида «б» к полиамиду «7» в основном повышается кристаллическая упорядоченность в полимере. Указанный вывод также находится в хорошем согласии с данными измерений теплоемкости, значение которой из-за высокой кристалличности образца занижено.

К сожалению, нельзя провести аналогичного строгого рассмотрения для полидеканамида и полиундеканамида. Косвенную оценку можно было бы получить на основании рассмотрения значения теплот набухания только в том случае, если конечные состояния образцов после набухания, т. е. их способность к набуханию, будут одинаковыми. В этом случае можно ожидать, что значение теплоты набухания полиундеканамида должно быть, по крайней мере, на 10% ниже, чем для полидеканамида. Однако из данных табл. 3 видно, что значение теплового эффекта набухания полиундеканамида на 30% выше соответствующего значения для полидеканамида. Это объясняется более низкой способностью полиундеканамида к набуханию в муравьиной кислоте, благодаря чему кристаллы полиундеканамида повреждаются в значительно меньшей степени.

Таким образом, проведенное сравнительное изучение термохимических свойств полимеров полиамидного ряда поликапрамид — полиундеканамид позволило выяснить относительное значение каждого из двух факторов, определяющих физическую структуру полиамида — межмолекулярного взаимодействия и гибкости молекулярных цепей по мере увеличения числа метиленовых групп в звене полиамида и в процессе холодной вытяжки соответствующих полиамидных волокон.

Выводы

1. Проведено сравнительное изучение термохимических свойств полимеров полиамидного ряда поликапрамид — полиундеканамид.
2. На основании измерения теплоемкостей и тепловых эффектов растворения и набухания показано, что при увеличении числа метиленовых групп в звене полиамида проявляется два противоположных по своему влиянию, но взаимосвязанных явления: повышение гибкости молекулярных цепей и увеличение кристаллической упорядоченности в полимере.
3. Показано, что переход от полиамида «б» к полиамиду «б» характеризуется повышением гибкости молекулярных цепей, а переход от полиамида «б» к полиамиду «7» повышением кристаллической упорядоченности полимера. На основании результатов измерений тепловых эффектов растворения и теплоемкостей сделано предположение, что переход от полиамида «7» к полиамидам «8», «9» и «10» сопровождается увеличением кристаллической упорядоченности в полимерах.
4. Установлено отсутствие линейной зависимости теплоемкости от содержания амидных связей (в мол. %) во всем ряду полиамидов с четным и нечетным числом метиленовых групп, что указывает на двойственную природу полиамидов.
5. Из совместного рассмотрения значений теплоемкостей и тепловых эффектов растворения и набухания следует, что даже при низком значении отношения полярных групп к неполярным влияние полярных групп остается заметным.
6. Следует ожидать, что при дальнейшем увеличении числа метиленовых групп (больше 10) в звене полиамида свойства его и, прежде всего значение теплоемкости, будут существенно отличаться от полиэтилена.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Докл. АН СССР, 97, 261, 1954.
2. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 163, 1955.
3. Э. З. Файнберг, В. О. Горбачева, Н. В. Михайлов, Высокомолек. соед., I, 17, 1959.
4. W. Sakai, T. Seijama, Busseiron Kenkyn (Researches on Chem. Phys.), 28, 29, 1950.
5. Н. В. Михайлов, В. О. Горбачева, Т. И. Шейн Высокомолек. соед., I, 185, 1959.
6. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, Коллоид. ж., 18, I, 1956, В. Н. Топчич-башева, С. М. Скуратов, Коллоид. ж., 9, 3, 1947.

**STUDIES ON THE MOLECULAR STRUCTURE OF SYNTHETIC FIBERS. XV.
THERMOCHEMICAL PROPERTIES OF POLYCAPRAMIDE—POLYUNDECANAMIDE
POLYMERS FO THE POLYAMIDE SERIES**

N. V. Mikhailov, E. Z. Fainberg

S u m m a r y

A comparative study has been made of the thermochemical properties of polycapramide — polyundecanamide, polymers of the polyamide series. Based on measurements of the heat capacities and heat effects of solution and on other observations it has been shown that with increase in the number of methylene groups in the polyamide chain two opposite but correlated phenomena are manifested, namely, increase in molecular chain flexibility and increase in the crystalline ordering of the polymer.

The absence of a linear relation between the heat capacity and molar percentage of the amide bonds has been established over the entire series of polyamides with odd and even numbers of methylene groups. This is a manifestation of the dual character of the polyamides.

It should be expected that on further increase in the number of methylene groups in the polyamide chain (>10) its properties, the heat capacity in particular, will significantly differ from polyethylene.