

ИЗ ОБЛАСТИ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИАМИДОВ

XIV. ОБ АМОРФНЫХ СТРУКТУРАХ У ПОЛИАМИДОВ

Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. А. Макаркин

Линейные полиамиды представляют собой вещества, которые вследствие регулярного строения макромолекул и значительного межмолекулярного взаимодействия весьма склонны к упорядочиванию в твердом состоянии и поэтому легко могут быть получены в кристаллическом виде. Однако большая или меньшая склонность их к переходу в кристаллическое или аморфное состояние зависит в значительной мере от структуры полиамида, т. е. от строения основного звена. В литературе имеются отдельные указания на попытки получения полиамидов в аморфном состоянии путем их «закалки», заключающейся в быстром охлаждении расплавленного полимера. Так, Фуллер, Бейкер и Пейп [1] изучали изменение кристалличности и эластических свойств линейных полиамидов в зависимости от условий закалки и отпуска на примере пленок и волокон из полигексаметиленадипинамида и из полигексаметиленсебацинамида. Михайлов и Клесман [2] получили аморфные пленки из поли- ϵ -капроламида путем быстрого охлаждения расплавленного вещества и нашли, что аморфная модификация достаточно легко превращается в кристаллическую, хотя при обычной температуре она является практически устойчивой в течение неопределенного большого времени. Они отмечают, что состоянию истинного равновесия отвечает кристаллическая структура.

Нас интересовал вопрос о том, в какой мере строение полиамидов влияет на их склонность к переходу в аморфное состояние и насколько это последнее является устойчивым. С этой целью мы исследовали сравнительную способность различных по составу однородных полиамидов к переходу в аморфное состояние, а также их свойства в аморфном состоянии. Оказалось, что однородные полиамиды, такие, как поли- ϵ -капроламид, полигексаметиленадипинамид, или полигексаметиленазелайнамид, только в виде тонких нитей или пленок дают при быстром охлаждении расплава прозрачные аморфные структуры. В форме блоков они обычно получаются в непрозрачном, кристаллическом виде, что, очевидно, зависит от неблагоприятных условий теплопередачи в этом случае. Поэтому мы основное внимание уделяли исследованию смешанных полиамидов, получаемых из нескольких полимилообразующих исходных веществ. С этой целью нами были получены смешанные полиамиды из солей гексаметилендиамина с адипиновой (АГ), себациновой (СГ) и азелайновой (АзГ) кислотами и ϵ -капролактама (Кл), взятых в различных сочетаниях и в различных соотношениях. Методика получения полиамидов была описана ранее [3]. Полученные таким образом расплавленные полиамиды (в навесках по 5 г в стеклянных пробирках диаметром 20 мм) быстро переносили в водяной термостат и выдерживали там в течение 30 мин. при 10°. У полученных образцов определяли температуру размягчения и температуру течения (образования нитей) по ранее описанной методике под слоем парафина [3], а также внешний вид и прозрачность образца. При этом оказалось, что однородные полиамиды не дают прозрачных

аморфных блоков; двухкомпонентные полиамиды различного состава, полученные из вышеуказанных исходных веществ, также ни в одном случае не дали совершенно прозрачного продукта. (Они дают продукты различной степени мутности, но ни один из них не был прозрачным.) В табл. 1 приведены полученные нами результаты для некоторых двухкомпонентных систем.

Таблица 1
Закалка двухкомпонентных полиамидов

№ образца	Состав полиамида, мол. %			Свойства полиамида	
	АГ	СГ	АЗГ	температура течения, °C	внешний вид после закалки при 10°
1	40	60	—	185—186	Просвечивающий
2	50	50	—	190—195	»
3	50	—	50	185—190	Мутный
4	40	—	60	178—180	Просвечивающий
5	—	60	40	170—175	Мутный
6	—	50	50	178—180	»

В случае тройных систем склонность к переходу в аморфное состояние выражена значительно более резко. Некоторые из полученных нами систем давали совершенно прозрачные продукты. В табл. 2 приведены данные по системам, в которых исходными веществами являлись гексаметилендиаммонийадипинат, гексаметилендиаммонийазелайнат и ϵ -капролактам.

Таблица 2
Закалка трехкомпонентных полиамидов системы АГ — АЗГ — Кл

№ образца	Состав полиамида, вес. %			Свойства полиамида	
	АГ	АЗГ	Кл	температура течения, °C	внешний вид после закалки при 10°
1	60	20	20	175—178	Мутный
2	40	40	20	145—148	Просвечивающий
3	20	60	20	140—144	Прозрачный
4	50	10	40	165—169	Просвечивающий
5	30	30	40	130—133	Прозрачный
6	10	50	40	137—140	»
7	30	10	60	158—162	Просвечивающий
8	20	20	60	155—158	»
9	25	25	50	140—143	Прозрачный
10	10	30	60	150—154	Просвечивающий
11	10	10	80	175—178	Мутный

Как видно из этой таблицы, наиболее склонными к переходу в аморфное состояние оказались продукты, имеющие наименьшую температуру плавления. Особенно ясно это видно, если изобразить полученные нами результаты графически, как это сделано на рис. 1. На этом рисунке ясно видно, что полиамиды, дающие прозрачные полимеры, располагаются в средней части диаграммы состава и не имеют большого преобладания какого-либо из исходных веществ. С увеличением содержания одного из исходных компонентов увеличивается мутность получающегося образца. Полиамиды, расположенные ближе к углам треугольника и имеющие преобладающее содержание одного из компонентов (более 60%), совсем мутные.

Далее мы синтезировали ряд полиамидов другого состава, в которых исходными веществами являлись гексаметилендиаммонийсебацинат, гексаметилендиаммонийазелайнат и ϵ -капролактам, и выяснили их склон-

ность к «закалке» в тех же условиях. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Закалка трехкомпонентных полиамидов системы СГ — АзГ — Кл

№ образца	Состав полиамида, вес. %			Свойства	
	СГ	АзГ	Кл	температура течения, °С	внешний вид после закалки при 10°
1	50	10	40	115—118	Прозрачный
2	30	30	40	130—134	»
3	10	50	40	110—113	»
4	25	25	50	115—119	»

Из полученных данных видно, что замена адициновой кислоты себациновой приводит к получению продуктов, в которых склонность к закалке выражена более резко, чем у предыдущей системы, как это видно, например, при сравнении 4-го продукта из табл. 2 с соответствующим ему продуктом 1-м из табл. 3. Первый представляет собой в закаленном состоянии лишь просвечивающий продукт, в то время как второй является совершенно прозрачным.

Был получен и подвергнут той же обработке полиамид из четырех исходных веществ — гексаметилендиаммонийадицинат (1 моль), гексаметилендиаммонийазелайната (1 моль), гексаметилендиаммонийсебацинат (1 моль) и ϵ -капролактама (4 моля), который начинал размягчаться при температуре 100° и течь при температуре 110—115°. Этот полиамид также давал при закалке совершенно прозрачный образец.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать совершенно определенный вывод, что склонность полиамидов к переходу в аморфное состояние тесно связана с регулярностью строения макромолекул.

Чем более регулярно построена цепь полиамидов в смысле одинакового размера и порядка расположения отдельных звеньев макромолекул, тем легче такие полиамиды будут переходить в упорядоченное состояние, и наоборот. Вместе с тем существенное значение имеет также и фактор четности, ибо компоненты с нечетным числом метиленовых групп в звене, такие как ϵ -капролактам и азелайновая кислота, оказываются более активными в смысле увеличения склонности полиамида к переходу в аморфное состояние. Это наглядно показано на рис. 1, где область, ограниченная пунктиром и отвечающая составам полиамидов, образующим совершенно прозрачные образцы и, следовательно, весьма склонных к переходу при закалке в аморфное состояние, сильно сдвинута в сторону нечетных компонентов, такими в данном случае являются ϵ -капролактам и азелайновая кислота. Очевидно, эта область отвечает полиамидам, у которых макромолекула построена наиболее нерегулярно.

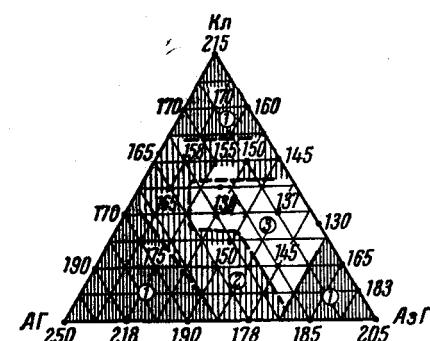


Рис. 1. Внешний вид смешанных полиамидов системы АГ — АзГ — Кл после закалки при 10°

1 — мутные полимеры; 2 — просвечивающие; 3 — прозрачные

компоненты с нечетным числом метиленовых групп в звене, такие как ϵ -капролактам и азелайновая кислота, оказываются более активными в смысле увеличения склонности полиамида к переходу в аморфное состояние. Это наглядно показано на рис. 1, где область, ограниченная пунктиром и отвечающая составам полиамидов, образующим совершенно прозрачные образцы и, следовательно, весьма склонных к переходу при закалке в аморфное состояние, сильно сдвинута в сторону нечетных компонентов, такими в данном случае являются ϵ -капролактам и азелайновая кислота. Очевидно, эта область отвечает полиамидам, у которых макромолекула построена наиболее нерегулярно.

Для выяснения вопроса о том, как влияет строение полиамида на его склонность к образованию аморфных структур при других температурах, образцы смешанных полиамидов были подвергнуты закалке при различных температурах. В табл. 4 приведены полученные результаты.

Таблица 4

Закалка полиамидов при различных температурах

№ образца	Состав полимера, вес. %			Внешний вид полиамида после «закалки» при					
	АГ	АзГ	Кл	-60°	-15°	0°	10°	20°	40°
1	40	40	20	Прозр.	Прозр.	Прозр.	Просвеч.	Непрозр.	Непрозр.
2	30	30	40	»	»	»	Прозр.	Прозр.	Прозр.
3	20	20	60	»	»	»	»	Непрозр.	Непрозр.
4	10	10	80	Непрозр.	Непрозр.	Непрозр.	Непрозр.	»	Непрозр.
5	25	25	50	Прозр.	Прозр.	Прозр.	Прозр.	Прозр.	Прозр.

Из этой таблицы видно, что температура, при которой происходит образование прозрачного аморфного полиамида («закалка»), зависит от строения и состава полиамида. В некоторых случаях это проявляется достаточно резко, как это видно на примере 1-го и 3-го образцов полиамида (табл. 4), в других — менее резко (например, 2-й, 4-й и 5-й образцы полиамида той же таблицы). В связи с этим на примере последнего из приведенных в таблице полиамидов было исследовано влияние на образование аморфной структуры температур закалки в более широком диапазоне.

Этот полиамид, который мы для краткости назовем «анид Г-669», был получен поликонденсацией гексаметилендиамонийадипината (1 вес. часть), гексаметилендиаммонийазелаината (1 вес. часть) и ϵ -капролактама (2 вес. части) и подвергался закалке при температуре от -70 до 70°. Полученные результаты приведены в табл. 5.

Таблица 5

Закалка анида Г-669 при различных температурах

Температура «закалки», °C	-70	-20	-10	0	10	20	40	50	60	70
Внешний вид полиамида				Прозрачный				Мутноватый	Мутный	Мутный

Из данных этой таблицы видно, что охлаждение при температурах до 50° способствует образованию прозрачных продуктов из анида Г-669. При температурах закалки от 50 до 60° образуются мутноватые, но хорошо просвечивающие полимеры, а начиная с 60° получаются совершенно мутные образцы. Охлаждение закаливаемых образцов во всех опытах проводили в жидкостной бане. Если проводить охлаждение расплав-

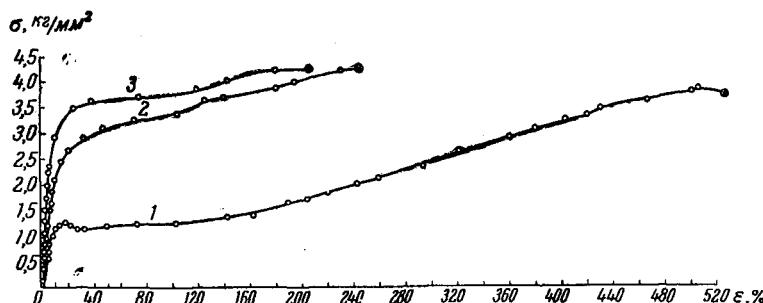


Рис. 2. Кривые растяжения образцов анида Г-669

1 — закаленный образец; 2 — частично отпущенный образец; 3 — полностью отпущенный образец

лених образцов тех же полиамидов на воздухе даже при температуре $\sim 20^\circ$, то образуются мутные продукты, что связано, очевидно, с менее благоприятными условиями для отвода тепла в этом случае. По мере изменения кристалличности исследованных образцов происходит изменение их удельного веса. Так, для анида Г-669 уд. вес при 20° у прозрачного образца, закаленного при -60° , оказался равным 1,090, а у кристаллического образца, полученного при медленном охлаждении расплава, уд. вес. был равен 1,114. Температура размягчения анида Г-669, определенная на приборе конструкции ИФП при нагрузке $0,5 \text{ кг}/\text{мм}^2$, оказалась равной 143° .

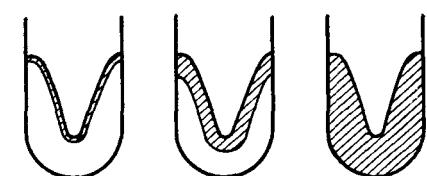
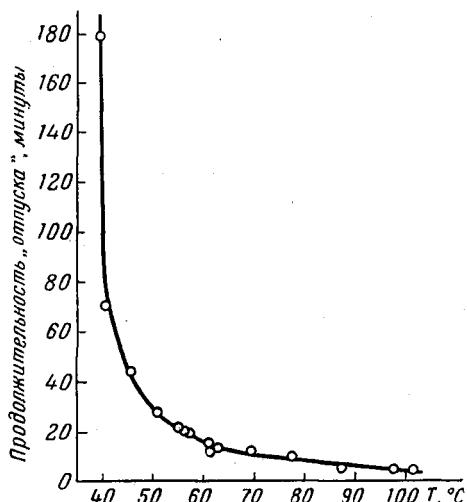


Рис. 3. Распространение областей помутнения в образцах с течением времени (заштрихованы мутные области)

модуль упругости и предел вынужденной эластичности. Полученные данные приведены на рис. 2. Как видно из рисунка, при повышении кристалличности происходит возрастание предела вынужденной эластичности. Одновременно возрастает также модуль упругости и резко падает величина разрывных удлинений. Так, для образцов 1-го, 2-го и 3-го, у которых кристалличность увеличивается при переходе от 1-го к 3-му (см. рис. 2), величина предела вынужденной эластичности равна соответственно $1,26$; 3 и $3,6 \text{ кг}/\text{мм}^2$, модуль упругости равен 22 , 44 и $60 \text{ кг}/\text{мм}^2$, а разрывные удлинения — 526 , 246 и 206% . Прочности на разрыв равны $3,80$; $4,25$; $4,25 \text{ кг}/\text{мм}^2$ (при пересчете на истинное сечение прочность при разрыве соответственно равна $19,65$; $10,5$ и $8,33 \text{ кг}/\text{мм}^2$). Таким образом, механические характеристики совершенно определенно связаны со степенью кристалличности.

Рис. 4. Зависимость времени «отпуска» от температуры для закаленных образцов анида Г-669



Закаленные образцы вначале получаются совершенно прозрачными. По истечении некоторого времени при хранении в условиях комнатной температуры (2—3 месяца) происходит их помутнение, которое, однако, становится заметным только при боковом освещении в виде легкой опалесценции. Наличие влаги на поверхности полиамида приводит к ускорению этого процесса, и скорость распространения зоны помутнения увеличивается.

Очевидно, основной причиной помутнения является влага, попадающая из воздуха, так как образцы закаленного полиамида, покрытые слоем парафина или полиэтилена и изолированные, таким образом, от соприкосновения с влажным воздухом, сохраняются длительное время без изменения.

Далее мы выяснили влияние температуры на стабильность аморфных структур у полиамидов, полученных путем закалки. Для этого образцы

полиамида анид Г-669 закаляли при температуре 0° в виде блоков весом в 5 г, которые затем помещали в термостат для определения времени начала кристаллизации образца при различных температурах. Это время отсчитывали от начала помещения образца в термостат до начала быстрого помутнения полимера. Процесс кристаллизации и в этом случае начинался с поверхности. В тонком поверхностном слое начиналось помутнение, которое через некоторое время резко усиливалось и сразу вслед за этим быстро (около 1 мин.) распространялось по всему образцу (см. рис. 3). Между повторными определениями наблюдалась хорошая сходимость.

Полученные данные изображены графически на рис. 4.

При температуре 103° и выше кристаллизация наступает настолько быстро, что скорость ее уже трудно измерить. Для анида Г-669 мы определили температуру стеклования, которая оказалась равной 10°. Таким образом, видно, что вблизи этой температуры процесс кристаллизации протекает чрезвычайно медленно, в то время как выше температуры стеклования, по мере удаления от нее, скорость процесса кристаллизации резко увеличивается.

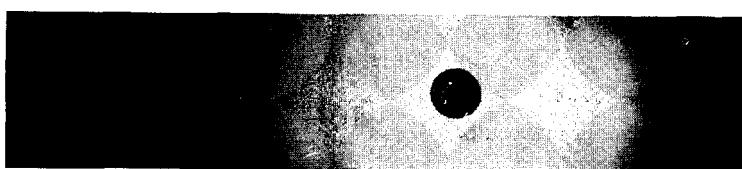


Рис. 5. Рентгенограмма закаленного образца анида Г-669

Закаленные образцы анида Г-669 были исследованы рентгенографическим путем и при этом оказались совершенно аморфными, как это видно на приведенной ниже рентгенограмме (рис. 5).

Обсуждение полученных результатов

Полученные данные показывают, что полиамиды тем легче могут быть переведены в аморфное состояние путем закалки, чем менее регулярным является их строение. Смешанные полиамиды, полученные путем совместной поликонденсации нескольких исходных веществ, представляют группу соединений, отличающихся значительно менее регулярной структурой, чем однородные полиамиды, получаемые из одного какого-нибудь исходного вещества, и, соответственно, должны быть менее склонны к кристаллизации. Действительно, оказалось, что смешанные полиамиды, получаемые из двух исходных веществ, легче переходят в аморфное состояние, чем однородные полиамиды. Еще легче переходят в аморфное состояние смешанные полиамиды, полученные из трех исходных веществ, точно так же, как и полиамиды из четырех исходных компонентов. Таким образом, увеличение числа исходных веществ, применяемых для синтеза полиамида, приводит к получению продуктов, все более склонных к образованию аморфных структур. При этом в каждой системе смешанных полиамидов наиболее легко образуют аморфные структуры полиамиды, состав которых приближается к средним соотношениям исходных веществ. Оказывает влияние также и строение исходных веществ, так как дикарбоновые кислоты и аминокислоты с нечетным числом метиленовых групп при равном их содержании дают продукты, более склонные к переходу в аморфное состояние, чем продукты, полученные из компонентов с четным числом метиленовых групп в молекуле. Особенностью смешанных полимеров, полученных в аморфном состоянии путем закалки, является то обстоятельство, что они сохраняются в таком виде лишь при

достаточно низких температурах, а именно при температурах, лежащих ниже точки стеклования, так как чем выше температура поднимается над этой границей, тем легче полученный полиамид кристаллизуется и переходит в упорядоченное состояние. Следовательно, закалка устойчива длительное время лишь в определенных условиях. Однако, как мы убедились, например, на полиамидах, полученных из изофтальевой кислоты и алифатических диаминов, имеются соединения, практически не способные к кристаллизации и всегда существующие в аморфном состоянии.

В заключение выражаем признательность А. И. Китайгородскому за рентгеноструктурное исследование смешанных полиамидов.

Выводы

1. Исследована зависимость между строением смешанных полиамидов и их способностью образовывать аморфные структуры путем закалки.
2. Найдено, что склонность к образованию аморфных структур путем закалки у полиамидов увеличивается с уменьшением регулярности строения макромолекул.
3. Показано, что стабильность аморфных полиамидов, полученных путем закалки, уменьшается с повышением температуры.
4. Показано, что присутствие влаги облегчает процесс кристаллизации закаленных полиамидов.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23 XI 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. C. S. Fuller, W. O. Baker, N. R. Pare, J. Am. Chem. Soc., **62**, 3275, 1940; W. O. Baker, C. S. Fuller, Ind. Eng. Chem., **38**, 272, 1946.
2. Н. В. Михайлов, В. О. Клесман, Докл. АН СССР, **91**, 99, 1953.
3. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 163.

ON HETEROCHAIN POLYAMIDES. XIV. AMORPHOUS STRUCTURES OF POLYAMIDES

T. M. Frunze, V. V. Korshak, V. A. Makarkin

[Summary]

The relation between the structure of mixed linear polyamides and their capacity for forming amorphous structures on quick cooling «quenching» of a polymer melt at temperatures ranging from -70 to 70° has been investigated. The tendency to form amorphous structures by means of «quenching» has been found to increase in the mixed polymers with decrease in regularity of structure of the macromolecules. The amorphous structures of the polyamides obtained in this manner are stable only at low temperatures; elevating the temperature leads to gradual crystallization. The presence of water facilitates the crystallization process of the «quenched» polyamides. With increase in the degree of crystallinity the ultimate forced elasticity increases and ultimate elongation decreases.