

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИАМИДОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ
НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ**

***Н. В. Михайлов, В. О. Горбачева, В. П. Ковалева,
О. А. Клюева***

Вопрос о структуре и свойствах полимеров, полученных методом межфазной поликонденсации, еще достаточно не освещен в научной литературе. Можно предполагать, что некоторые важные свойства этих полимеров, и в частности химические, не должны иметь существенных отличий от соответствующих свойств полимеров, полученных ранее известными методами. Однако такие физические и физико-химические свойства, как фазовое состояние, гибкость цепей и морфологическая структура, могут иметь значительные отличия вследствие различных кинетических условий образования полимера, возникающих при поликонденсации в расплаве или растворе и в гетерогенной среде на границе раздела фаз.

В статье сообщаются сравнительные данные по исследованию структуры и свойств полииамидов, полученных методом гетерогенной поликонденсации и в расплаве, изученных нами ранее [1].

Объектами исследования были: полигексаметиленадипамид (полиамид-66), полигексаметиленсебацамид (полиамид-610), а также полииамиды на основе пiperазина с себацил- и терефталилхлоридом. Ряд этих образцов был получен в виде порошков и нитей С. С. Николаевой в совместной работе с одним из нас, а также Т. И. Шейн.

При исследовании указанных полииамидов применяли методы рентгенографического, электронно-микроскопического и спектрального анализов. Образцы готовили в виде порошков, пленок и нитей. Для электронно-микроскопических исследований пленки готовили из разбавленных растворов полимеров в крезоле на поверхности горячей воды методом испарения растворителя. Для увеличения контрастности электронно-микроскопической картины и повышения устойчивости пленки к пучку электронов отдельные образцы оттеняли хромом.

Рентгенограммы полииамидов, полученных на границе раздела двух фаз, указывают на их большую кристалличность по сравнению с обычными полииамидами. Молекулярный вес исходного полииамида по вязкости, равной 0,37; 0,54; 0,66; 0,95; 1,23, не оказывает заметного влияния на кристалличность полимера. Это подтверждается микрофотограммами основных экваториальных интерференций рентгенограмм (рис. 1) и электронографическими данными, представленными в таблице в виде межплоскостных расстояний (в Å), рассчитанных по формуле $D = L\lambda/r$, что хорошо согласуется с литературными данными для полииамидов, полученных в расплаве:

Полиамид-66	4,40	3,73	2,36	2,20	1,97	—	1,73	1,62	1,31	1,24	1,19
Полиамид-610	4,43	3,67	2,36	2,19	1,97	1,86	1,72	—	—	—	1,19

На рис. 2 приведены электронно-микроскопические снимки полииамида-66 различной вязкости. Учитывая удовлетворительную воспроизведи-

мость наблюдаемой на снимках микроструктуры, можно отметить, что размеры образующихся фибрill мало зависят от молекулярного веса исходного полимера и равны 100–200 Å. Однако наиболее совершенные сферолиты наблюдаются у образцов полиамидов с большей вязкостью. Этот факт является весьма важным с точки зрения объяснения связи между комплексом физико-механических свойств полимера и его молекулярным весом. Что касается причин образования более упорядоченной фибрillлярной структуры, то в этом ничего неожиданного нет, если считать,

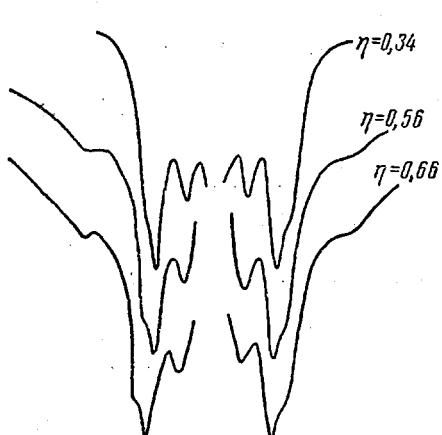


Рис. 1. Кривые фотометрирования экваториальных участков рентгенограмм полииамидов в зависимости от различной вязкости

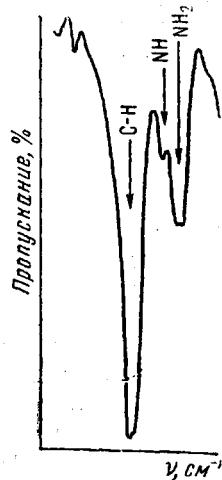


Рис. 4. Инфракрасный спектр пропускания полиперазинсебацината

что природа возникновения вторичной структуры обвязана кинетическим условиям образования. Для полимера с большим молекулярным весом кинетические условия образования таких вторичных ориентированных структур наиболее благоприятны ввиду сравнительно большой жесткости молекул полииамида.

Инфракрасные спектры поглощения полииамидов-66 и 610, полученных обоими методами, не отличаются друг от друга. При исследовании полииамида, полученного методом межфазной поликонденсации на основе пиперазина и себацилхлорида, установлено, что этот полимер хорошо кристаллизуется (рис. 3). Однако инфракрасные спектры полииамидов на основе пиперазина и себацилхлорида, пиперазина и терефталилхлорида, полученные методом межфазной поликонденсации, существенно отличаются от инфракрасных спектров обычных полииамидов отсутствием характерных для алифатических полииамидов водородных связей. Отсутствие водородных связей связано со стericическими затруднениями, возникающими вследствие наличия в молекулярной цепи полимера пиперазиновых и бензольных колец.

В приведенном на рис. 4 инфракрасном спектре полиперазинсебацината показано наличие свободных NH-групп (частота 3415) и свободных концевых NH₂-групп (частота 3486).

Представляло интерес выяснить влияние степени полидисперсности полииамидов, полученных методом межфазной поликонденсации, на их структуру. Были исследованы пять фракций полииамида-66 с вязкостью от 0,12 до 1,12 и восемь фракций полииамида-610 с вязкостью от 0,234 до 2,418. На рис. 5 приведены микрофотограммы экваториальных участков рентгенограмм фракций полииамида-610. Как видно из рисунка, по

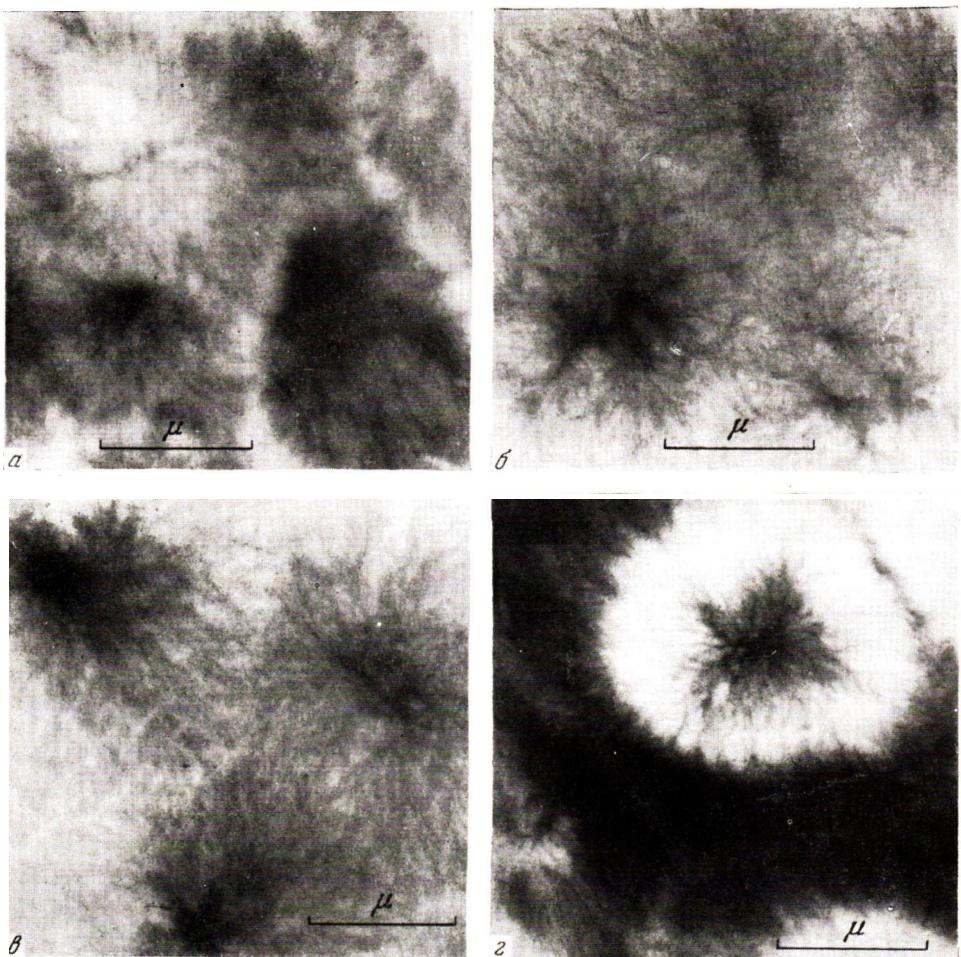


Рис. 2. Электронные микрофотографии полипамида-66 различной вязкости ($25\ 000\times$)
Удельная вязкость: а — 0,1; б — 0,36; в — 0,42; г — 0,95

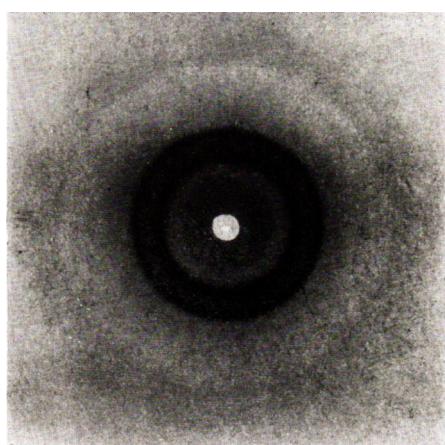


Рис. 3. Рентгенограмма полипиперазин-себацината

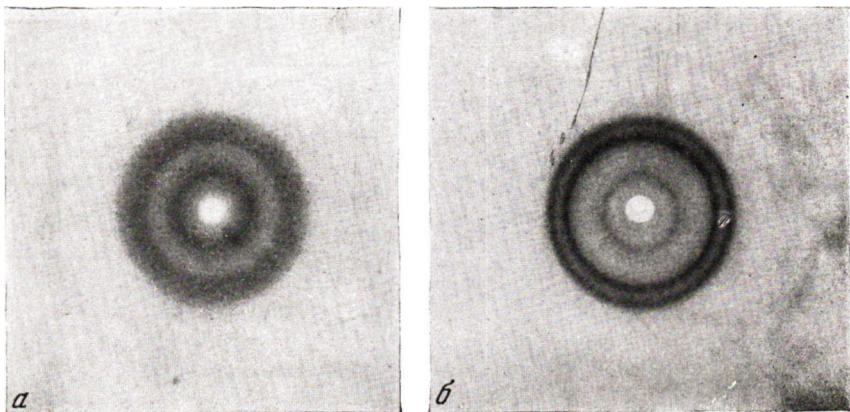


Рис. 6. Рентгенограммы фракции полиамида-610: *а* — непрогретого; *б* — прогретого при 160° ($\eta_{уд} = 0,195$)

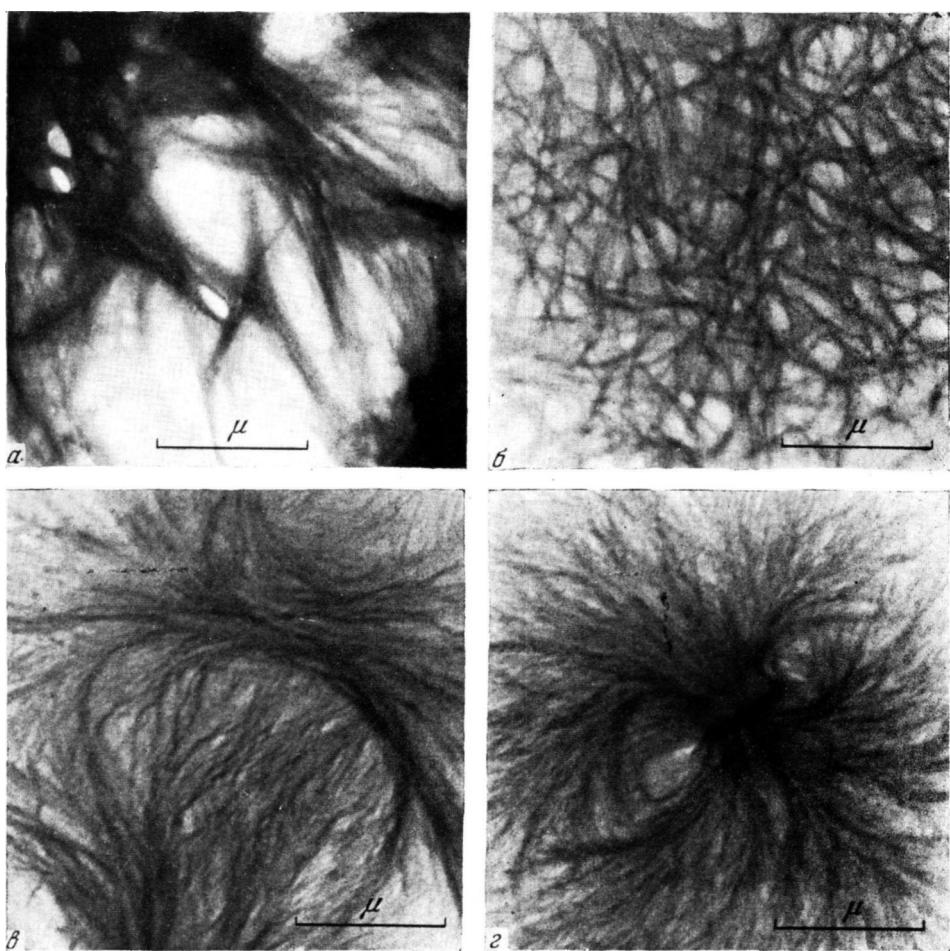


Рис. 7. Электронные микрофотографии фракций полиамида-66 различной вязкости ($25\,000\times$)

Удельная вязкость: *а* — 0,2; *б* — 0,33; *в*, *г* — 1,02

мере уменьшения молекулярного веса полимера возрастает размытость интерференций, что свидетельствует об уменьшении степени кристалличности с уменьшением молекулярного веса полимера. Подобный характер изменения рентгенограмм наблюдается для всех исследованных партий полиамидов, подвергшихся фракционированию.

Вместе с тем необходимо отметить, что для фракций обычных полиамидов наблюдается совершенно противоположная картина. Однако при изучении структуры фракций полиамидов, полученных межфазной поликонденсацией и подвергнутых прогреванию и переосаждению, было установлено, что это различие кажущееся (рис. 6) и может быть объяснено кинетикой структурообразования в полимерах при фракционировании по методу, описанному ранее [2].

Это также подтверждается электронографическими исследованиями фракций полиамидов, поскольку приготовление образцов для этого метода связано с переосаждением полимера.

Электронно-микроскопические снимки фракций полиамида с различной вязкостью показывают, что по мере увеличения молекулярного веса наблюдается появление споновидных образований (рис. 7). Электронно-микроскопическое исследование фракций полиамидов подтверждает отмеченные выше факты улучшения фибриллярной структуры полимера с повышением молекулярного веса и, кроме того, показывает, что снижение молекулярного веса ведет к вырождению фибриллярной формы полимера, и для полиамидов с молекулярным весом, соответствующим вязкости 0,2—0,3, уже характерна беспорядочная, хаотическая картина перепутанных пачек¹.

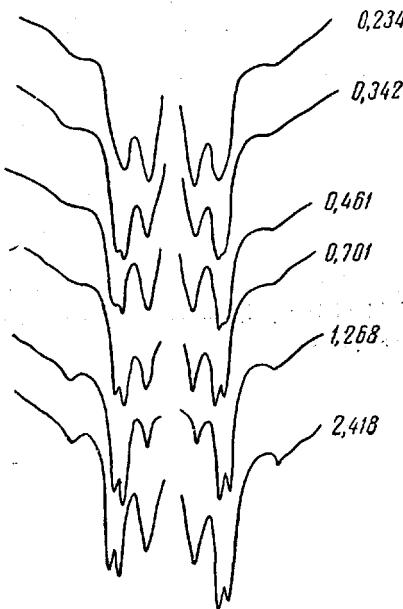


Рис. 5. Микрофотограммы экваториальных участков рентгенограмм фракций полиамида-610 в зависимости от различной вязкости

Выводы

1. Проведены предварительные исследования зависимости структуры и свойств полиамидов-66 и 610, полученных методом межфазной поликонденсации, от молекулярного веса и полидисперсности полимера.

2. Показано, что полиамиды, полученные методом межфазной поликонденсации, идентичны по структуре полиамидам, полученным из расплава, и отличаются лишь кинетикой структурообразования.

3. Показано, что с уменьшением молекулярного веса фракций полиамидов наблюдается вырождение фибриллярной структуры полимера, причем полимер теряет способность к волокнообразованию.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
8 V 1960

¹ В работе принимали участие техники-лаборанты К. Драгунова, В. Иванова.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Михайлов, В. О. Клесман, Коллоидн. ж., 16, 194, 1954.
2. Г. И. Кудрявцев, Н. Д. Каторжнов, А. В. Крутикова, Научно-исследовательские труды ВНИИВа. Гизлегпром, 1957, № 3, 65.

**INVESTIGATION OF THE STRUCTURE OF POLYAMIDES OBTAINED
BY THE INTERFACIAL POLYCONDENSATION METHOD**

N. V. Mikhailov, V. O. Gorbacheva, V. P. Kovaleva, O. A. Klyueva

S u m m a r y

A tentative study has been made of the structures and properties of the polyamides 66 and 610, prepared by the interfacial condensation method, with respect to their molecular weights and polydispersities. It has been shown that the polyamides obtained by interfacial polycondensation are of identical structure as those from the melt and differ only in the kinetics of structuration. It has been shown that with decrease in molecular weight of the polyamide fractions degeneration of the fibrillar structure of the polymer takes place.