

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том V

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1963

678.675

О СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ПОЛИАМИДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

С. С. Николаева, Э. З. Файнберг, Н. В. Михайлов

Одним из перспективных методов получения полимеров является метод поликонденсации на границе раздела фаз. Необходимо отметить две характерные особенности, присущие этому методу: быстрое протекание реакции и некоторые трудности, связанные с регулированием свойств полученного продукта. Последнее, как уже отмечалось нами, объясняется влиянием разнообразных факторов на кинетику реакции, роль которых и взаимосвязь между которыми еще далеко не выяснены [1—3]. По своей физической структуре полиамиды типа нейлон 6-6 и 6-10 (полигексаметиленадипинамид и полигексаметиленсебацинамид) довольно близки к соответствующим полимерам, полученным классическим методом из расплава [4].

В ранее опубликованной работе было показано, что фазовое состояние вышеуказанных полимеров, полученных разными путями, идентично, а кристалличность соответствующих волокон, полученных в процессе межфазной поликонденсации, несколько выше [5]. Казалось бы, что весь комплекс физико-механических свойств также должен быть близким.

Однако результаты предварительных исследований свойств полиамидных волокон типа нейлон 6-6 и 6-10, полученных в процессе межфазной поликонденсации, показали, что по своим физико-механическим свойствам они значительно уступают соответствующим полиамидным волокнам, полученным обычным способом.

Из литературных данных известно [6], что волокна типа нейлон 6-6, полученные в процессе межфазной поликонденсации, отличаются крайне низкими значениями плотности (0,3—0,35), которые невозможно объяснить с точки зрения наблюдаемых незначительных различий кристаллической структуры.

По нашему мнению, выяснение причин, обусловливающих низкие значения плотности, должно внести большую ясность при разработке метода формования волокон. В этой связи нами были проведены исследования особенностей надмолекулярной структуры указанных полиамидных волокон, которые, по-видимому, должны определять весь комплекс физико-механических свойств волокон.

Как ранее было показано одним из нас [7], для изучения особенностей надмолекулярной структуры и вопросов, связанных с плотностью упаковки молекулярных цепей, наиболее целесообразно применение методов измерения плотности в различных средах, результаты которого и являются предметом изложения данной статьи.

Методика исследования

Полиамиды типа нейлон 6-6 и 6-10 были получены по методу межфазной поликонденсации в виде пленок и волокон по ранее разработанному процессу [3].

Для синтеза полимеров в качестве исходных веществ использовались гексаметилендиамин и дихлорангидриды ацапиновой и себациновой кислоты.

Вытягивание волокон осуществлялось двумя методами: 1. На обогреваемой поверхности при температуре 175°. 2. В пластифициционной среде.

В качестве пластифицирующей жидкости использовались следующие растворы: а) насыщенный водный раствор гуанидина, б) глицерин чистый, в) вода, г) водный раствор муравьиной кислоты (5%).

При выборе пластифицирующих жидкостей мы также исходили из данных измерения набухания и плотности полимеров в соответствующих средах. Измерение плотности производилось по ранее описанной методике [7].

Приведенные в табл. 1 результаты ясно указывают на то, что процесс уплотнения структуры полимеров проходит во времени. Поскольку рентгеновские данные указывают на высокую кристалличность исходных полимеров, наблюдаемый процесс изменения структуры полимеров должен относиться к изменениям их вторичных структурных элементов.

Таблица 1

Зависимость плотности волокна типа нейлон 6-6 и 6-10 от времени пребывания его в воде

Время пребывания в воде, часы	Плотность	Время пребывания в воде, часы	Плотность
		192	0,6994
		216	0,7153
		264	0,7260
1	0,5337	792	0,9379
19	0,5934		
48	0,6494		
96	0,6661	Нейлон 6-10	
120	0,6810		
144	0,6810	1	1,0622
168	0,6991	24	1,0746
		330	1,0746

Таблица 2

Зависимость изменения плотности волокна типа нейлон 6-6 и 6-10 от времени его пребывания в водном растворе муравьиной кислоты

Время пребывания полимера в растворе муравьиной кислоты, часы	Плотность	Время пребывания полимера в растворе муравьиной кислоты, часы	Плотность
		Нейлон 6-6	Нейлон 6-10
		1	0,9495
		24	0,9823
		48	0,9964
		96	1,0200

Экспериментальные данные и их обсуждение

В табл. 1 приведены результаты измерения плотности волокон типа нейлон 6-6 и 6-10 в воде.

Из приведенных результатов измерений видно, что по мере приближения к равновесному значению плотности скорость ее изменения замедляется. Очевидно, чем выше активность пластифицирующей жидкости, тем более заметно должно быть изменение плотности, т. е. более быстрое достижение его равновесного значения.

Для проверки были проведены измерения плотности полимера типа нейлон 6-6 и 6-10 в водном растворе муравьиной кислоты. Результаты измерений приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 1, 2, постоянное значение плотности быстрее всего достигается в растворе муравьиной кислоты.

Из рассмотренного выше материала следует, что утверждения о низком значении плотности указанных полимеров не являются правильными, поскольку эти величины не относятся к равновесному состоянию структуры полимера.

Для подтверждения этого положения представляет интерес остановиться на одной из последних работ, посвященных исследованию плотности нейлона-6 в зависимости от времени пребывания его в воде [8]. В этой работе было показано, что во всех случаях плотность волокна остается неизменной и не зависит от времени воздействия не него воды, что и следовало ожидать, поскольку образец находится в равновесном состоянии. Следовательно, при рассмотрении значений плотности полиамидов, полученных методом межфазной поликонденсации, следует учитывать их кинетический характер, обусловленный неравновесным состоянием структуры.

Указанные рассуждения, по нашему мнению, должны представлять интерес при разработке технологии формования волокна и особенно той части, которая относится к его вытяжке. Вполне правдоподобно полагать, что неудовлетворительные физико-механические свойства волокон объясняются низкой плотностью упаковки их молекулярной структуры.

Таблица 3

Изменение плотности волокна типа нейлон 6-10 в зависимости от вида обработки

№ п.п.	Вид обработки волокна	Плотность
1	Исходное невытянутое волокно	1,0921
2	То же, через сутки	1,0921
3	То же, обработано в смеси метилового спирта—крезол в отношении 1 : 1	1,0369
4	То же, обработано в глицерине в течение 6 час. при 180°	0,9501
5	То же, через сутки	0,9985
6	То же, прогрето в течение 6 час. при 145° в вакууме	1,0617
7	Волокно вытянуто на нагретой поверхности при 175° в 2,6 раза	1,0462
8	То же, вытянуто в растворе муравьиной кислоты (5%) в 2 раза	1,0927

В табл. 3 приведены результаты измерения плотности волокон типа нейлон 6-10, подвергнутых различным обработкам: вытяжке, прогреву, набуханию в различных средах. Для сравнения взято значение плотности исходного невытянутого волокна. Помимо этого была определена плотность пленок полимера типа нейлон 6-6, полученных осаждением из раствора муравьиной кислоты, и плотность высущенного до постоянного веса волокна, предварительно находившегося в воде в течение трех месяцев.

При проведении этих измерений мы полагали, что метод вытяжки может быть эффективным только в том случае, когда плотность молекулярной упаковки полимера повышается. Это необходимо было выяснить, ибо известны случаи, когда вытяжка приводит к понижению молекулярной упаковки [9].

Из приведенных в табл. 3 данных следует, что любой тип обработки (объекты 3—5) приводит к понижению плотности волокна, хотя кристалличность по данным рентгенограмм не снижается. Из табл. 3 также следует, что вытяжка волокон на нагретой поверхности также приводит к понижению плотности по сравнению с исходным невытянутым волокном. Последующее прогревание этого волокна при температуре 145° в вакууме практически не изменяет низкое значение плотности, поэтому проведение вытяжки волокна в этих условиях неподесообразно. Более обнадеживающие результаты наблюдаются при осуществлении вытяжки в 5%-ном водном растворе муравьиной кислоты. По крайней мере, в данном случае не наблюдается понижения плотности, что было замечено во всех других случаях. Возможно, этим и объясняется тот факт, что обработка полиамида типа нейлон 6-10 такими пластификаторами как смесь метилового спирта с крезолом приводит к разрывлению молекулярной упаковки.

Следует учитывать особенности пластифицирующего действия как на характер распределения молекул пластификатора внутри пачек полимерных цепей, так и среди вторичных структурных элементов полимера [10]. Для целей пластификации волокна следует брать не очень активный пластификатор, чтобы не нарушать целостность пачек. В этом смысле

данная работа согласуется с результатами ранее опубликованной работы по подбору пластификаторов для осуществления вытяжки волокон [11].

Выведенный в этой работе критерий (нулевой эффект взаимодействия) по сути дела говорит о пониженной активности пластификатора. Очевидно, вытяжка волокна в растворе муравьиной кислоты (объект 8) также не отвечает решению задачи, но указывает направление, в котором следует проводить дальнейшую работу по подбору пластификаторов.

Остается ответить на ранее поставленный вопрос: чем объясняется падение плотности вышеупомянутых образцов нейлона 6-10 и 6-6 при условии сохранения кристалличности?

В случае полиамидов, полученных классическим методом формования, указанные явления отсутствуют. Следовательно, рассмотренное нами явление должно быть характерным только для полиамидов, полученных методом межфазной поликонденсации. Это специфическое свойство указанных полимеров, по-видимому, можно объяснить двумя причинами: 1) наличием макропустот в волокне. В этом случае вытяжка волокон при нагреве должна особенно затрудняться вследствие перенапряжения, возникающего на границе воздух — волокно, что должно приводить к разрыву волокна по частям; 2) условиями формования волокон, приводящими к неравновесной структуре полимера по частям. В этом случае повышение нагрева должно способствовать улучшению вытяжки.

Результаты проведения вытяжек в различных условиях показали, что повышение нагрева способствует вытягиванию. Однако вытяжка волокон на нагретой поверхности не приводит к ощутимой ориентации и удовлетворительным физико-механическим свойствам.

С целью проверки предположения о вредном влиянии макропустот на способность волокна к вытяжке нами был поставлен следующий эксперимент: нить нейлона 6-6 после выдерживания в воде в течение трех месяцев была подвергнута сушке на вакуумной установке и затем определена ее плотность в воде.

В случае наличия макропустот значение плотности должно быть таким же, как у исходного, однако, оказалось, что оно значительно выше и вместо исходного значения 0,5337 составляет 1,0970. Следовательно, причина низких физико-механических свойств полиамидных волокон, полученных методом межфазной поликонденсации, заключается в неравновесной структуре полимера.

В настоящее время пока нет еще достаточных данных для выяснения причин возникновения таких структур, однако, на основании приведенных выше данных можно высказать некоторые предположения по этому вопросу. Одной из возможных причин может являться очень высокая скорость протекания реакции, которая, как известно, соизмерима со скоростями ионных реакций [6]. В этом случае вполне возможно образование небольших по размеру первичных надмолекулярных кристаллических структурных элементов или пачек, по образование вторичных надмолекулярных структур, т. е. межпачечная упаковка в этом случае может быть затруднена вследствие возникновения больших напряжений на границе раздела между пачками.

Поскольку нитеобразование проходит также очень быстро, то при обычной температуре релаксация этих напряжений не может полностью произойти, что приводит к своеобразному «стеклованию» волокна при сохранении кристаллической структуры полимеров. Данный случай может служить примером того, что наряду с обычным стеклованием, связанным с понижением температуры, следует учитывать другую причину — высокие скорости образования полимера и нитеобразования, действие которых аналогично понижению температуры. Возможность образования таких «стеклообразных» состояний кристаллического полимера

зависит от особенностей протекания релаксационных процессов. Очевидно, для различных классов полимеров, полученных методом межфазной поликонденсации, эффект «стеклования» при вытяжке должен быть различным. Более того, даже в пределах одного класса полимеров наблюдается различие в проявлении этого эффекта. Из данных измерения плотности следует, что полиамид типа нейлон 6-6 находится в более «застеклованном» состоянии после вытяжки, чем полиамид типа нейлон 6-10.

Явление стеклования кристаллических полимеров не является новым. Ранее одним из нас [12] был получен при вытяжке застеклованный кристаллический полимер нейлон 6, изготовленный классическим способом.

Выводы

1. Изучен характер изменения плотности полиамидных волокон типа нейлон 6-6 и 6-10 в воде и водном растворе муравьиной кислоты в зависимости от времени пребывания их в соответствующих жидкостях. Показан кинетический характер значений плотности волокон, полученных в процессе межфазной поликонденсации.

2. Рассмотрено влияние различных обработок на плотность волокон указанных полимеров.

3. В работе установлено, что причиной низких значений плотности полиамидов типа нейлон 6-10 и особенно 6-6 является неравновесное состояние структуры полимеров, что обусловлено условиями их получения.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
14 XI 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Михайлов, В. И. Майборода, С. С. Николаева, Высокомолек. соед., **2**, 989, 1960.
2. Э. З. Файнберг, Н. В. Михайлов, Высокомолек. соед., **2**, 1039, 1960.
3. Н. В. Михайлов, В. И. Майборода, С. С. Николаева, Хим. волокна, **2**, 6, 1960.
4. P. Morgan, S. Kwolek, J. Polymer Sci., **40**, 137, 1959.
5. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, М. Козлер, Высокомолек. соед., **2**, 1031, 1960.
6. P. W. Morgan, S. P. E. Journal, **15**, 485, 1959.
7. М. Козлер, Э. З. Файнберг, Н. В. Михайлов, Высокомолек. соед., **2**, 444, 1960.
8. Акио, Koshimoto, Chem. High Polymers, **1**, 185, 552, 1960.
9. Ю. С. Липатов, В. А. Карагин, Г. Л. Слонимский, Ж. физ. химии, **30**, 1075, 1956.
10. П. В. Козлов, Р. М. Анисимова, А. Н. Перепелкин, Высокомолек. соед., **4**, 124, 1962.
11. Э. З. Файнберг, Н. В. Михайлов, Высокомолек. соед., **3**, 1234, 1961.
12. Н. В. Михайлов, М. В. Нечаева, В. О. Клесман, Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1952, 265.

STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF POLYAMIDES PREPARED BY THE INTERFACIAL POLYCONDENSATION METHOD

S. S. Nikolaeva, E. Z. Fainberg, N. V. Mikhailov

Summary

The character of the density changes of Nylon 6-6 and 6-10 fibers in water and in aqueous formic acid solution depending upon the time of their keeping in these liquids has been investigated. It has been shown that the density values of fibers prepared by the interfacial polycondensation method are of a kinetic nature. From a consideration of the effect of various treatments on the fiber density it has been shown that the reason for the low density values of 6-10 and especially 6-6 polyamides is the non-equilibrium state of the polymer structure, due to the conditions of their formation.