

УДК 678.(674+675):678.01:53

**СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИЭФИРА  
И ПОЛИАМИДОВ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР**

**T. A. Богаевская, T. B. Гатовская, B. A. Каргин**

Изучение сорбционных свойств кристаллических полимеров, проведенное ранее, показало, что структура сорбента в процессе высокотемпературной сорбции постоянно меняется, причем максимальной величины эти изменения достигают в области предплавления, что наблюдается на полиолефинах [1, 2] и гуттаперче [3]. Естественно, возник вопрос, представляет

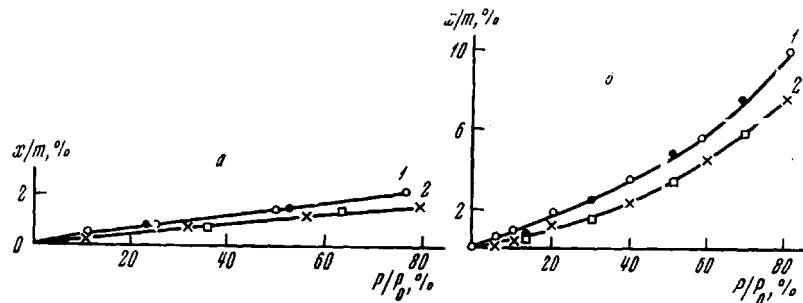


Рис. 2. Изотермы сорбции н-октана (а) и этилацетата (б) при 25° образцами ПЭС, содержащими мелкие (1) и крупные (2) сферолиты (точки ○ и × соответствуют сорбции, ● и □ — десорбции)

ли рассмотренное явление общую закономерность для всех кристаллических полимеров или является только частным случаем.

Настоящее сообщение посвящено изучению сорбционных свойств других классов кристаллических полимеров в широком интервале температур.

Объектами исследования служили: представитель полиэфиров — полиэтиленсебацинат (ПЭС) с температурой плавления 75–78° и характеристической вязкостью 0,78 (бензол, 25°) и полиамиды — поликапролактам с температурой плавления 225–230° и сополимер 5-4-8 с температурой плавления 170°. Этот сополимер был получен из соли гексаметилендиамина и адициновой кислоты (соль АГ), соли гексаметилендиамина и себациновой кислоты (соль СГ) и поликапролактама. На каждом из этих образцов была проведена сорбция нескольких низкомолекулярных веществ с помощью установок, описанных в [4, 5].

ПЭС был взят в виде порошка и в виде пленок толщиной 100 мк, различающихся величиной содержащихся в них структур более чем в 10 раз. Пленки готовили нагреванием порошка ПЭС в вакууме до температуры 130°, выдерживали при этой температуре 2 часа и затем охлаждали расплав до комнатной температуры с разной скоростью.

В одном случае расплав сразу переносили в стакан Дьюара с жидким азотом, при этом получали мелкосферолитную пленку, диаметр сферолитов которой < 10 мк. В другом — пленку охлаждали со скоростью 0,3 град/мин. Полученная таким образом пленка содержала сферолиты ~ 100 мк. ПЭС в указанных условиях кристаллизуется с образованием кольцевых сферолитов, состоящих из регулярно чередующихся темных и светлых концентрических колец. Микрофотографии полученных пленок представлены на рис. 1 (см. вклейку к стр. 15).

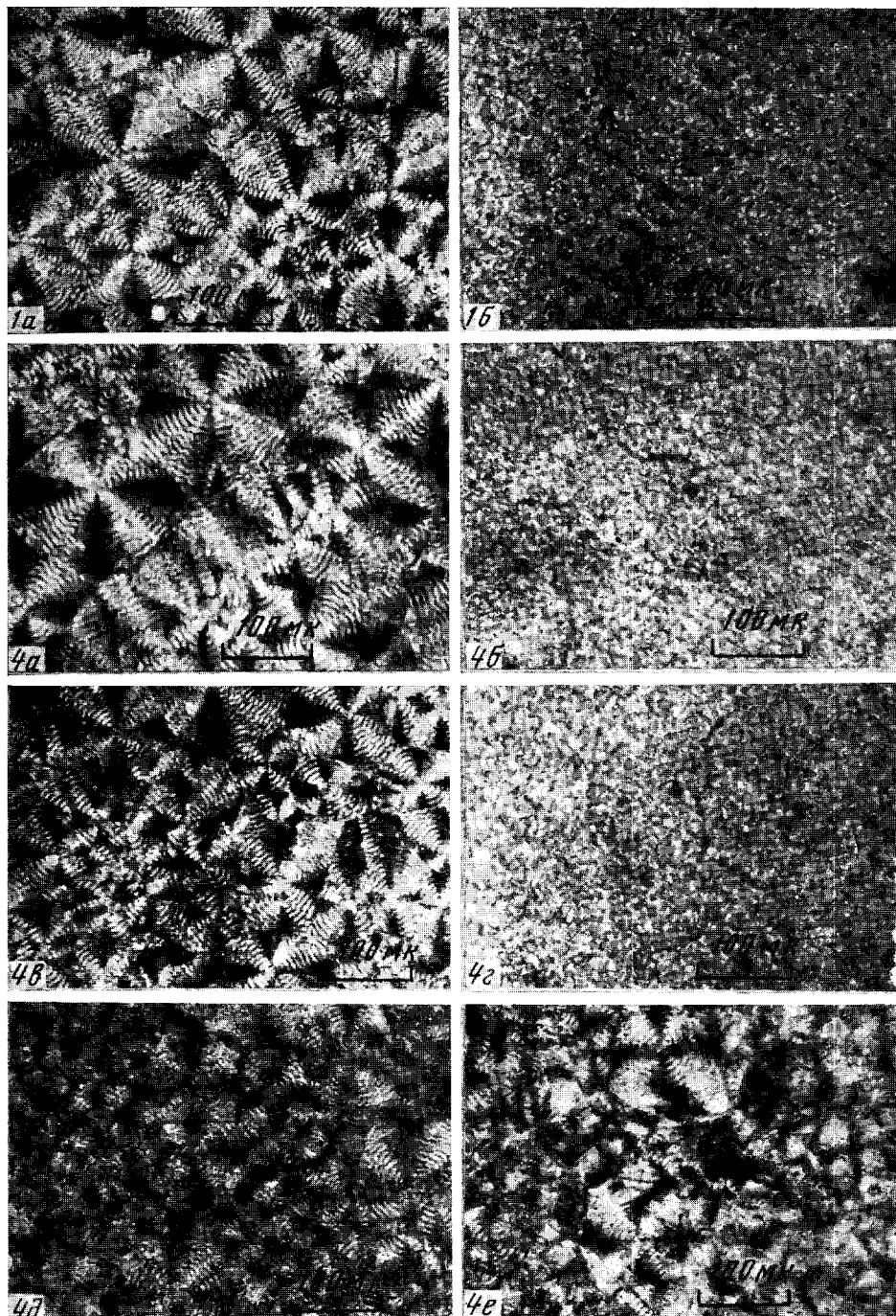


Рис. 1. Микрофотографии крупносферолитных (а) и мелкосферолитных (б) образцов ПЭС

Рис. 4. Микрофотографии крупносферолитных (а, в, г) и мелкосферолитных (б, е, е) пленок ПЭС до (а, б, г, е) и после (а, б, г, е) сорбции бутилбутерата при  $60^\circ$  (а, б) и  $70^\circ$  (г, е)

На пленках и на порошке ПЭС была проведена сорбция н.октана и этилacetата при 25° и бутилбутиратом в интервале температур 30—130°. На рис. 2 представлены результаты сорбции н.октана и этилацетата при 25° мелко- и крупносферолитными пленками ПЭС.

Из рисунка видно, что низкомолекулярные вещества, используемые в качестве сорбатов, значительно различаются по характеру взаимодействия с данным полимером. Изотермы сорбции н.октана представляют собой прямые линии, причем величина сорбции не превышает 2% при 80% относительной упругости пара сорбата, что свидетельствует о слабом взаимодействии между н.октаном и ПЭС, возможно, только о смачивании полимера этим сорбатом. Сорбция этилацетата ПЭС в тех же условиях описывается изотермами, имеющими гиперболический вид, а величина сорбции достигает 10%. Это свидетельствует о более сильном взаимодействии между ПЭС и этилацетатом, приводящем к увеличению гибкости и подвижности отдельных элементов структуры.

Что касается влияния размера надмолекулярных структур на сорбционные свойства, то в обоих случаях (сорбция н.октана и этилацетата) мелкосферолитный образец сорбирует больше низкомолекулярного компонента в первую очередь в силу большей суммарной протяженности границ раздела между сферолитами, где, как показано в работе [6], в основном и происходит сорбция низкомолекулярного компонента.

Высокотемпературную сорбцию проводили с помощью бутилбутиратом (бутилового эфира масляной кислоты) в интервале температур 30—130° (рис. 3).

Сорбционное поведение ПЭС в упомянутом интервале температур аналогично сорбционному поведению изученных ранее полимеров. Первые три изотермы (30, 50, 60°) имеют одинаковый вид, причем с повышением температуры величины сорбции постоянно растут. Это связано, по-видимому, с увеличением подвижности и гибкости простейших элементов структуры, с увеличением возможности реализовать все большее число конформаций.

Изотерма при 70° имеет вид, отличный от первых трех изотерм: при больших значениях относительного давления пара сорбата наблюдается резкий подъем кривой. Такой ход изотермы сорбции связан с интенсивной структурной перестройкой полимера, что подробно обсуждалось при рассмотрении сорбционных свойств гуттаперчи и полипропилена [2, 3].

Для того чтобы убедиться, что наблюдаемое явление связано со структурной перестройкой полимера, происходящей в образце под влиянием термообработки в присутствии низкомолекулярного вещества, к высокотемпературной сорбционной установке были пригнаны ампулы, содержащие подставку, на полочках которой находились исследуемые пленки [2]. Эти ампулы отпаивали при 60 и 70° до и после сорбции, а образцы из ампул просматривали в поляризационном микроскопе и фотографировали.

Микрофотографии мелко- и крупносферолитных пленок ПЭС после сорбции бутилбутиратом при 60° представлены на рис. 4 (см. вкл. к стр. 15).

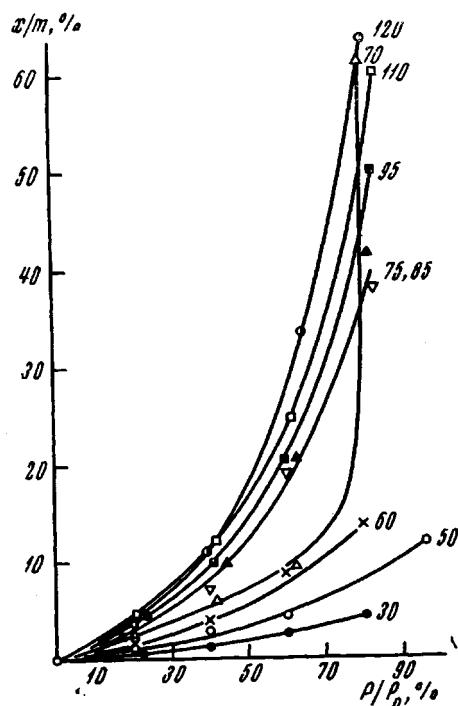


Рис. 3. Изотермы сорбции бутилбутиратом ПЭС при различных температурах (цифры у кривых)

Заметных изменений в структуре этих пленок по сравнению со структурой исходных пленок (рис. 1) не обнаружено. Структура пленок, прогретых при 70° в отсутствие сорбата, также существенно не изменилась (рис. 4, в, г). Однако в структуре пленок после проведения опыта сорбции при 70° обнаружены значительные изменения. Из рис. 4, д, е, где представлена структура пленок после сорбции бутилбутиратом при 70°, ясно видно, что мелкосферолитные структуры выросли в несколько раз и превратились в крупносферолитные.

Таким образом, при той температуре, при которой наблюдается «капиллярная конденсация» паров сорбата, в образце обнаружено значительное изменение структуры. Структурные превращения в образце, и в этом случае происходят, по-видимому, за счет плавления малоупорядоченного материала.

Все изотермы при температуре выше 70° снова приобретают монотонный характер. Изотерма, полученная при температуре плавления (75°), совпадает с изотермой при 85°. Это означает, что повышение температуры на 10° никак не отразилось на сорбционном поведении полимера. Однако дальнейшее повышение температуры на 10° приводит к росту величины сорбции: изотерма сорбции при 95° проходит выше предыдущей. Это означает, что при 95° появляются новые сорбирующие области, т. е. происходит распад надмолекулярных структур, сохранившихся при 85°. При 110 и 120° изотермы сорбции располагаются еще выше, что связано с дальнейшим разрушением надмолекулярных образований.

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что расплав кристаллического полимера не является гомогенной, молекулярно-дисперской системой, в нем сохраняются упорядоченные области. Об этом же свидетельствуют и данные, полученные другими методами [7—9].

**Полиамиды.** Как упоминалось выше, для сорбционных опытов был взят поликаапролактам и сополимер 5-4-8. В нашем распоряжении был поликаапролактам в виде вытянутого волокна, тщательно отмытого от замасливателя многократным взвешиванием в CCl<sub>4</sub>, в виде гранул, стабилизированных CH<sub>3</sub>COOH и в виде порошка, полученного из гранул переосаждением раствора в муравьиной кислоте бидистиллятом. В качестве сорбата были использованы н.гексадекан, углеводород, инертный по отношению к поликаапролактаму, и н.декиловый спирт, взаимодействующий в некоторой степени с поликаапролактамом вследствие наличия в молекуле спирта гидроксильной группы.

Сорбция н.гексадекана поликаапролактамом в интервале температур от 130 до 230° очень мала. Во всей изученной области температур она не превышает 1% для порошка и практически равна нулю для гранул и волокна (рис. 5). Отсюда можно сделать вывод, что данный полиамид представляет собой плотно упакованный полимер с малой дефектностью его надмолекулярных структур.

Сорбцию н.декилового спирта проводили на тех же образцах поликаапролактама в интервале температур от 130 до 225° (поднять температуру выше температуры плавления образца нельзя, так как температура кипения н.декилового спирта равна 232,9°). Из рис. 6 видно, что величина сорбции не превышает 8—9%, что свидетельствует о слабом взаимодействии между н.декиловым спиртом и поликаапролактамом. Постоянный рост сорбции с температурой наблюдается только до 180°, дальнейший подъем температуры до 200 и 210° приводит к уменьшению сорбции. Как уже указы-

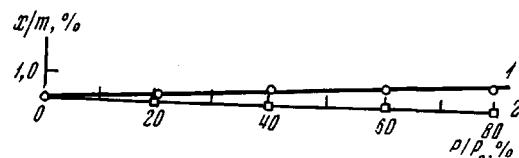


Рис. 5. Изотермы сорбции н.гексадекана поликаапролактамом, взятым в виде порошка (1), волокна и гранул (2) в интервале температур 130—230°

валось, сорбционной способностью обладает не весь образец в целом, а лишь его дефектные места, малоупорядоченные области, не вошедшие в кристаллическую решетку. Эти неупорядоченные области в сорбционном отношении можно рассматривать как аморфные полимеры, для которых сорбционные свойства определяются двумя конкурирующими факторами: гибкостью цепных молекул и плотностью их упаковки [10, 11]. С повышением температуры растет подвижность и гибкость цепей, что приводит, с одной стороны, к увеличению сорбции, с другой — к уплотнению материала, залечиванию дефектов кристаллических структур и, следовательно, к уменьшению сорбционной способности. По-видимому, при 200 и 210° превалирующую роль играет второй фактор, с чем и связана меньшая величина сорбции н.декцилового спирта поликарболактамом при этих температурах. Наиболее плотноупакованным полимер становится при 200°: изотерма 200° проходит ниже изотермы при 130°. Такое заличивание «дефектов» в структуре наблюдалось на монокристаллах низкомолекулярных веществ и на полимерах [5, 12].

В отличие от сорбционного поведения всех изученных ранее полимеров, у поликарболактама не наблюдалось резкого подъема кривых в области предплавления. Отсутствие так называемой капиллярной конденсации, по-видимому, связано с тем, что данный полiamид представляет собой систему однородных и малодефектных структурных образований (рис. 5).

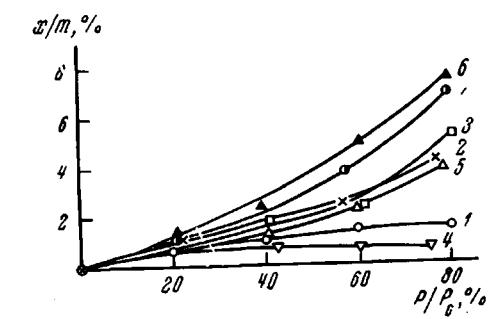


Рис. 6. Изотермы сорбции н.декцилового спирта порошком поликарболактама при 130 (1), 160 (2), 180 (3), 200 (4), 210 (5), 220 (6) и 225° (7)

Структурные превращения в этой области в том случае, когда в системе присутствует малоупорядоченный материал, плавящийся при более низких температурах. Поэтому в поликарболактаме в области предплавления не происходит таких существенных изменений в структуре полимера, которые сопровождаются возникновением пористости, приводящей к капиллярной конденсации паров сорбата.

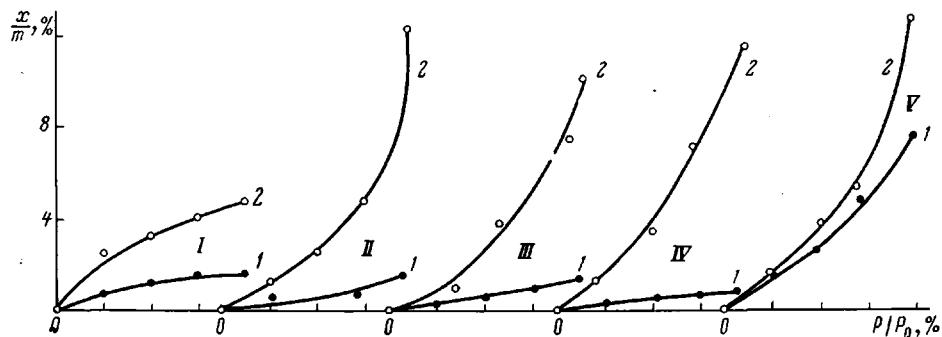


Рис. 7. Изотермы сорбции н.декцилового спирта поликарболактамом (1) и сополимером 5-4-8 (2) при 130 (I), 160 (II), 170 (III), 200 (IV) и 225° (V). Все изотермы сняты при значениях  $P / P_0 = 0—80\%$ .

Сорбцию н.декцилового спирта в диапазоне температур 130—225° проводили и на другом полiamиде — сополимере 5-4-8. Результаты этих опытов даны в сравнении с данными для поликарболактама при тех же температурах на рис. 7, из которого видно, что при всех температурах сополимер

сорбирует н.децилового спирта значительно больше, чем поликапролактам. Это свидетельствует о большей дефектности надмолекулярных структур сополимера, о более рыхлой упаковке его структурных элементов по сравнению с поликапролактамом. Менее совершенная кристаллическая структура сополимера связана с нерегулярностью строения его молекулярных цепей. Известно, что нарушители регулярности молекулярных цепей выполняют роль дефектов кристаллической решетки, оказывая соответствующее влияние на характер упаковки макромолекул [13].

Изотерма сорбции для сополимера (рис. 7) имеет ход, характерный для капиллярной конденсации паров сорбата, сопровождающей структурную перестройку полимера. Этот факт свидетельствует о том, что и полиамиды подчиняются общей закономерности поведения кристаллических полимеров в процессе высокотемпературной сорбции. Отсутствие вертикального участка на кривых сорбции в области предплавления для поликапролактама, по-видимому, объясняется большей однородностью его надмолекулярных структур, так как образование пористости, необходимой для капиллярной конденсации сорбата, связано с наличием неоднородных образований, плавящихся при разных температурах.

#### Выводы

1. Исследованы сорбционные свойства полиэтиленсебацината и полiamидов в широком диапазоне температур.

2. Показано, что в процессе высокотемпературной сорбции структура кристаллического сорбента постоянно меняется, достигая наибольших изменений в области предплавления. Эта закономерность является общей для всех кристаллических полимеров, обладающих неоднородностью структуры.

3. Методом высокотемпературной сорбции показано, что плавление кристаллических полимеров осуществляется в несколько стадий и что в расплавах полимеров при температурах, значительно превышающих температуру плавления, сохраняется определенный структурный порядок.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
23 I 1969

#### ЛИТЕРАТУРА

- Г. М. Павлюченко, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 7, 1190, 1964; Докл. АН СССР, 147, 150, 1962.
- Т. А. Богаевская, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин. Высокомолек. соед., А10, 1357, 1968.
- Т. А. Богаевская, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., Б10, 376, 1968.
- А. Тагер, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 10, 455, 1948.
- Т. В. Гатовская, Г. М. Павлюченко, В. А. Берестнев, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 5, 960, 1963.
- Т. А. Богаевская, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., Б10, 665, 1968.
- Г. В. Виноградов, Ю. М. Белкин, J. Polymer Sci., A3, 917, 1965.
- Л. П. Василевская, Н. Ф. Бажеев, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., 7, 2178, 1965.
- Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А9, 449, 1967.
- Т. В. Гатовская, В. А. Каргин, А. А. Тагер, Ж. физ. химии, 29, 883, 1955.
- В. А. Каргин, Т. В. Гатовская, Ж. физ. химии, 30, 1852, 1956.
- Ван Бюрен, Дефекты в кристаллах, Изд-во иностр. лит., 1960.
- B. Wunderlich, D. Poland, J. Polymer Sci., A1, 357, 1963.

#### SORPTION BEHAVIOR OF CRYSTALLINE POLYESTER AND POLYAMIDES IN WIDE TEMPERATURE RANGE

T. A. Bogaevskaia, T. V. Gatovskaya, V. A. Kargin

#### Summary

Sorption behavior of some polyesters and polyamides in wide temperature interval have been studied by means of several low molecular components of varies chemical nature. In course of high temperature sorption the structure of crystalline sorbent is permanently changed attaining the maximum changes in the region just below the melting point. This feature is general for all crystalline polymers.