

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ
ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАММОНИЙ АДИПИНАТА В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ
МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

***Е. Г. Хрипков, В. Н. Кия-Оглу, В. М. Харитонов,
Г. И. Кудрявцев***

В [1] установлено, что на термограмме нейлона-66 в процессе плавления может присутствовать более одной эндотермы. Ориентированное волокно из нейлона-66 в интервале плавления имеет два эндотермических пика, а на термограмме неориентированного волокна наблюдается один эндотермический пик [2].

Обнаружено два эндотермических пика на термограммах отожженных и пересажденных образцов нейлона-66 [3]; при этом установлено, что высокотемпературная форма нейлона-66 может, очевидно, превращаться в форму, обладающую меньшей температурой плавления, путем отжига или продолжительной кристаллизацией.

Белл и сотрудники [4] снимали термограммы свежесформованных и ориентированных на ходу волокон из нейлона-66. Для медленно охлажденных из расплава волокон было обнаружено два эндотермических пика. На термограммах неориентированных волокон после термообработки при 220° в течение 1 часа появлялся второй пик при более низкой температуре. С увеличением продолжительности отжига площадь первого пика уменьшается, и после 100 час. отжига при 220° на термограмме остается один пик. Температура плавления второго пика повышается в зависимости от продолжительности отжига. Морфологическая форма, ответственная за первый пик (первая форма), превращается в форму, соответствующую второму пику (вторая форма), и наоборот. Скорость перехода первой формы во вторую значительно выше скорости обратного перехода. Переход первой формы во вторую осуществляется в процессе длительного отжига или кристаллизации при температуре ниже температуры плавления второй формы. Следовательно, вторая форма термодинамически более предпочтительна, несмотря на то что ее температура плавления может быть меньше, чем у первой формы. Переход второй формы в первую происходит в процессе отжига при температуре, лежащей в интервале между температурами плавления обеих форм. Переход первой формы во вторую осуществляется за несколько минут, обратный переход требует нескольких часов. Следовательно, первая морфологическая форма является кинетически более предпочтительной.

В настоящей работе изложены результаты исследования морфологических превращений в процесс твердофазной поликонденсации гексаметилендиаммонийадипината (соль АГ) при температуре ниже температуры плавления мономера.

Экспериментальная часть

Образцы полигексаметиленадипамида (нейлон-66) с разным молекулярным весом готовили поликонденсацией соли АГ (СТУ-12 № 10-97-61 г.) в присутствии 1% вес. катализатора (H_3BO_3). Навеску соли АГ с размером частиц $\leq 0,25 \text{ м.м}$ смешивали с порошкообразной борной кислотой. Процесс поликонденсации проводили при температуре $185 \pm 0,5^\circ$ в ультратермостате. Продолжительность поликонденсации варьировали от 15 мин. до 8 час. Реакционную смесь экстрагировали кипящей дистиллированной водой в течение 16 час. Сuspензию отфильтровывали на стеклянном фильтре. Осадок 5–6 раз промывали холодной дистиллированной водой и сушили под вакуумом при 80° до постоянного веса. Высушенный полимер хранили в экскаторе над P_2O_5 .

Дифференциальный термический анализ проводили на дериватографе системы Паулик — Паулик — Ердеи в атмосфере азота. Кварцевый стакан плотно крепили при помощи гипса к основанию печи, гипсом закрывали отверстие к весам. Внутри стакана поддерживали избыточное давление азота 2–3 м.м вод. ст. Образец полимера загружали в тигель в количестве 150 мг. Нагревание образцов вели со скоростью 3 град/мин. Площади на термограммах рассчитывали по методу Берга [5] при помощи планиметра. Ошибка в определении между параллельными опытами не превышала 5–10%.

Результаты и их обсуждение

На термограммах образцов нейлона-66, полученного твердофазной поликонденсацией соли АГ в присутствии 1 вес. % H_3BO_3 при 185° , обнаружено два эндотермических пика в интервале плавления (рис. 1). Зависимость

температуру плавления от продолжительности поликонденсации представлена на рис. 2. Как видно, температура плавления первой морфологической формы остается постоянной, а температура плавления второй формы в процессе поликонденсации повышается. Изменение площадей обеих эндотерм в процессе реакции изображено на рис. 3, из которого видно, что

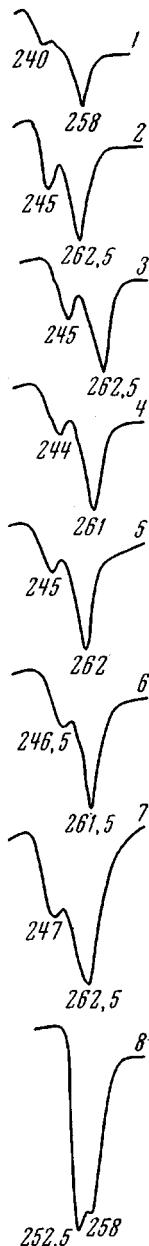


Рис. 1

Рис. 1. Эндотермы плавления экстрагированного нейлона-66 в процессе твердофазной поликонденсации при 185°

Продолжительность процесса, часы: 1 — 0,25; 2 — 1, 3 — 2; 4 — 3, 5 — 4, 6 — 6, 7 — 8 и 8 — 90

Рис. 2. Зависимость температуры плавления высокотемпературной (1) и низкотемпературной (2) морфологических форм нейлона-66 от продолжительности твердофазной поликонденсации при 185°

Рис. 3. Изменение площадей эндотерм плавления морфологических форм нейлона-66 от продолжительности поликонденсации:

1 — площадь высокотемпературного; 2 — низкотемпературного пика; 3 — сумма площадей обоих пиков

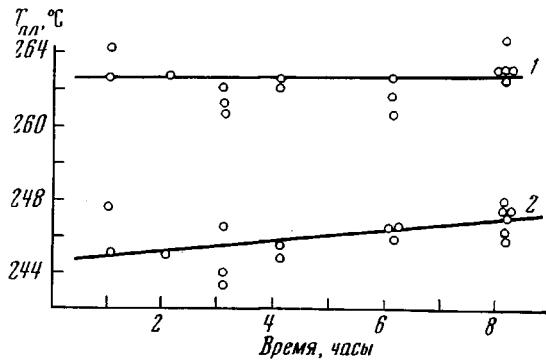


Рис. 2

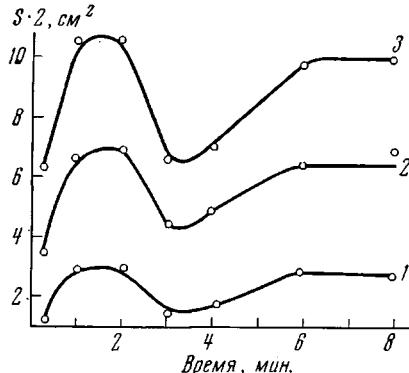


Рис. 3

отношение площадей обеих эндотерм в процессе реакции остается постоянным. Отжиг экстрагированного нейлона-66, полученного после 8 час. поликонденсации в твердой фазе, проводили при 220° в течение 3, 10, 20 и 70 час. (рис. 4). Как видно из рис. 4, низкотемпературная форма нейлона-66 в процессе отжига количественно увеличивается с одновременным увеличением температуры плавления. Количество высокотемпературной формы уменьшается, и после 70 час. отжига эта форма исчезает совсем. Тем-

пература плавления высокотемпературной формы в процессе отжига остается постоянной. Следовательно, в процессе отжига при 220° низкотемпературная форма является термодинамически более предпочтительной, а высокотемпературная морфологическая форма более предпочтительна кинетически. Так как в процессе реакции при 185° до определенного момента отношение площадей обеих эндотерм остается постоянным, можно считать, что обе морфологические формы найлона-66 находятся в термодинамическом равновесии. Однако после 90 час. поликонденсации при 185° на термограмме большую часть эндотерм плавления занимает низкотемпературный пик. Следовательно, термодинамическое равновесие между формами является кажущимся, так как оно непрерывно смещается, и это смещение может быть выявлено после проведения поликонденсации в течение длительных периодов времени. На основании зависимости площадей эндотерм плавления от продолжительности процесса поликонденсации (рис. 3) количественный рост площадей обеих эндотерм объясняется, вероятно, постепенным убыванием промежуточного соединения, образующегося на начальной стадии реакции. Доказательством существования промежуточного соединения служит, по нашему мнению, зависимость из-

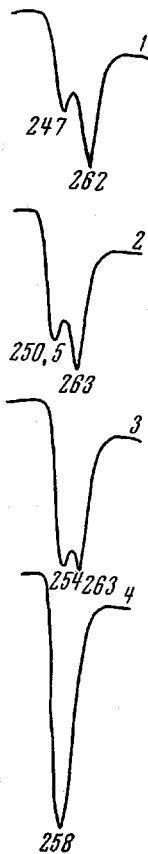


Рис. 4

Рис. 4. Термограммы найлона-66 в процессе отжига при 220° в течение 3 (1), 10 (2), 20 (3) и 70 час. (4)

Рис. 5. Зависимость плотности найлона-66 от продолжительности процесса поликонденсации соли АГ в твердой фазе в присутствии 1 вес.% H_3BO_3 при 185° : 1 — реакционная смесь; 2 — экстрагированный полимер

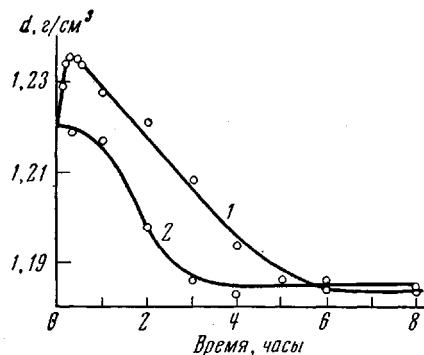


Рис. 5

менения плотности реакционной массы и экстрагированного найлона-66 от продолжительности процесса поликонденсации соли АГ при 185° (рис. 5). Кривая изменения плотности реакционной массы проходит через максимум, что объясняется рекристаллизацией соли АГ и образованием высокоупорядоченного промежуточного соединения. К таким соединениям относятся, по-видимому, димеры и более высшие олигомеры, способные образовывать надмолекулярные структуры, характерные для найлона-66 и об-

ладающие значительно большей степенью упорядоченности. Как видно из рис. 5, образование дополнительных количеств морфологических форм в процессе поликонденсации обусловлено наличием промежуточного соединения. Минимум на рис. 3 можно объяснить полным исчерпанием промежуточного соединения и, кроме того, некоторой аморфизацией образующегося продукта. Последующее увеличение площадей эндотерм связано с протеканием кристаллизационных процессов. Экстрагированный нейлон-66 показывает более резкое изменение плотности, обусловленное образованием больших полимерных структур, обладающих значительной дефектностью. На основании полученных данных процесс твердофазной катализитической поликонденсации соли АГ можно разделить на три стадии. Первая стадия процесса — рекристаллизация соли АГ и образование промежуточного соединения — продолжается 30—60 мин.; вторая стадия — образование сравнительно дефектных полимерных структур — продолжается 2,5—3 часа; третья стадия — упорядочение полимерных образований с одновременной кристаллизацией — продолжается 3—5 час. и выражается небольшим увеличением плотности нейлона-66.

Выводы

1. Исследован процесс твердофазной поликонденсации гексаметилендиаммонийадипината (соли АГ) в присутствии 1 вес. % H_3BO_3 при 185° методом дифференциального термического анализа.

2. Установлено, что в процессе поликонденсации образуются две морфологические формы нейлона-66, причем высокотемпературная форма при отжиге или в процессе продолжительной поликонденсации полностью переходит в низкотемпературную форму.

3. Выяснено, что процесс твердофазной поликонденсации соли АГ в присутствии 1 вес. % H_3BO_3 состоит из трех основных стадий.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического волокна
Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
27 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. R. C. Wilhoit, M. Dole, J. Phys. Chem., 57, 14, 1953.
2. F. J. Hubart, J. D. Platt, J. Appl. Polymer Sci., 11, 1449, 1967.
3. T. R. White, Nature, 175, 895, 1953.
4. J. P. Bell, P. E. Slade, J. H. Dumbleton, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1773, 1968.
5. Л. Г. Берг, Введение в термографию, Изд-во АН СССР, 1961, стр. 225.

УДК 541.64:547.458.82

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ РАСТВОРОВ ТРИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И НЕКОТОРЫХ ЕЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ

*К. Х. Разиков, Х. Т. Перемкулова, Н. И. Афаки,
У. А. Азизов, Х. У. Усманов*

Известно, что в полимерных растворах и расплавах существуют надмолекулярные образования, которые определяют возникновение сложных надмолекулярных структур в полимерных материалах. В зависимости от природы полимера эти структуры могут быть различными.

Исследование структуры растворов различных полимеров, в том числе и производных целлюлозы, существенно помогает выявлению некоторых закономерностей происхождения надмолекулярных структур волокон и