

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА ТЕМПЕРАТУРУ СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИ- ϵ -КАПРОАМИДА

*Ю. И. Митченко, Л. М. Архипова, Е. П. Краснов,
Д. В. Фильберт*

Известно, что полиамиды обладают относительно высокой гидрофильностью и в зависимости от влажности окружающей среды могут поглощать до 12% воды. Сорбированная вода выполняет роль пластификатора, существенно влияя на механические [1] и релаксационные [2] свойства полиамидов. Однако, несмотря на значительное количество работ, посвященных пластифицирующему действию воды, существующие в литературе [3, 4] данные о влиянии воды на температуру стеклования T_c поли- ϵ -капроамида противоречивы.

В данной работе методом ЯМР исследованы образцы поли- ϵ -капроамида, содержащие различное количество воды, и на основании результатов исследования определены T_c .

ЯМР является одним из прямых методов фиксации сегментальной подвижности, возникающей при переходе полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние, поэтому он и был выбран в качестве метода регистрации T_c . Запись первой производной линии поглощения ЯМР осуществляли с помощью спектрометра широких линий на частоте 28 МГц в интервале температур $-120 - 80^\circ$.

T_c определяли по методу, использованному в работе [5]. В качестве объектов исследования были выбраны частично кристаллические образцы поли- ϵ -капроамида, которые выдерживали в экскаторах с определенной влажностью до равновесного состояния. Количество поглощенной при этом воды контролировали весовым методом [6]. Затем образцы помещали в запаянные стеклянные ампулы с малым свободным объемом.

Качественный анализ спектров ЯМР различных образцов поли- ϵ -капроамида позволил выделить следующие температурные области. При $-120 - 90^\circ$ наблюдаются широкие однокомпонентные линии ЯМР, соответствующие полностью заторможенной сегментальной подвижности в цепях полимера. В интервале $-70 - 60^\circ$ в зависимости от влажности образца линия ЯМР является двухкомпонентной с интенсивной узкой компонентой. Выше 60° для всех образцов поли- ϵ -капроамида получена одна узкая высокоинтенсивная линия, соответствующая полностью размороженной сегментальной подвижности.

Следует особо отметить, что отсутствие достаточно интенсивной узкой линии от молекул воды в спектре ЯМР при температурах ниже T_c соответствующего образца полимера свидетельствует о том, что сорбированные молекулы воды жестко связаны с полимерной матрицей и их подвижность не превышает подвижности сегментов полимерных цепей.

Отсутствие достаточно широкой линии от протонов воды в спектре ЯМР для образцов поли- ϵ -капроамида с большой влажностью при температурах ниже 0° и выше T_c может служить подтверждением того факта, что капиллярное конденсирование воды в исследуемых образцах не происходит.

Полученная зависимость T_c поли- ϵ -капроамида от содержания в нем воды представлена на рис. 1. Необходимо отметить большой диапазон изменения T_c (120°), а также нелинейный характер полученной зависимости. Значение T_c для сухого образца составляет 56° , что хорошо согласуется с данными работы [3].

При содержании воды 3,3% $T_c = 20^\circ$, что согласуется с данными, полученными при измерении усилий, необходимых для вытяжки на 5% (переход в область высокоэластической деформации) образцов поли- ϵ -капроамида с различным содержанием воды при 20° (рис. 2).

Фиксируя изменения узкой компоненты линии спектра ЯМР, можно проследить процесс изменения характера молекулярного движения при расстекловывании полимера. Зависимости $K = dI_{yz} / I_w / dT \sim f(T)$ для образцов поли- ϵ -капроамида с различной влажностью представлены на рис. 3, а (I_{yz} и I_w — интенсивности узкой и широкой компоненты в спектрах ЯМР образцов соответственно). По своему смыслу $K \sim f(T)$ выражает температурную зависимость скорости изменения сегментальной подвижности. Плато на кривых появляется при достижении постоянной скорости из-

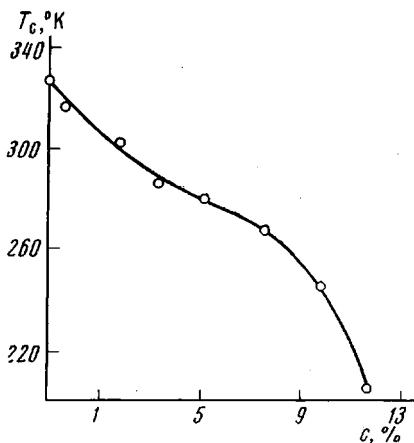


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость T_c поли- ϵ -капроамида от содержания воды c

Рис. 2. Зависимость усилий, необходимых для вытяжки поли- ϵ -капроамида на 5%, от содержания воды

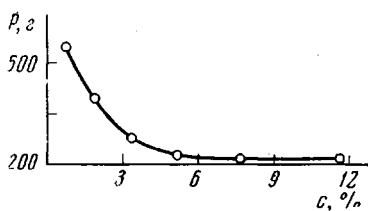


Рис. 2

менения, т. е. когда полимер находится в высокоэластическом состоянии, причем высота плато определяется шириной набора времен корреляции молекулярного движения в высокоэластическом состоянии. При этом, чем более свободно молекулярное движение в полимере, тем уже набор времен корреляции и тем больше величина K на плато.

Согласно кривым рис. 3, а, при переходе из стеклообразного состояния в высокоэластическое распределение времен корреляции, т. е. характер молекулярного движения не изменяется при изменении содержания воды в образцах до ~3,3%, при более высоком влагосодержании набор времен корреляции резко сужается, и поэтому скорость изменения сегментальной подвижности с изменением температуры возрастает. Эти изменения в распределении времен корреляции, а также сложная зависимость T_c от содержания воды, свидетельствуют о том, что поглощение воды поли- ϵ -капроамидом идет по двум механизмам, которые по-разному воздействуют на характер движения в полимере.

Подтверждением предположения о двух механизмах поглощения воды являются изотермы сорбции и десорбции водяных паров (рис. 3, б). Из рисунка видно, что на кривых сорбции — десорбции отсутствует явно выраженное плато, и эти кривые можно рассматривать как суперпозицию двух различных сорбционных кривых. Причем переход одной кривой в другую происходит в области 3–4% сорбированной воды.

Нелинейная зависимость T_c от влажности, а также изменение распределения времен корреляции молекулярного движения при переходе поли- ϵ -капроамида из стеклообразного состояния в высокоэластическое могут быть поняты на основе модели аморфно-флуктуационной сетки [7]. При этом предполагается, что макроскопическая сетка, состоящая из кристаллических образований, распределенных в аморфной матрице полимера, не влияет на аморфную флуктуационную сетку, узлами которой являются межмолекулярные водородные связи.

Основная часть сорбируемой воды связана с полярными амидными группами, поэтому изменения в межмолекулярных взаимодействиях между

водой и амидными группами приводят к изменению флюктуационной сетки и как следствие к изменению T_c увлажненного полимера.

Исходя из изложенного выше предположения, а также учитывая, что основная часть сорбируемой воды связывается только полярными амидными группами [8], можно сказать, что при небольшом влагосодержании (до 3,3%) молекулы воды взаимодействуют в основном со свободными амидными группами, не входящими в флюктуационную сетку. Поскольку при

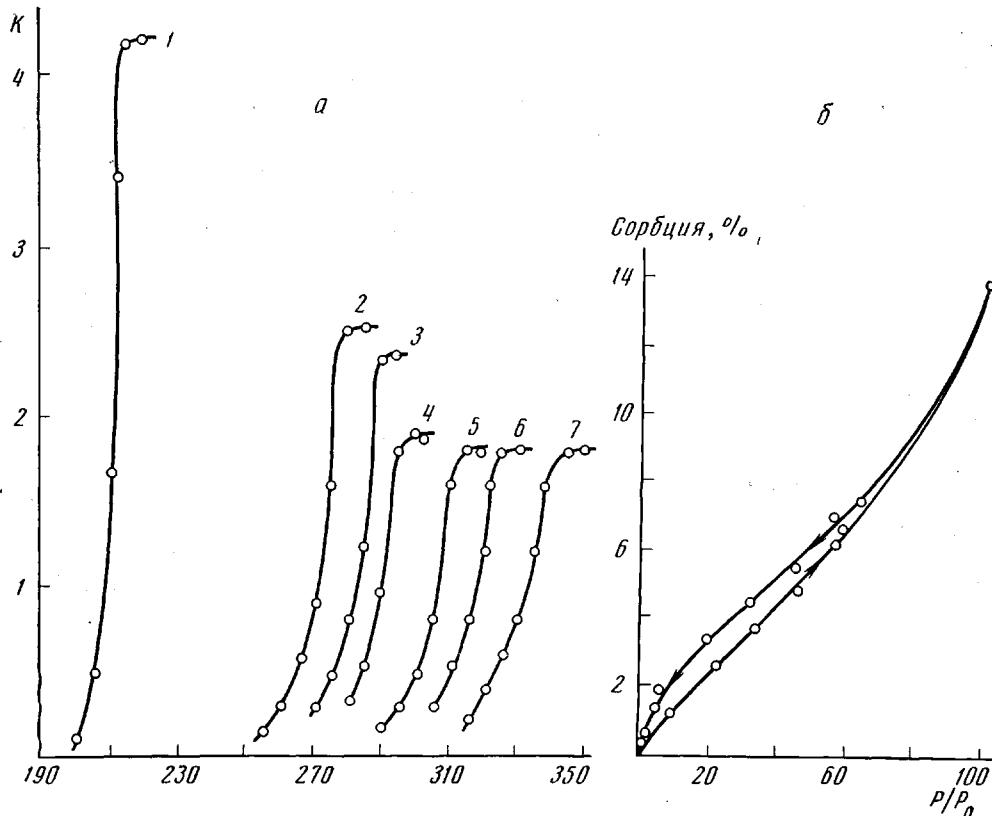


Рис. 3. Изменение величины K от температуры при содержании воды в поли- ϵ -капроамиде 11,6 (1), 7,6 (2), 5,1 (3), 3,3 (4), 1,8 (5), 0,7 (6) и 0% (7) (а) и изотермы сорбции — десорбции паров воды (б)

этом не происходит разрушения узлов флюктуационной сетки, не изменяется и распределение времен корреляции, характеризующее подвижность в полимере, как это следует из рис. 3, а.

При дальнейшей сорбции вода с большей вероятностью может взаимодействовать с амидными группами, участвующими в образовании межмолекулярных связей в полимере. Этот процесс приводит к ослаблению и разрушению межмолекулярных связей, что может быть описано как непосредственное разрушение флюктуационной сетки. Разрушение сетки приводит к сужению распределения времен корреляции молекулярного движения в полимере, т. е. к увеличению свободы в молекулярном движении полимерной системы (рис. 3, а) и более резкому снижению T_c (рис. 1).

Суперпозиция этих двух механизмов взаимодействия молекул воды с аморфной флюктуационной сеткой, существующей в поли- ϵ -капроамиде, и приводит к нелинейной зависимости T_c от содержания воды и большому диапазону изменений T_c .

ЛИТЕРАТУРА

1. W. B. Brown, G. A. Campbell, I. B. Howell, Polymer Preprints, **10**, 647, 1969.
2. N. G. McGrum, B. E. Redd, G. Williams, Anelogic and Dielectric effects in Polymer Solids, London, 1967, p. 478.
3. F. Stehling, L. Mandelkern, J. Polymer Sci., **B7**, 255, 1969.
4. F. Rybnikar, J. Polymer Sci., **28**, 633, 1958.
5. А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, В. И. Шепелев, Высокомолек. соед., **7**, 1894, 1965.
6. Справочник по аналитическому контролю в производстве искусственных и синтетических волокон. Издгпром, 1957, стр. 313.
7. Ю. Н. Попов, К. Е. Норбек, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., **6**, 47, 1964.
8. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, Коллоидн. ж., **16**, 120, 1954.

УДК 541.64:539.107

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И ВЯЗКОТЕКУЧИЕ СВОЙСТВА ПОЛИДИЭТИЛЕНАДИПИНАТОВ

*А. А. Мухутдинов, Ю. О. Аверко-Антонович,
В. С. Минкин, В. Н. Ястrebов, Ф. А. Гарифуллин,
В. Г. Лавров*

Синтез и применение сложных полизифиров на основе диэтиленгликоля и адииновой кислоты в литературе описаны достаточно подробно. Однако работы, посвященные исследованию подвижности макромолекул этих полизифиров, практически отсутствуют, в то время как полидиэтиленадипинаты (ПЭДА) широко применяются для получения полиуретанов, гибкость макромолекул которых главным образом зависит от свойств исходных компонентов.

В данной работе приводятся результаты исследований молекулярной подвижности методами ЯМР и термомеханических кривых, а также вязкотекучих свойств ПЭДА различных молекулярных весов в области скоростей сдвига, которые обычно наблюдаются в процессах синтеза и переработки полимеров.

Экспериментальная часть

ПЭДА с молекулярными весами 540, 980, 1460, 2500, 3280, 3680 и 3830 синтезировали в обычных условиях равновесной поликонденсации. Среднечисленный молекулярный вес полизифиров определяли по концентрации концевых HO- и HOOC-групп. Влажность полизифиров (по Фишеру) составляла 0,01 вес. %. Полученные ПЭДА исследовали методом ЯМР-спинового эха по изменению времен спин-решеточной (T_1) и спин-спиновой (T_2) релаксации, которые измеряли на ядерном релаксометре типа [1] по методу Хана при $90-180^\circ$ для T_2 и $180-90^\circ$ для T_1 . Частота передающей системы, определенная кварцевым генератором, составляла 17 500 кГц. Импульсное задающее устройство (таймер) обеспечивало регулировку длительности 90° -импульса в пределах 1—4 мсек, 180° -импульса — 3—8 мсек.

Температуры стеклования полизифиров определяли на термомеханографе, работающем в режиме постоянной нагрузки ($P = 2,4$ кГ/см 2) с автоматической записью [2]. Скорость охлаждения и нагревания составляла 2,5 град/мин.

Вязкотекучие свойства полизифиров исследовали на вискозиметре «Реотест RV» со сменными коаксиальными цилиндрами в интервале температур 25—150°.