

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

1975

№ 1

УДК 541.64:536.58

## ВЛИЯНИЕ ВЛАГОСОДЕРЖАНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРЫ ПЕРЕХОДОВ В ОРИЕНТИРОВАННОМ ПОЛИКАПРОАМИДЕ

*И. Ф. Кайминъ, А. П. Апинис, А. Я. Галвановский*

Исследование сорбции воды методом линейной дилатометрии показало, что удлинение ориентированных поликапроамидных пленок происходит в направлении вдоль ориентации пленок, что объясняется ориентацией внутримолекулярных водородных связей в аморфных участках полимера. При небольших содержаниях воды в поликапроамиде происходит наиболее интенсивное снижение температуры стеклования, что объясняется разрушением первичных внутримолекулярных водородных связей. Обнаружено, что в процессе сорбции коэффициент линейного теплового расширения идет через минимум, что объясняется увеличением кристалличности при небольших содержаниях воды и аморфизацией малоупорядоченных кристаллических образований при больших содержаниях воды.

Изучению сорбционных свойств неориентированных полiamидов посвящено большое число работ [1–13, 25]. Известно, что сорбция низкомолекулярных веществ происходит не по всему объему полимера, а в основном в аморфных областях [1–4]. В работе [14] высказано предположение о том, что сорбция воды протекает в три стадии: на первой стадии — за счет свободных групп  $-\text{CO}-\text{NH}$ , не связанных с соседними молекулами Н-связями; на второй стадии происходит разрыв водородных связей, образованных амидными группами (сначала внутримолекулярных и затем и межмолекулярных); на третьей стадии сорбция происходит в полимолекулярном слое.

Пуффер и Шебенда [15] предлагают следующий механизм сорбции воды в поликапроамиде (ПАК): три молекулы воды сорбируются на двух соседних амидных группах в доступных для сорбции областях. Первая молекула воды образует двойную Н-связь между двумя группами  $-\text{CO}(-\text{CO}\dots\text{H}\diagdown\text{O}\diagup\text{H}\dots\text{OC}-)$ , а остальные две молекулы воды обра-

зуют Н-связи между группами NH и CO.

Сорбированная вода оказывает значительное влияние на свойства полимера [16–20]. Так, в работе [21] показано существенное снижение температуры стеклования ПКА в результате увеличения содержания влаги в полимере, где сорбированная вода выполняет роль пластификатора.

Настоящая работа посвящена изучению влияния различного содержания влаги на температуры переходов в ориентированном ПКА.

В качестве объекта исследования использовали ориентированные пленки ПКА (ПК-4) с размерами  $40\times5\times0.05$  мм, из которых предварительно экстрагировали мономер. Перед проведением испытания образцы отжигали при  $180^\circ$  в течение 1 часа. Физико-механические свойства пленок исследовали в двух взаимно перпендикулярных направлениях методом линейной дилатометрии и термомеханики при постоянной нагрузке ( $\sigma=200$  Г/см<sup>2</sup>) на приборе, описанном в [22]. Для предотвращения окисли-

тельной деструкции полимера при повышенных температурах испытания проводили в атмосфере азота. Насыщение сухих образцов водяными парами проводили непосредственно на приборе в токе азота, пропущенного через серию склянок Тищенко с раствором веществ, поддерживающих определенную относительную влажность [23]. В ходе насыщения образцов определяли изменение длины в зависимости от направления ориентации пленки и от содержания воды в образце.

На рис. 1 видно, что изменение линейных размеров образца вдоль ориентации на порядок больше ( $\varepsilon = 3\%$ ), чем изменение  $\varepsilon$  в перпендикулярном направлении ( $\varepsilon = 0,2\%$ ).

Если в направлении ориентации при всех значениях содержания влаги наблюдается увеличение линейных размеров, то в перпендикулярном направлении до концентрации воды меньше 3% наблюдается сокращение, а при концентрациях выше 3% — увеличение линейных размеров.

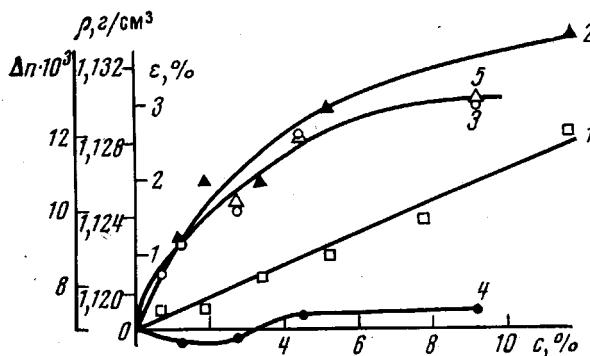


Рис. 1. Зависимость двойного лучепреломления  $\Delta n$  (1) [20], плотности  $\rho$  (2) [20], усадки вдоль направления ориентации  $\varepsilon_{||}$  (3) и линейных размеров пленки ПКА в направлениях вдоль (4) и перпендикулярно (5) ориентации от содержания влаги в образце

Из рис. 2 видно, что изменение  $\Delta l$  сухих образцов в перпендикулярном направлении значительно превосходит изменение  $\Delta l$  образцов вдоль направления ориентации.

Анализ кривых теплового расширения образцов в направлении, перпендикулярном ориентации, показывает, что вода не оказывает существенно влияния на характер кривых, и усадка при температурах выше  $30^\circ$  отсутствует. В то же время у образцов вдоль направления ориентации, содержащих воду, в температурном интервале  $20 - 100^\circ$  наблюдается сильная усадка.

Как показано в работах [21, 24], усадка в этом температурном интервале вызвана десорбией воды. Усадка, определенная по кривым 2–6 (рис. 2, а), практически совпадает с удлинением образцов в процессе сорбции (рис. 1, кривая 5).

На дилатометрических кривых сухих образцов выявлены температурные переходы при  $41$  и  $54^\circ$  для образцов вдоль и поперек направления ориентации соответственно. Сопоставление дилатометрических кривых с термомеханическими кривыми (рис. 3) показывает, что температурный переход в области  $41 \sim 54^\circ$  соответствует температуре стеклования  $T_c$ . Зависимость  $T_c$  от содержания воды в пленке, определенная по кривым рис. 2, представлена на рис. 4. Видно, что увеличение содержания воды в ориентированной поликапроамидной пленке, так же как в неориентированной [21], приводит к понижению  $T_c$ .

Изменение линейных размеров пленки ПКА в процессе увеличения водосодержания, по-видимому, связано с ориентационной докристаллизацией. Этому способствует релаксация внутренних напряжений при поглощении влаги. Процесс ориентационной докристаллизации сопровождается уменьшением поперечного сечения образца, вследствие чего наблюдается сокращение линейных размеров пленки в поперечном направлении в начале сорбции и увеличение их в продольном направлении.

Подтверждением протекания процессов ориентационной докристаллизации может служить увеличение плотности при одновременном возрастании

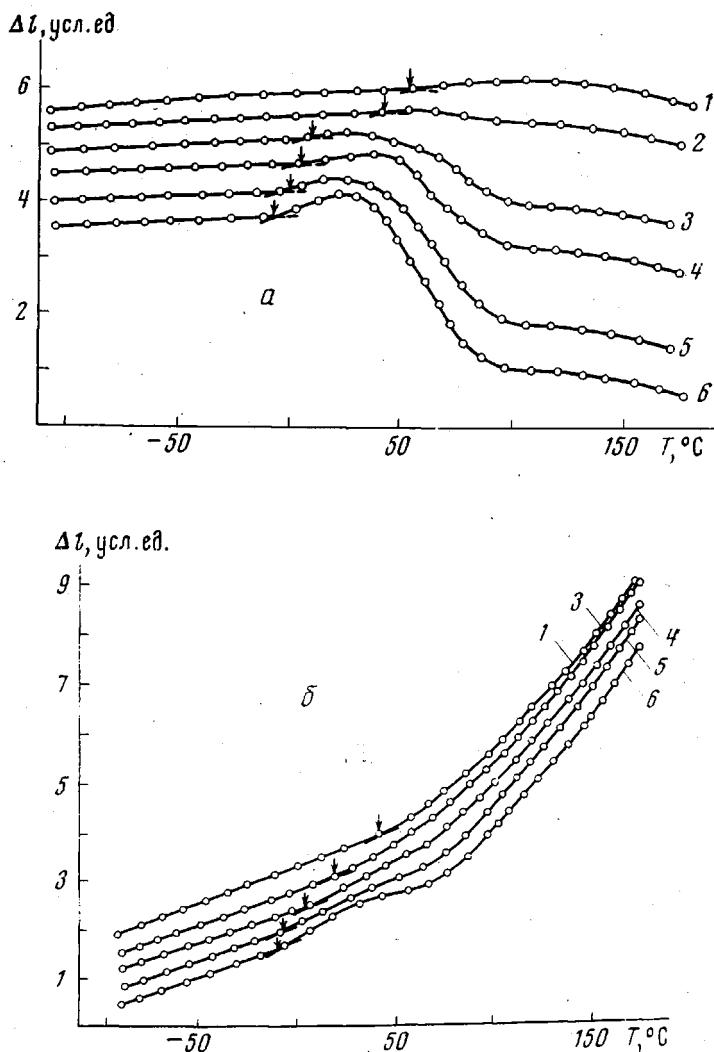


Рис. 2. Зависимость линейных размеров образца ориентированного ПКА вдоль (а) и перпендикулярно направлению ориентации (б) от температуры (стрелки – температура перехода). Здесь и на рис. 3 относительная влажность воздуха  $\phi=0$  (1), 10 (2), 42 (3), 58 (4), 80 (5) и 100% (6)

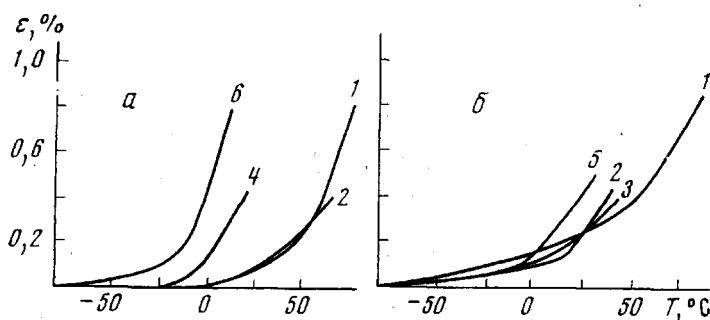


Рис. 3. Термомеханические кривые ориентированного ПКА вдоль (а) и перпендикулярно направлению ориентации (б)

ния коэффициента двойного лучепреломления с увеличением содержания влаги, обнаруженное в работе [20] и представленное на рис. 1 (кривые 1, 2).

При большом содержании влаги после разрушения внутримолекулярных связей сорбированные молекулы воды размещаются в массе полимера, что приводит к некоторому набуханию в направлении, перпендикулярном ориентации, и уменьшению роста линейных размеров в направлении

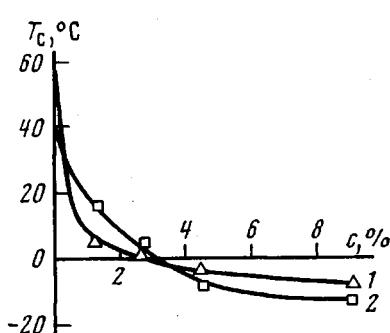


Рис. 4. Зависимость  $T_c$  ориентированного ПКА вдоль (1) и перпендикулярно направлению ориентации (2) от содержания влаги

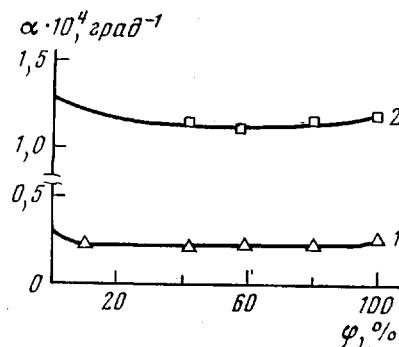


Рис. 5. Зависимость коэффициента линейного расширения образца ПКА вдоль (1) и перпендикулярно (2) направлению ориентации от φ

ориентации, а также к некоторой аморфизации менее упорядоченных кристаллических образований; влияние сорбированной воды на снижение  $T_c$  также уменьшается.

Из рис. 5 видно, что значения коэффициента линейного расширения  $\alpha$  до относительной влажности воздуха  $\phi=20\%$  с увеличением влажности воздуха уменьшаются, а затем стабилизируются. При  $\phi>80\%$  значения  $\alpha$  возрастают. Изменение  $\alpha$  при поглощении влаги можно объяснить изменением степени кристалличности, что показано в работах [26–28]. При небольшом содержании влаги кристалличность увеличивается [26, 27], а в дальнейшем — уменьшается [28].

В качестве модели для объяснения уменьшения  $\alpha$  при изменении влагосодержания для ориентированных кристаллических полимеров можно представить одноосно армированную систему, где матрица — аморфная часть, а наполнитель — ориентированные кристаллы. Для вычисления  $\alpha$  такой системы предлагается формула [29]

$$\alpha = \frac{\alpha_1 E_1 \Phi_1 + \alpha_2 E_2 \Phi_2}{E_1 \Phi_1 + E_2 \Phi_2}, \quad (1)$$

где  $\alpha_1, \alpha_2$  — коэффициенты линейного теплового расширения аморфной и кристаллической фазы соответственно;  $E_1, E_2$  — модули эластичности компонентов;  $\Phi_1, \Phi_2$  — объемные доли компонентов.

В результате сорбции воды происходит уменьшение энергии связей в аморфной части ПКА, что приводит к снижению ее модуля эластичности и, как следует из формулы (1), является причиной уменьшения коэффициента теплового линейного расширения всей системы. Увеличение коэффициента теплового линейного расширения у ориентированных пленок ПКА при большой влажности, по-видимому, связано с уменьшением упорядоченности в кристаллических областях, т. е. с частичной аморфизацией кристаллитов под воздействием молекул воды, что было обнаружено в работе [28].

Авторы выражают благодарность П. В. Козлову и В. А. Кабанову за поддержку этой работы и обсуждение результатов.

Институт химии древесины  
АН ЛатвССР

Поступила в редакцию  
13 VII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. З. Г. Серебрякова, Н. В. Михайлов, Высокомолек. соед., 1, 222, 1959.
2. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, Высокомолек. соед., 1, 201, 1959.
3. Н. В. Михайлов, Т. И. Швейн, В. О. Горбачева, В. Н. Топчибашева, Высокомолек. соед., 1, 185, 1959.
4. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, Высокомолек. соед., 1, 410, 1959.
5. Koji Kawasaki, Yoshiyasu Sekita, J. Polymer Sci., A2, 2437, 1964.
6. В. А. Берестнев, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин, Е. Я. Ячинская, Высокомолек. соед., 1, 337, 1959.
7. Б. В. Петухов, А. Б. Пакшвер, Ж. прикл. химии, 29, 1236, 1956.
8. В. А. Берестнев, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин, Е. Я. Ячинская, Высокомолек. соед., 1, 373, 1959.
9. В. А. Берестнев, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 2, 916, 1960.
10. Е. Ф. Некрач, З. А. Самченко, Коллоидн. ж., 27, 288, 1960.
11. З. А. Самченко, Укр. химич. ж., 33, 370, 1967.
12. Н. В. Михайлов, Д. Н. Шигорин, С. П. Макарьева, Докл. АН СССР, 87, 1009, 1952.
13. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, Коллоидн. ж., 16, 120, 1954.
14. Koji Kawasaki, Yoshiyasu Sekita, Kyōichi, J. Colloid. Sci., 17, 865, 1962.
15. R. Puffr, J. Sebenda, J. Polymer Sci., C16, 79, 1967.
16. Forster Michael I., Text. Res. J., 38, 474, 1968.
17. Н. Н. Павлов, В. С. Уголева, Химия и химич. технол., 13, 888, 1970.
18. Abu-Isa Ismat, J. Polymer Sci., 9, A-1, 199, 1971.
19. A. Buckley, P. A. Curnuk, M. E. Jones, I. Thomas, Brit. Polymer J., 4, 173, 1972.
20. Л. М. Архипова, Д. В. Фильберг, А. Б. Пакшвер, В. М. Харитонов, Химич. волокна, 1972, № 2, 6.
21. И. Ф. Кайминь, А. П. Апинис, Уч. зап. ЛатвГУ, 1970, стр. 117, 204.
22. И. Ф. Кайминь, Пласт. массы, 1966, № 9, 62.
23. А. П. Апинис, А. В. Буйва, И. Ф. Кайминь, Уч. зап. ЛатвГУ, 1972, стр. 57, 166.
24. Р. И. Фельдман, Коллоидн. ж., 21, 238, 1959.
25. Д. Н. Шигорин, Н. В. Михайлов, С. П. Макарьева, Докл. АН СССР, 94, 717, 1954.
26. Б. З. Волчек, Физика твердого тела, 1, 803, 1959.
27. Б. З. Волчек, В. Н. Никитин, Ж. техн. физики, 27, 1836, 1957.
28. G. A. Campbell, J. Polymer Sci., B7, 629, 1969.
29. К. С. Болотина, Механика полимеров, 1968, 568.