

УДК 541.64:536.7:532.77

ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ РАСТВОРОВ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Малкин А. Я., Куличихин С. Г., Маркович Р. З.

Изучены вязкостные свойства алифатических полiamидов (поликарбамида и полидодекапамида) в различных растворителях. Получены зависимости вязкости от концентрации для каждой изученной системы полiamид – растворитель. По характеру температурной зависимости вязкости растворов различных концентраций, а также интерферометрическим методом, определены точки фазовых переходов и построены диаграммы фазового состояния.

Растворы чрезвычайно широко распространены в современной технологии полимеров и служат частым объектом научных исследований, что определяется возможностью необычайно широкого варьирования свойств этих систем при различном сочетании пар полимер – растворитель. Важно также, что состав и свойства технологических растворов во многом определяют свойства образующихся из них полимерных покрытий, волокон и пленок [1]. В этом отношении определяющими для характеристики раствора полимера являются его реологические свойства и температурно-концентрационные границы фазовой устойчивости. Данные такого рода известны для многих систем, однако лишь в малой степени для растворов алифатических ПА, возможно по той причине, что традиционные методы переработки этих полимеров основываются на их формовании из расплава. Вместе с тем известны процессы, требующие растворения ПА, в частности, специфические требования предъявляет технология получения порошкообразных ПА через раствор. Поэтому целью настоящей работы явилось изучение вязкостных свойств и построение диаграмм фазового состояния ПА-6 и ПА-12 в ряде растворителей, использование которых представляет как принципиальный интерес, так и конкретное значение для технологических целей.

Для построения диаграмм фазового состояния использовали ПА-6 с относительной вязкостью 1%-ного раствора в 96%-ной серной кислоте, равной 2,14 дL/g. Это отвечает значению характеристической вязкости, определенной по «одноточечной» формуле [2], равной 0,87 дL/g и ММ, рассчитанной по формуле, приведенной в работе [3], $3,8 \cdot 10^4$. Характеристическая вязкость образца ПА-12 в *m*-крезоле равна 2,05 дL/g, что отвечает ММ, рассчитанной по формуле, приведенной в работе [4], $3 \cdot 10^4$. В качестве растворителей были выбраны собственные мономеры ПА-6 и ПА-12, т. е. капролактам и додекалактам, а также классические растворители, используемые для ПА – ДМСО и ДММА. Для определения положения точек фазовых переходов использовали методы вискозиметрии [5] и оптической интерферометрии [6]. Между результатами, получаемыми этими методами, существует удовлетворительная корреляция, так что погрешность определения температуры фазового перехода не превышала 3°. Поскольку интерферометрический метод определения точек фазовых переходов хорошо известен, остановимся несколько подробнее на вискозиметрическом методе. Так как использованные методы дают согласующиеся результаты, в дальнейшем не будем различать температуры переходов, полученные разными методами.

Вязкостные свойства полимерных систем чрезвычайно чувствительны к изменению их фазового состояния [7, 8]. Как правило, при приближении к температуре фазового расслоения наблюдается значительное нарастание вязкости η с последующим ее уменьшением при достижении критической температуры вследствие образования микрогетерогенной структуры [8]. Однако в ряде случаев на характер изменения η при фазовом расслоении может влиять конструкция рабочего узла виско-

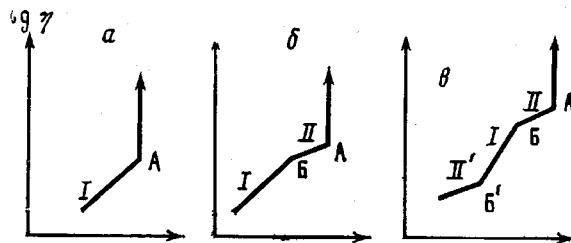


Рис. 1. Различные варианты зависимостей $\lg \eta_1/T$: а – кристаллизующийся раствор; б – раствор с аморфным расслоением; в – раствор с НКТС и ВКТС. Пояснения в тексте

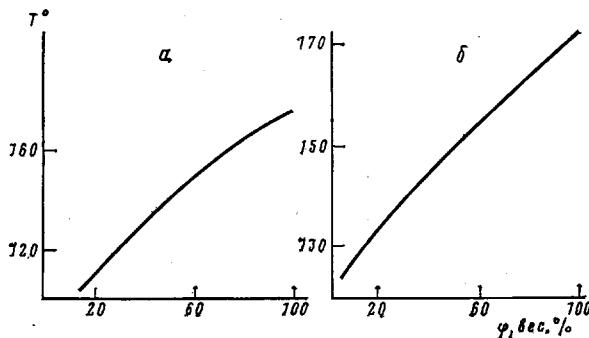


Рис. 2. Диаграммы фазового состояния систем ПА-12 – ДМАА (а) и ПА-12 – ДМСО (б)

зиметра. Это характерно для кристаллизации полимеров, когда в зависимости от конструкции рабочего узла ротационного вискозиметра (цилиндр – цилиндр или конус – плоскость) меняется характер нуклеации и положение образующихся зародышей. Так, в случае, когда кристаллизация протекает на поверхности внутреннего цилиндра, характерное уменьшение η при фазовом расслоении может не наблюдаться вследствие уменьшения зазора между рабочими поверхностями вискозиметра и соответствующего роста скорости деформации. В настоящей работе о фазовом состоянии системы судили по измерению температурной зависимости раствора той или иной концентрации в сканирующем режиме при одной скорости деформации. Влияние скорости деформации на фазовую устойчивость растворов полимеров является предметом отдельного исследования и для растворов алифатических ПА подробно рассмотрено в работе [9]. Положению точек перехода отвечает изменение характера температурной зависимости, полученной при медленном охлаждении раствора, поскольку в области перехода меняется механизм течения и энергия активации вязкого течения E . Немаловажным преимуществом этого метода является то, что в качестве параметра, по изменению которого судят о фазовом состоянии раствора, является вязкость, величина которой представляет самостоятельный интерес.

Принцип обработки данных вискозиметрических измерений показан на рис. 1, где представлены встречавшиеся примеры различных вариантов зависимостей $\lg \eta_1/T$, которые экспериментально наблюдали для исследованных систем. Здесь нецелесообразно давать исходные зависимости (их можно найти, например, в работе [9]), но важно остановиться на принципиальных особенностях возможной формы кривых. Так, ПА являются быстрокристаллизующимися полимерами, и рис. 1, а иллюстрирует резкий переход из расплава (или концентрированного раствора) в кристаллическое состояние, т. е. точка А – точка, принадлежащая ликвидусу. В области I (рис. 1, а) наблюдается течение однофазного раствора с величиной E , характерной для полимерных растворов. Для исследованных растворов эта величина в зависимости от концентрации составляет 25–40 кДж/моль. Кристаллизация концентрированного раствора приводит к неограниченному росту вязкости, чему отвечает вертикаль, начинающаяся в точке А. Концентрационная зависимость температуры кристаллизации по данным того типа, который представлен на рис. 1, а, и получаемая таким образом диаграмма фазового состояния имеют наиболее простой вид: имеются две области, разделенные кривой ликвидуса. По-

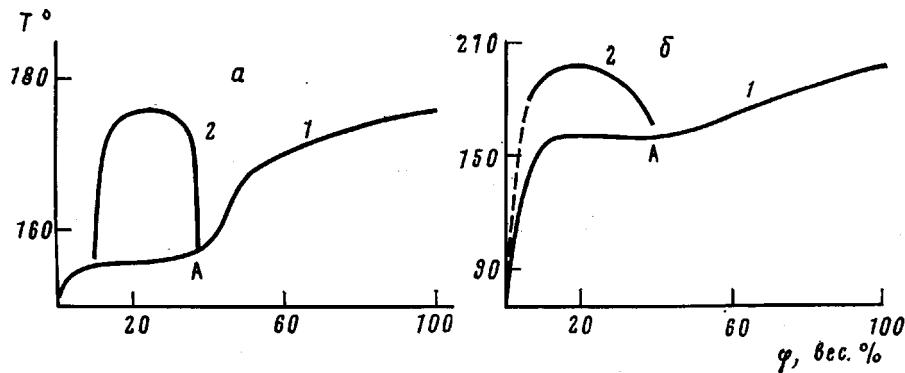


Рис. 3. Диаграммы фазового состояния систем ПА-12 – додекалактам (а) и ПА-6 – капролактам (б): 1 – ликвидус, 2 – бинодаль

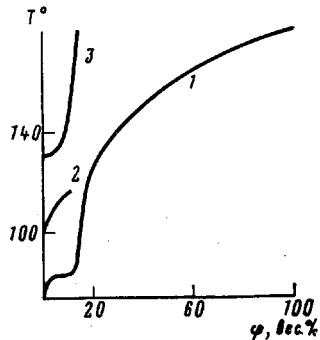


Рис. 4

Рис. 4. Диаграмма фазового состояния системы ПА-12 – капролактам: 1 – ликвидус, 2, 3 – бинодали, отвечающие ВКТС (2) и НКТС (3)

Рис. 5. Зависимость энергии активации вязкого течения систем полiamид – растворитель при различных условиях фазового расслоения. Обозначения те же, что и на рис. 1

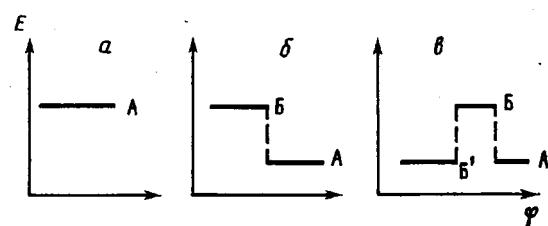


Рис. 5

добные диаграммы из числа исследованных растворов наблюдаются для систем ПА-12 – ДМСО и ПА-12 – DMAA (рис. 2).

Второй более сложный вариант зависимости $\eta(T)$ показан на рис. 1, б. В этом случае помимо точки кристаллизации А и области однофазного раствора I наблюдается перегиб зависимости в точке Б и область течения II, в которой E уменьшается до величины, практически равной E для чистого растворителя, в данном случае до величины порядка 8–13 кДж/моль. Можно предположить, что в точке Б происходит аморфное расслаивание раствора и в дальнейшем до точки кристаллизации течение такой системы определяется закономерностями течения дисперсной фазы, т. е. практически чистого растворителя. Можно полагать, что точка Б лежит на бинодали. Такое отнесение точки Б как точки, принадлежащей бинодали, подтверждается методом оптической интерферометрии. Поэтому переход к зависимостям, схематически изображенным на рис. 1, б, соответствует усложнению вида фазовой диаграммы, на которой помимо кривой ликвидуса появляется бинодаль. Подобные диаграммы фазового состояния получены из числа исследованных систем для растворов ПА-12 в додекалактаме и ПА-6 в капролактаме (рис. 3). Полагаем, что кривая 1 на рис. 3 представляет собой линию ликвидуса, а кривая 2 – бинодаль. Казалось бы, можно предположить альтернативное объяснение, которое состоит в том, что компоненты смеси образуют химическое соединение. Однако, по всей вероятности, такое объяснение неправомочно, как это следует из интерферометрических данных. Рассмотрим вопрос о плато на кривых 1 рис. 3. Поскольку, как мы считаем, кривая 2 – это кривая аморфного расслоения (как было описано в общем виде в работе [1]),

кристаллизация на ликвидусе (кривая 2) происходит для состава, отвечающего точке А вне зависимости от состава охлаждаемого раствора (в диапазоне составов под куполом бинодали). Поэтому на кривой ликвидуса возникает плато.

Наиболее сложный третий вариант зависимости $\eta(T)$ показан на рис. 1, в. В этом случае в процессе охлаждения полимерного раствора область течения типа II появляется дважды в различных температурных диапазонах и соответственно обнаруживаются два перехода — из области II в область I в точке Б и из области I в область II'; положение температуры этого перехода обозначено на схеме точкой Б'. Такой вариант фазовой диаграммы был получен для системы ПА-12 — капролактам и приведен на рис. 4. Можно полагать, что в данном случае раствор дважды проходит область аморфной несовместимости, т. е. такая система (рис. 4) характеризуется как ВКТС (кривая 2), так и НКТС (кривая 3). Кривая 1 отвечает, как и ранее, линии ликвидуса. Правая ветвь бинодали 2 не изображена на рис. 4 из-за экспериментальной трудности достоверного определения точек в узком концентрационно-температурном диапазоне. Существование НКТС в системе ПА-12 — капролактам, возможно, связано с разрушением специфических межмолекулярных взаимодействий между ПА-12 и капролактамом выше температуры 120°. Можно было бы предполагать, что НКТС существует и в системе ПА-6 — капролактам, однако для этой пары такая область должна лежать при более высоких температурах и на практике она не реализуется вследствие достижения температуры кипения капролактама. На наличие специфических взаимодействий в растворах ПА указывает и тот факт, что растворимость этих полимеров не может быть описана исходя из известной концепции, согласно которой критерием совместимости компонентов является близость значений параметра растворимости δ .

Самостоятельный интерес представляют концентрационные зависимости вязкости $\eta(\phi)$ и температурные зависимости вязкости, характеризуемые величиной E , для растворов разных концентраций. Фактически все необходимые для построения таких зависимостей данные были получены в настоящей работе, поскольку для построения диаграмм фазового состояния использовался вискозиметрический метод. Зависимости имеют характерный для растворов полимеров вид и могут быть описаны степенной формулой вида $\eta = K\phi^b$, где K и b — константы, характерные для каждой пары полимер — растворитель; ϕ — концентрация; η — вязкость.

Эта формула справедлива для диапазона достаточно высоких концентраций; что касается исследованных полимеров, — это происходит для ПА-6 при $\phi > 5$ вес. % и для ПА-12 при $\phi > 2,5$ вес. %. Численные значения коэффициентов K и b для изученных систем приведены в таблице. Различие температур (для значений K и b в таблице) связано с выбором температурной области, в которой исследуемые растворы являются однофазными системами.

Температурные зависимости вязкости исследованных растворов, характеризуемые концентрационными зависимостями энергии активации $E(\phi)$, представлены на рис. 5. Этот рисунок является аналогом рис. 1; действительно, здесь также видны точки скачкообразного изменения значений E , отвечающие перегибам на рис. 1. Соответственно положения скачков отвечают на рис. 5, а точке кристаллизации; на рис. 5, б, в — точкам бинодали.

Значения коэффициентов K и b в формуле (1)

Система	T°	$K, \text{мPa} \cdot \text{s}$	b
ПА-12 — додекалактам	200	0,31	2,1
ПА-12 — капролактам	140	$2,8 \cdot 10^{-2}$	3,2
ПА-12 — ДМСО	150	$3,1 \cdot 10^{-3}$	3,8
ПА-12 — ДМАА	150	$8,1 \cdot 10^{-4}$	4,5
ПА-6 — капролактам	200	$2,5 \cdot 10^{-5}$	6,0

Таким образом, совокупность полученных данных позволяет получить практически полную информацию о поведении растворов ПА-6 и ПА-12 в различных растворителях в широком температурно-концентрационном диапазоне.

Авторы выражают благодарность А. А. Тагер за полезное обсуждение работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Папков С. П.* Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия, 1978.
2. *Куличихин С. Г., Петрова М. Н., Бокарева Э. З., Малкин А. Я.* Молекулярные характеристики и реологические свойства полимеров. Обзорная информация. М.: НИИТЭХИМ, 1980.
3. *Кудрявцев Г. И., Носов М. П., Волохина А. В.* Полиамидные волокна. М.: Химия, 1976.
4. *Иванова С. Л., Куличихин С. Г., Алкаева О. Ф., Акимушкина Н. М., Вырский Ю. П., Малкин А. Я.* Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 12, с. 2813.
5. *Куличихин С. Г., Авдеев Н. Н., Чалых А. Е., Малкин А. Я.* Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 11, с. 842.
6. *Чалых А. Е.* Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 11, с. 2603.
7. *Фрисман Э. В., Сюй Мао.* Укр. физ. журн., 1962, т. 7, № 8, с. 1915.
8. *Тагер А. А., Древаль В. Е., Хабарова К. Г.* Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 9, с. 1593.
9. *Malkin A. Ja., Kulichikhin S. G., Chalykh A. E.* Polymer, 1981, v. 22, № 10, p. 1373.

Научно-производственное объединение
«Пластмассы»

Поступила в редакцию
3.II.1985

VISCOSITY PROPERTIES AND PHASE STABILITY OF SOLUTIONS OF ALIPHATIC POLYAMIDES IN VARIOUS SOLVENTS

Malkin A. Ya., Kulichikhin S. G., Markovich R. Z.

S u m m a r y

Viscosity properties of aliphatic polyamides (polycapramide and polydodecanamide) in various solvents have been studied. The dependences of viscosity on concentration for each polyamide – solvent system were studied. From the character of temperature dependence of viscosity of solutions of various concentrations and by interferometry method the points of phase transitions were determined and the phase diagrams were derived.