

УДК 541.64:539.55:547.426.1

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ РАСТВОРЕНИЯ НА ВЯЗКОСТЬ СИСТЕМЫ СОПОЛИАМИД — МУРАВЬИНАЯ КИСЛОТА — ГЛИЦЕРИН

Маненок Г. С., Баран Г. М., Артамонов В. А.,  
Солдатов В. С.

Исследована вязкость концентрированных растворов сополиамида ПА-6/66-4 в смесях муравьиной кислоты и глицерина в зависимости от соотношения компонентов и температуры растворения полимера ( $-1,5 - +61^\circ$ ). С увеличением содержания кислоты в смешанном растворителе наблюдается понижение вязкости, обусловленное усилением взаимодействия полимер — растворитель. Полученные для концентрированных растворов сополиамида кривые вязкость — температура растворения состоят из трех участков. Зависимость вязкости разбавленных растворов от температуры растворения имеет прерывистый характер, который отличается от концентрированных растворов, особенно в области температур ниже  $25^\circ$ . Общим является резкое изменение вязкости в области  $\sim 20$  и  $40^\circ$ .

Известно, что вязкость растворов полимеров сильно зависит от природы растворителя и температуры [1—6]. Для некоторых полимеров наблюдалась аномальная температурная зависимость вязкости [3, 5, 6]. Аномалии выражены в увеличении вязкости при повышении температуры и в прерывистости температурной зависимости характеристической вязкости. Они обусловлены изменением конформаций цепей полимера. Систематических исследований зависимости вязкости растворов полимеров от температуры растворения до настоящего времени не проводилось.

В качестве растворителей для сополиамидов часто используют смеси этилового спирта с водой и муравьиной кислотой [7, 8]. Представляло интерес исследование реологических свойств сополиамида ПА-6/66-4 в смеси муравьиной кислоты с многоатомным спиртом (глицерином).

Было обнаружено, что свойства растворов, выбранных в качестве объектов настоящего исследования, не определяются однозначно их составом, а зависят от температуры и способа растворения полимера.

В настоящей статье сообщается о влиянии температуры растворения полимера ( $-1,5 - +61^\circ$ ) при фиксированных прочих условиях на вязкость и температурную зависимость вязкости концентрированных и разбавленных растворов сополиамида в смеси растворителей муравьиная кислота — глицерин.

Исследованный в работе сополиамид является продуктом совместной поликонденсации  $\varepsilon$ -капролактама и соли адипиновой кислоты с гексаметилендиамином. Средничисленная молекулярная масса  $M_n$  нефракционированного образца, определенная по концевым группам [9] равна  $1,5 \cdot 10^4$ , средневесовая  $M_w$ , определенная методом светорассеяния,  $2,8 \cdot 10^4$ .

В качестве растворителей использовали смеси муравьиной кислоты с глицерином в весовых отношениях: 66 : 34, 67 : 33, 68 : 32, 69 : 31, 70 : 30, 71 : 29, 73 : 27, 75 : 25, 77 : 23 и 80 : 20. Муравьиную кислоту квалификации ч.д.а. использовали без дополнительной очистки. Глицерин перегоняли под вакуумом. Концентрацию муравьиной кислоты в равновесной смеси определяли потенциометрическим титрованием спиртовым KOH в безводной среде [10]. Формины определяли с помощью ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектроскопии. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  записывали на спектрометре «Bruker WM-360» по методикам, учитывающим эффект Оверхаузера. Тонкослойную хроматографию проводили на пластинках Silufol, растворитель хлороформ — бензол — ацетон (5 : 10 : 10).

Растворы сополиамида готовили при непрерывном перемешивании в воздушном термостате при температурах растворения  $-1,5 - +61^\circ$  до установления равновесия (по вязкости). Растворители предварительно термостатировали при тех же условиях до установления постоянной концентрации  $\text{HCOOH}$ . Температуру в термостате поддерживали в пределах  $\pm 0,2^\circ$ .

Динамическую вязкость концентрированных (22 вес.%) растворов измеряли на ротационном вискозиметре «Реотест-2» с цилиндрическим измерительным устройством в интервале градиентов скоростей сдвига от 1,5 до  $1300 \text{ c}^{-1}$  и напряжений сдвига от 16 до 320 Па. Измерительная ячейка снабжена термостатирующим устройством.

Теплоты активации вязкого течения  $\Delta H$  рассчитаны на основании зависимости  $\lg \eta - 1/T$ .

Вязкость разбавленных растворов (0,1–1,0 г/дл) измеряли на капиллярном вискозиметре с висячим уровнем типа ВПЖ-1 с диаметром капилляра 0,86 мм.

Как было показано в работе [10], в состав смеси растворителей муравьиная кислота — глицерин также входят продукты их взаимодействия: сложные эфиры глицерина с  $\text{HCOOH}$  (формины) и вода. В табл. 1 приведен состав некоторых из исследуемых смесей. С увеличением концентрации кислоты возрастает содержание диформинов, уменьшается количество моноформинов и значительно снижается содержание глицерина. Триформин присутствует в следовых количествах, которые зафиксированы по слабому пятну на ТСХ с  $R_f \sim 0,78$  и наличию шести линий  $\text{CH}$  и восьми  $\text{CH}_2$  в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$ , которые соответствуют полному набору форминов и глицерина.

С ростом концентрации кислоты увеличивается доля продуктов с формильной группой у центрального углеродного атома глицерина:  $\beta$ -моноформина и  $\alpha, \beta$ -диформина. Установлено [10], что в области исследованных температур качественный и количественный состав смесей одинаков.

Нами обнаружено, что введение сополиамида в смесь растворителей не влияет на ее состав — спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  идентичны в области химических сдвигов растворителя, и равновесная концентрация муравьиной кислоты также не изменяется.

При исследовании вязкости концентрированных растворов сополиамида установлено, что для всех исследованных растворов сополиамида характерно ньютоновское течение независимо от температуры растворения полимера.

На рис. 1 представлена зависимость вязкости эквиконцентрированных растворов сополиамида от отношения  $\text{HCOOH}$ : глицерин при температурах растворения 20 и  $30^\circ$ . Как видно, вязкость растворов сополиамида сильно зависит от состава растворителя и значительно снижается с увеличением содержания муравьиной кислоты в исходной смеси. На участке  $\text{HCOOH}$ : глицерин от 66 : 34 до 70 : 30 наблюдается более резкое падение вязкости. В то же время значительно уменьшается количество  $\alpha$ -моноформина и возрастает содержание  $\alpha, \beta$ -диформина при сравнительно небольшом изменении содержания других форминов.

Понижение вязкости раствора с увеличением концентрации кислоты связано с усилением взаимодействия растворителя с полиамидом посредством образования водородных связей между молекулами муравьиной кислоты и амидными группами полимера и ослаблением вследствие этого взаимодействия между макромолекулами сополиамида.

Таблица 1

Состав смесей растворителей

Весовое соотношение $\text{HCOOH}$ : глицерин	Данные анализа ЯМР $^{13}\text{C}$ -спектроскопии (мол. %)						Равновесное содержание $\text{HCOOH}$ , вес. %
	глицерин	$\alpha$ -моноформин	$\beta$ -моноформин	$\alpha, \alpha'$ -диформин	$\alpha, \beta$ -диформин	триформин	
66 : 34	5,7	35,8	12,5	40,4	5,3	Следы	39,1
70 : 30	4,9	28,3	13,7	42,6	8,2	»	44,2
73 : 27	2,9	26,5	17,1	36,7	16,7	»	48,4
75 : 25	0	25,0	14,7	44,1	16,2	»	51,2
77 : 23	0	13,3	14,3	49,5	22,8	»	54,2
80 : 20	—	—	—	—	—	—	59,3

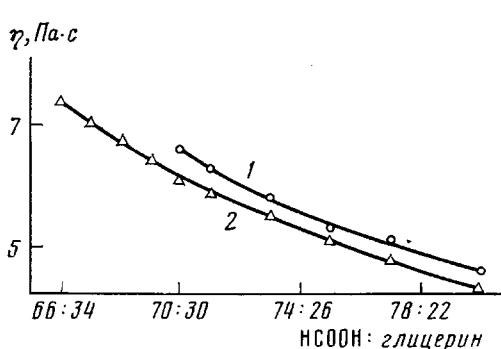


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость вязкости 22%-ных растворов сополиамида от состава растворителя при температурах растворения 20 (1) и 30° (2). Здесь и на рис. 2 температура измерения вязкости 20°

Рис. 2. Влияние температуры растворения сополиамида на вязкость 22%-ных растворов при весовом соотношении НСООН: глицерин=66:34 (1), 70:30 (2), 73:27 (3), 75:25 (4) и 77:23 (5)

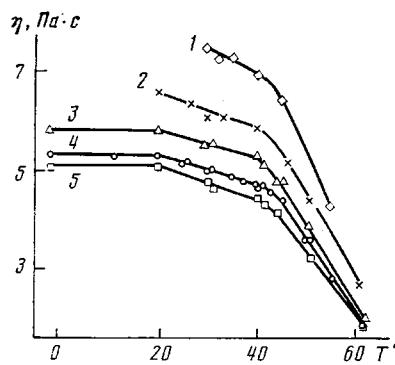


Рис. 2

Об изменении взаимодействия полимер – растворитель с увеличением концентрации кислоты можно судить и из растворимости сополиамида. Так, при равновесной концентрации НСООН 39,1% (табл. 1) минимальная температура растворения 30°; при концентрации 44,2% – 20°, а при 48,4%-ной концентрации кислоты полимер растворяется уже при –1,5° (рис. 2, кривые 1, 2, 3).

Исследована зависимость вязкости 22%-ных растворов сополиамида от температуры растворения при одинаковой температуре измерения вязкости 20°. Как видно из рис. 2, кривые  $\eta$  – температура растворения состоят из трех участков. На первом (до 20°) вязкость не изменяется с увеличением температуры в отличие от второго и третьего участков, где наблюдается падение вязкости, особенно резкое на последнем.

Частично понижение вязкости с увеличением температуры растворения может быть связано с гидролизом сополиамида. Обнаружено значительное уменьшение численной молекулярной массы  $M_n$  после растворения сополиамида при 50° и хранении раствора при этой температуре более 2 сут (через 3 сут  $M_n=13\,000$ , через 14 сут – 10 250). После растворения при 30° через 3 сут  $M_n$  практически не изменяется; значительное понижение  $M_n$  наблюдается через 14 сут – 13 400. Соответственно уменьшается и вязкость растворов в процессе хранения при повышенной температуре длительное время. Через 14 сут при 50° вязкость понижается на 3 Па·с, при 30° на 1 Па·с. При хранении этих растворов при пониженной температуре (–1,5°) вязкость не изменяется.

Таким образом, резкое понижение вязкости растворов сополиамида на третьем участке кривой  $\eta$  – температура растворения лишь в небольшой степени может быть обусловлено деструкцией полимера за счет гидролиза при повышенных температурах растворения за время эксперимента (1–2 сут).

Таблица 2

Теплоты активации вязкого течения  $\Delta H$

Температура растворения, °С	$\Delta H$ (кДж/моль) для смесей НСООН : глицерин		
	66 : 34	75 : 25	80 : 20
–1,5	–	6,82	–
20,0	7,28	–	6,49
30,0	–	6,66	–
50,0	–	6,49	–

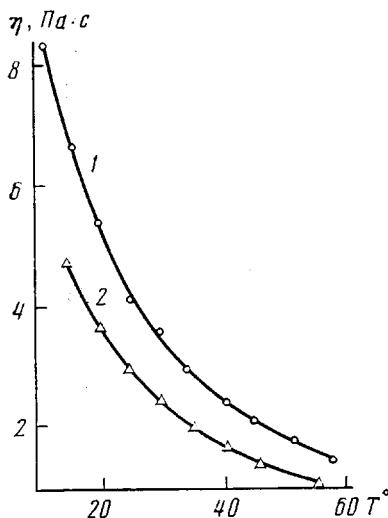


Рис. 3

Рис. 3. Температурная зависимость вязкости 22%-ных растворов сополиамида, полученных при температурах растворения 20° (1) и 50° (2). Растворитель НСООН : глицерин = 75 : 25

Рис. 4. Изменение характеристической вязкости растворов сополиамида в зависимости от температуры растворения (1) и от температуры измерения вязкости (2). 1 — температура измерения 20°, 2 — температура растворения 20°. Растворитель НСООН : глицерин = 66 : 34

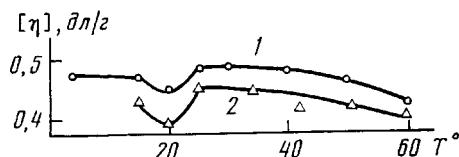


Рис. 4

Изучена температурная зависимость вязкости растворов сополиамида, полученных при температурах растворения — 1,5, 20, 30 и 50° для трех составов растворителя и рассчитаны теплоты активации вязкого течения. Данные приведены на рис. 3 и в табл. 2.

Наиболее резкое понижение вязкости концентрированных растворов от температуры измерения наблюдается в области низких температур до 20° и более плавное после 40° (рис. 3).

Теплоты активации вязкого течения  $\Delta H$  слабо зависят от состава растворителя и температуры растворения полимера (табл. 2). Невысокие значения вязкостей и теплот активации вязкого течения отвечают небольшим структурным образованиям.

Для разбавленных растворов сополиамида получены прерывистые зависимости характеристической вязкости от температуры измерения и температуры растворения полимера (рис. 4). Эти зависимости хотя и отличаются от аналогичных для концентрированных растворов, но общим является то, что при 20 и 40° изменяется характер зависимости вязкости от температуры — наиболее резко при 20°.

Прерывистость зависимости вязкости от температуры наблюдали для разбавленных растворов сополимера бензилметакрилата с циклогексилметакрилатом в изобутилметилкетоне [3]. Авторы работы [3] также обнаружили резкое изменение инкремента показателя преломления и конформационного параметра  $K_e$  (рассчитан по методу Штокмайера — Фиксмана) в области 20°, которое характерно и для температурной зависимости вязкости. Подобные зависимости получены для невозмущенных размеров цепи как функции температуры и для гомополимеров. Это поведение объясняют конформационными переходами цепей полимера.

Изменения конформации цепей полимера с увеличением температуры обнаружены для растворов полиакриламида [4], для концентрированных растворов полиметакриловой кислоты [5] и поли-2-оксиэтилметакрилата [6], а также для других полимеров [3].

Таким образом, можно предположить, что полученные нами прерывистые зависимости вязкости от температуры растворения и измерения также могут быть обусловлены изменением конформации сополиамидных цепей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер А. А., Древаль В. Е., Курбаналиев М., Луцкий М. С., Беркович Н. Е., Грановская И. М., Чарикова Т. А. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 9. С. 2044.
2. Древаль В. Е., Тагер А. А., Фомина А. С. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 9. С. 1404.

3. Gargallo L., Guemes C. L., Radic D. // Europ. Polymer J. 1984. V. 20. № 5. P. 483.
4. Chiantore O., Trassarelli L., Quaita M. // Makromolek. Chem. 1982. B. 183. № 9. S. 2257.
5. Зубов П. И., Липатов Ю. С., Каневская Е. А. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 141. № 2. С. 384.
6. Quadrat O., Pradna P. // Makromolek. Chem. 1977. B. 178. № 10. S. 2953.
7. Кутянина Л. Г., Касьянова Л. А. // Науч. тр. Моск. технол. ин-та легкой пром-сти. Вып. 40. 1976. С. 138.
8. Начинкин О. И., Куперман С. И., Строганова С. Д., Рубан И. Г., Лексовская Н. П., Емельянова Н. М., Лексовский А. М., Баскин Б. Л. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 8. С. 579.
9. Нелсон У. Е. Технология пластмасс на основе полиамидов. М., 1979. С. 216.
10. Солдатов В. С., Маненок Г. С., Скаловский Е. Д., Артамонов В. А. // Весні АН БССР. Сер. хім. науки. 1984. № 4. С. 78.

Институт физико-органической  
химии АН БССР

Поступила в редакцию  
28.IV.1986

### DISSOLUTION TEMPERATURE EFFECT ON VISCOSITY OF THE COPOLYAMIDE — FORMIC ACID — GLYCEROL SYSTEM

Manenok G. S., Baran G. M., Artamonov V. A., Soldatov V. S.

#### S u m m a r y

Viscosity of concentrated solutions of PA-6/66-4 copolyamide in mixtures of formic acid with glycerol has been studied for various components ratios and dissolution temperatures (-1.5-+61°). An increase of acid content is accompanied by decrease of viscosity due to enhancing of polymer-solvent interaction. The viscosity – dissolution temperature curves obtained for concentrated copolyamide solutions have three parts. The analogous curve for dilute solutions has the discontinuous character differing from that for concentrated solutions especially below 25°. The general feature is the sharp change of viscosity in the ~20 and 40° regions.