

УДК 541.64:532.77:546.34

**СТАБИЛЬНОСТЬ РАСТВОРОВ ПОЛИ- ϵ -КАПРОАМИДА
В СИСТЕМЕ ОРГАНИЧЕСКИЙ РАСТВОРИТЕЛЬ — ХЛОРИД
ЛИТИЯ**

Бильдюкович А. В., Фенько Л. А., Артамонов В. А.,
Капуцкий Ф. Н., Солдатов В. С.

Изучены диаграммы состояния концентрированных растворов поли- ϵ -капроамида (ПА-6) в органических растворителях, содержащих добавки LiCl. DMAA — LiCl является более эффективной растворяющей системой для алифатических ПА по сравнению с DMFA — LiCl. С увеличением содержания LiCl в исследуемых системах вязкость и стабильность растворов возрастает.

Растворы полимеров в органических растворителях, содержащих добавки хлорида лития или кальция, относятся к малоизученным системам, представляющим значительный практический и теоретический интерес. Эти комбинированные растворители оказались чрезвычайно эффективными для ряда труднорастворимых полимеров — алифатических и ароматических ПА, целлюлозы, хитина и т. д. [1—3], что открывает новые возможности переработки таких полимеров в изделия. Растворы алифатических ПА в DMAA и DMFA, содержащем LiCl, в отличие от растворов полуожесткоцепных полимеров (целлюлоза, хитин и т. д.) обладают, как правило, ограниченной стабильностью, что затрудняет их переработку.

В данной работе проведено экспериментальное изучение диаграмм состояния концентрированных растворов ПА-6 в DMAA и DMFA, содержащем добавки LiCl, а также определена стабильность таких растворов в зависимости от их состава.

Исследовали растворы ПА марки ПА-6-110, предварительно переосажденного из растворов в серной кислоте. ММ полимера (определенная по ГОСТ 18249-72) составляла $3,3 \cdot 10^4$.

Органические растворители (DMAA, DMFA) квалификации ч. предварительно очищали и сушили [4]. Использовали безводный LiCl (х.ч.).

Приготовление растворов ПА осуществляли при $110 \pm 5^\circ$ при интенсивном перемешивании. Горячие растворы фильтровали через фильтр Шотта № 100.

Стабильность растворов T^* оценивали по изменению их вязкости во времени, а также визуально. Вязкость измеряли на вискозиметре Гепплера, тип ВН-2 (ГДР) при 25° .

Температуру плавления студней определяли по методике, описанной в работе [5]. Рентгенограммы студней снимали на рентгеновском дифрактометре «Дрон-2» ($\text{Cu } K_\alpha$ -излучение, очищенное кварцевым монохроматором). Скорость сканирования сцинтилляционного счетчика составляла 1 град/мин.

Первоначально прозрачный гомогенный раствор ПА в DMAA (DMFA) — LiCl после охлаждения с течением времени застудневает. По мере застудневания мутность раствора увеличивается, и он приобретает пастообразную консистенцию. На рис. 1 приведена кинетика застудневания (изменение вязкости со временем) растворов ПА различной концентрации в DMAA — LiCl. Аналогичный характер изменения вязкости со временем наблюдали в случае растворов поли-*n*-диметилсульфонтерефталамида в DMAA, что связывали с локальной кристаллизацией и возникновением пространственной сетки полимера [5]. Самопроизвольное застудневание исследуемых систем также обусловлено кристаллизацией полимера, о чем свидетельствуют дифрактограммы студней (рис. 2). Наблюда-

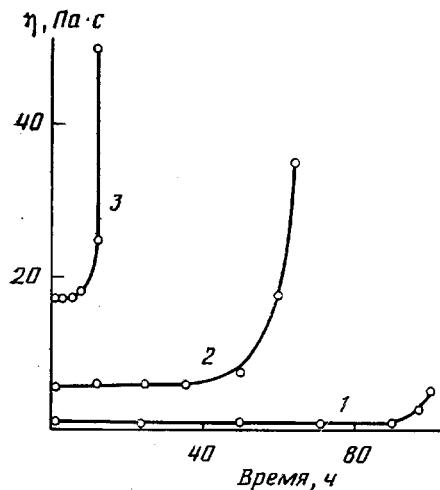


Рис. 1

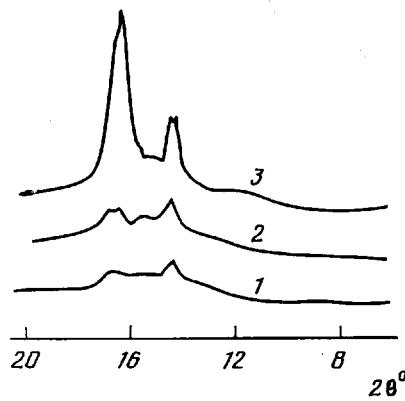


Рис. 2

Рис. 1. Изменения вязкости растворов ПА в DMAA - LiCl во времени. Состав растворов, вес.%: ПА : LiCl : DMAA = 10 : 6 : 84 (1), ПА : LiCl : DMAA = 14 : 7 : 79 (2) и ПА : LiCl : DMAA = 16 : 8 : 76 (3)

Рис. 2. Рентгенограммы застудневших растворов состава ПА : LiCl : DMAA = 16 : 8 : 76 для следующих условий: запись рентгенограмм произведена непосредственно после застудевания раствора (1), через 1 сут (2), а затем после отмыки растворителя холодной водой (3)

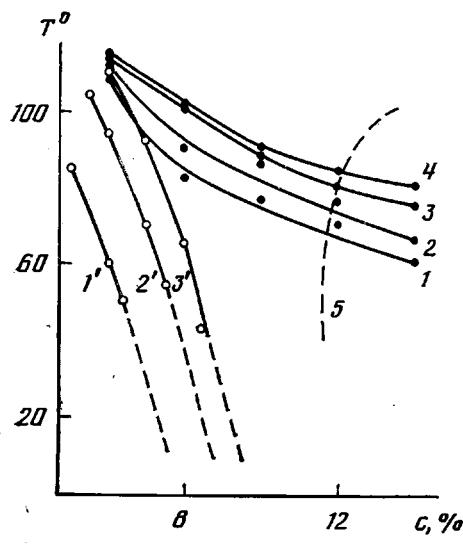


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость температуры плавления студней ПА от концентрации LiCl в исходном растворе при использовании в качестве растворителя DMAF (1-4) или DMAA (1'-3'). [ПА] = 10 (1, 1'); 12 (2, 2'); 16 (3, 3'); 20 вес.% (4); 5 — кривая ликвидуса LiCl

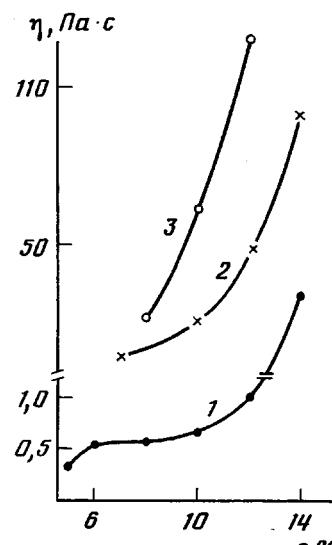


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость вязкости растворов ПА в DMAA - LiCl от содержания LiCl. Концентрация растворов 10 (1), 14 (2) и 16% (3)

ются достаточно отчетливые рефлексы, отвечающие α -форме ПА-б. После удаления растворителя из студня холодной водой, интенсивность дифракционных максимумов существенно увеличивается (рис. 2, кривая 3).

Следует отметить, что после завершения кристаллизации ПА из-за большой вязкости, а также из-за того, что значительная доля полимера сохраняется в аморфном состоянии, обособление кристаллической фазы с отделением растворителя не наблюдается. Быстрое застуднение исследуемых систем можно объяснить кристаллизацией собственно полимера.

В то время как в случае системы поли-*n*-диметилсульфонтерефталамид — DMAA имеет место образование кристаллосольватов [5]. Это более медленный процесс, поскольку в последнем случае существует необходимость удачного флуктуационного сочетания молекул двух компонентов раствора — полимера и растворителя.

Застудневшая система при нагревании ее выше определенной температуры превращается в однофазный стабильный раствор. Этот процесс полностью обратим и после охлаждения со временем раствор обращается в студень. Как видно из рис. 3, в зависимости от состава системы ПА — ДМФА — LiCl образование однофазных растворов имеет место при >60 — 110° . Для системы ПА — DMAA — LiCl область существования однофазных растворов более обширна. В зависимости от концентрации ПА растворы с содержанием LiCl 10—12% оказались вполне стабильными, застуднения не наблюдалось при их хранении свыше 4 месяцев. Однако при дальнейшем возрастании концентрации LiCl на фазовое равновесие полимер — растворитель дополнительно накладывается процесс кристаллизации LiCl, что также ограничивает область существования однофазных растворов.

Анализ диаграмм состояния исследуемых систем свидетельствует о том, что DMAA — LiCl является значительно более эффективной растворяющей системой для алифатических ПА по сравнению с ДМФА — LiCl. Это различие можно объяснить с позиций механизма, предложенного в работе [6] для растворения ароматических ПА и предусматривающего разрушение системы водородных связей ПА при взаимодействии водорода амидной группы с комплексом хлорид-ион — макрокатион DMAA (ДМФА) · Li⁺. Образование макрокатиона DMAA (ДМФА) · Li⁺ достаточно подтверждено результатами ЯМР ¹³C исследований, кристаллографическими и термохимическими измерениями [7, 8]. Роль хлорид-иона обсуждена в работе [9]. Качество растворителя обусловлено, таким образом, степенью диссоциации соли в растворителе и характером специфической сольватации образующихся ионов. Последнее определяет в данном случае нуклеофильность растворителя. Для DMAA преимущественное связывание в комплекс иона Li⁺ и создание высокой концентрации несольватированного хлорид-иона может быть обусловлен наиболее благоприятным соотношением высоких значений диэлектрической постоянной ϵ , донорного числа DN и относительно низкой константы автопротолиза pK_a , этого растворителя (таблица).

Специфичность DMAA, с одной стороны, и LiCl, с другой, в формировании комплексного растворителя хорошо иллюстрируется известными закономерностями растворения целлюлозы. Установлено [2, 9], что использование других солей лития, а также хлоридов других металлов не приводит к ее растворению. Не образует целлюлоза растворов также в системах ДМФА — LiCl и ДМСО — LiCl.

Увеличение содержания LiCl в исследуемых системах приводит к резкому увеличению вязкости (рис. 4) и стабильности T^* (рис. 5) растворов. Увеличение вязкости при возрастании концентрации соли можно объяснить понижением степени ее диссоциации, что приводит к уменьшению специфического взаимодействия иона Li⁺ с растворителем [11]. Не следует пренебрегать возможностью образования аддитивных соединений макрокатиона [DMAA (ДМФА) · Li]⁺ с карбоксильным кислородом

Некоторые свойства органических растворителей [10]
и стабильность растворов ПА-6

Растворитель	ϵ	DN	pK_a	$T^*, \text{ч}$
ДМФА	36,7	26,6	25,3	15
DMAA	37,8	27,8	23,9	5000
N-метилпирролидон	—	—	24,5	—
ДМСО	45,0	29,8	33,3	Не растворяет

Примечание. Содержание ПА и LiCl в растворе 10 вес.%.

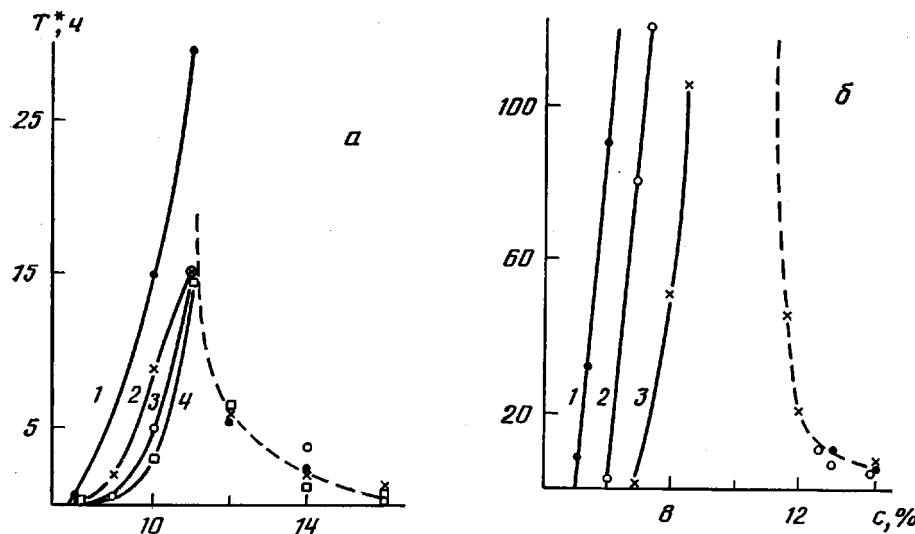


Рис. 5. Зависимости времени застудневания T^* растворов ПА в ДМФА – LiCl (а) и DMAA – LiCl (б) от их состава. Концентрация растворов 10 (1), 14 (2), 16 (3), 20 вес. % (4). Штриховая линия – скорость кристаллизации LiCl

амидных групп полимера, сопровождающегося ассоциацией макромолекул.

Время жизни растворов, как следует из рис. 5, определяется концентрацией полимера и хлорида лития. Резкое увеличение стабильности растворов при содержании LiCl 8–12% может быть обусловлено увеличением концентрации активных комплексных молекул при повышении содержания LiCl в системе, приводящее к замедлению скорости кристаллизации полимера. На этом, в частности, основан метод фракционирования ПА-6 из растворов в муравьиной кислоте, поли-*n*-бензамида из растворов в DMAA [5].

В зависимости от стабильности исследуемые системы можно условно разделить на следующие категории: стабильные составы, относительно стабильные (время жизни 1–10 ч) и нестабильные (время жизни менее 1 ч). Различная устойчивость растворов определяет пути их переработки. Использование составов с достаточно продолжительным временем жизни обеспечивает возможность их переработки традиционными методами. Хранение нестабильных растворов, а также проведение технологических операций, предшествующих формированию, возможно лишь при повышенной температуре с охлаждением непосредственно перед переработкой. Этот путь может быть использован не только для относительно стабильных составов, но и для стабильных высоковязких растворов. Так, при повышении температуры 20% раствора ПА в DMAA – LiCl с 20 до 60° его вязкость снижается с 240 до 22 Па·с. Переработку нестабильных составов целесообразно осуществлять при $T \geq T_{\text{пл}}$ студня с последующим охлаждением и переводом системы в двухфазное состояние. В этом случае возможно создание условий, благоприятствующих кристаллизации полимера в процессе получения изделия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Такэси Я. Заявка 59-82407 Япония // РЖХим. 1985. № 8. Т187П.
2. Turbak A., Kafrawy A., Snuder F. W., Auerbach A. B. Пат. 4352770 США // РЖХим. 1983. № 14. Т752П.
3. Кодзи К., Канюхиро И., Кэндзи О. Заявка 58-127736 Японии // РЖХим. 1984. № 23. Т3109П.
4. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., 1976. С. 439.
5. Папков С. П. Равновесие фаз в системе полимер – растворитель. М., 1981. С. 272.
6. Panar H., Beste L. F. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 6. P. 1401.
7. McCormick C. L., Shen T. C. // Macromolecular Solutions/Ed. by Seymour R. B., Stahl C. A. N. Y., 1982. P. 101.

8. El Kafrawy A. // J. Appl. Polymer Sci. 1982. V. 27. P. 2435.
9. McCormick C. L., Callais P. A., Hutchinson B. H. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1983. V. 24. № 2. P. 271.
10. Буреер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М., 1984. С. 253.
11. Хренова Т. Л., Карчмарчик О. С., Кучер В. И., Кондратьев Ю. В., Ершов С. Д., Багров Г. И. // Теория и практика формирования химических волокон. Мытищи, 1983. С. 25.

Институт физико-органической химии
АН БССР

Поступила в редакцию
17.II.1986

Научно-исследовательский институт физико-химических проблем
при Белорусском государственном
университете им. В. И. Ленина

**STABILITY OF POLY- ϵ -CAPROAMIDE SOLUTIONS
IN THE ORGANIC SOLVENT — LITHIUM CHLORIDE SYSTEM**

Bil'dyukevich A. V., Fen'ko L. A., Artamonov V. A.,
Kaputskii F. N., Soldatov V. S.

S u m m a r y

The diagrams of the state of PA-6 concentrated solutions in organic solvents containing LiCl additives have been studied. The DMAA — LiCl system is the more effective solvent for aliphatic PA comparing with the DMFA — LiCl system. An increase of LiCl content in these systems results in enhancing of viscosity and stability in solutions.