

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТРОЙНЫХ СОПОЛИАМИДОВ

Казарян Л. Г., Васильев В. А., Азриэль А. Е.,
Маркович Р. З., Малкин А. Я.

Методом рентгеноструктурного анализа исследованы структурные особенности тройного сополиамида, полученного гидролитической сополимеризацией ϵ -капролактама, ω -додекалактама и соли адипиновой кислоты с гексаметилендиамином. Показано, что сополиамид имеет своеобразную структуру с двумерным порядком в плоскости, перпендикулярной оси цепи, и статистическим беспорядком вдоль цепи. Выведена общая формула для расчета интенсивности меридионального рассеяния рентгеновских лучей на ориентированных цепях произвольного статистического сополимера. Результаты расчета коррелируют с экспериментальными данными и объясняют особенности дифракции рентгеновских лучей в сополиамиде.

Тройные сополиамиды (СПА) на основе лактамов и солей гексаметилендиаминов с дикарбоновыми кислотами широко применяют в легкой промышленности в качестве клеев-расплавов. Это обусловлено рядом ценных свойств СПА: низкой температурой плавления, эластичностью, стойкостью ко многим органическим растворителям, клеющей способностью расплавов [1]. В работе [2] методом ЯМР показано, что в тройных СПА указанного типа длины блоков лактамов и отношение числа связей (кислота—лактам) : (кислота—амин) соответствуют статистическому распределению звеньев. В то же время для этих СПА существует определенная температура плавления, что свидетельствует о наличии в них кристаллической структуры, хотя ее образование трудно предположить из-за статистического распределения разнородных мономерных звеньев в цепи. Поэтому вопрос о кристаллической структуре таких СПА нуждается в прямом доказательстве, что и явилось целью настоящей работы, выполненной методом рентгеноструктурного анализа.

В настоящей работе изучена структура статистического СПА, полученного гидролитической сополимеризацией ϵ -капролактама, ω -додекалактама и соли адипиновой кислоты с гексаметилендиамином (соли АГ) в присутствии каталитической системы вода — σ -фосфорная кислота. Сополимеризацию проводили в расплаве при 280° в две стадии: вначале под давлением 1,4–1,6 МПа, далее давление сбрасывали, и дальнейший процесс протекал при атмосферном давлении в токе аргона. Весовое соотношение исходных компонентов (и их содержание в СПА) составляло 40, 45 и 15% соответственно.

Исследование проводили методом рентгеноструктурного анализа в больших и малых углах на приборах ДРОН-3, КРМ-1 и УРС-60 (в камере РКВ-86) с использованием $\text{Cu } K_\alpha$ -излучения с никелевым фильтром. Ориентированные образцы получали путем растяжения стандартных лопаток (ГОСТ 11262-80, тип 5), которые вырубали из пластин, полученных из расплава СПА прессованием под давлением. Растянутые на 400–500% образцы отжигали при 60° в течение 1 ч. Для оценки температуры плавления применялся метод ДТА.

Изучение структуры образцов, полученных прессованием из расплава (рис. 1, кривая 1) показало, что СПА имеет аморфную структуру. Однако на кривой рассеяния порошкообразного СПА, переосажденного из 30%-ного раствора полимера в смеси этиловый спирт — вода при охлаждении раствора от 75° до комнатной, видны два четких кристаллических рефлекса (кривая 2). Следовательно, в процессе переосаждения СПА происходит его кристаллизация.

По данным ДТА (рис. 2), у исходного СПА наблюдается широкий

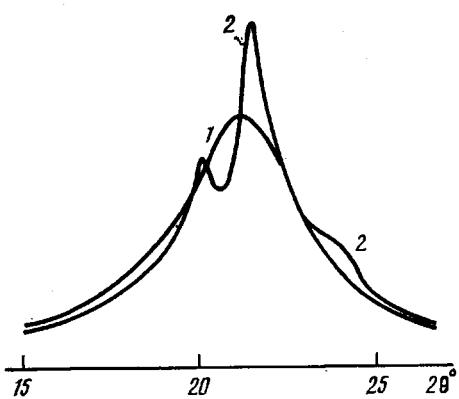


Рис. 1. Кривые рассеяния исходного (1) и переосажденного образцов порошка СПА (2)

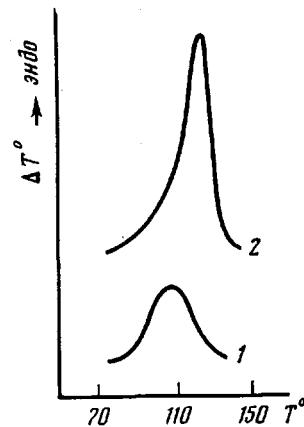


Рис. 2. Термограммы плавления исходного (1) и переосажденного образцов СПА (2)

размытый эндотермический пик, так что и в нем обнаруживается фазовый переход, характеризуемый некоторой теплотой перехода, а положение максимума пика условно можно рассматривать как температуру плавления. Переосажденный СПА имеет узкую интенсивную термограмму плавления.

Чтобы понять природу фазового перехода тройного СПА, необходимо провести изучение структуры ориентированных образцов и выявить структурные особенности упаковки полимерных цепей в сополимере, в котором, как это доказано методом ЯМР, существует статистическое распределение мономерных звеньев по цепи.

Характерная особенность рентгенограмм ориентированных отожженных образцов СПА (рис. 3) — наличие дискретных рефлексов на экваторе ($hk0$) и меридиане ($00l$), свидетельствующих о существовании двумерного порядка в расположении центров полимерных цепей в плоскости, перпендикулярной оси цепи, и одномерного порядка вдоль оси цепи. Полное отсутствие других рефлексов показывает, что трехмерно упорядоченных областей в СПА нет.

В таблице приведены значения межплоскостных расстояний d для рефлексов, обозначенных на рис. 3, а также d экваториальных ($hk0$) и меридиональных ($00l$) рефлексов отдельно каждого гомо-ПА, образованного из компонент, которые вошли в цепь исследуемого нами СПА. Анализ данных показывает, что значения d меридиональных рефлексов близки к значениям d в ПА-12, а значения d экваториальных рефлексов СПА близки к значениям d в ПА-6 и ПА-6б.

Известно [3], что в ПА с моноклинной экваториальной ячейкой рефлекс с $d=4,4 \text{ \AA}$ имеет индекс 200; перпендикулярно этим плоскостям отражения направлены слои водородных связей. Поскольку в СПА есть рефлекс с тем же самым d , естественно сделать вывод о том, что и в

Межплоскостные расстояния в исследуемых образцах полимеров

Рефлекс. №	hkl	Значение d , \AA			
		Сополиамид- 6/12/66	ПА-6	ПА-6б	ПА-12
1	$00l$	15,5	—	—	16,0
2		7,68	8,6	8,6	8,0
3		2,35	2,45	2,35	2,28
4	$hk0$	4,40	4,40	4,40	4,45
5		3,90	3,73	3,70	4,15
6		2,40	2,38	2,38	2,40

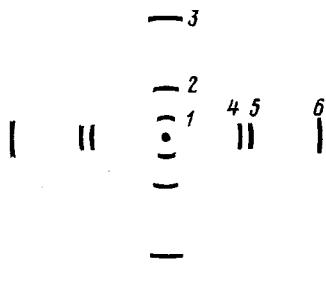


Рис. 3

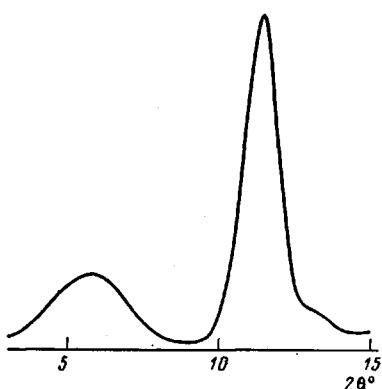


Рис. 4

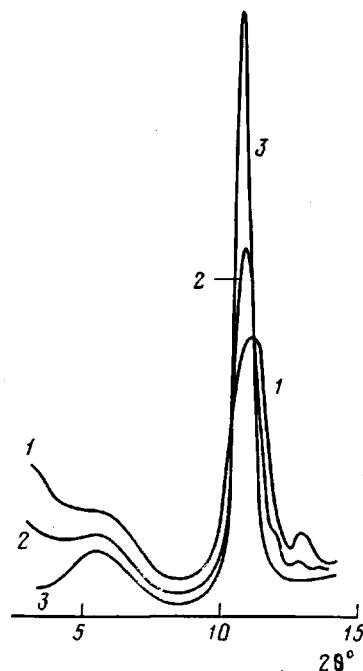


Рис. 5

Рис. 3. Схема рентгенограммы ориентированного СПА

Рис. 4. Экспериментальная кривая рассеяния вдоль оси цепи ориентированного СПА

Рис. 5. Теоретические кривые рассеяния в расчете на одно мономерное звено. $n=5$ (1), 10 (2) и 100 (3)

СПА, как в ПА, образуются слои, в которых расположены водородные связи.

С другой стороны, рефлексу с $d=3,9 \text{ \AA}$ в СПА соответствуют рефлексы с $d=3,7 \text{ \AA}$ в ПА, т. е. расстояния между слоями водородных связей в СПА больше, чем в ПА.

Перейдем к рассмотрению дифракции вдоль оси цепи. Дифрактограмма меридиана тройного СПА приведена на рис. 4. Характерно, что полуширина первого пика при угле рассеяния $2\theta=5,6^\circ$ почти в 2 раза больше полуширины второго пика ($2\theta=11,5^\circ$), а четко выраженные рефлексы на больших углах рассеяния отсутствуют. Такую картину нельзя понять, если исходить из предположения о наличии дальнего порядка вдоль оси цепи. Напротив, приняв следующий из данных ЯМР вывод о статистическом чередовании мономеров в цепи СПА, легко можно объяснить указанный эффект. Дело в том, что размеры мономерных звеньев ПА-12 и ПА-66 близки друг к другу (~ 16 и 17 \AA соответственно), а длина мономерного звена ПА-6 в ~ 2 раза меньше ($8,6 \text{ \AA}$). Поэтому при дифракции на угол $\sim 5,6^\circ$ примерно в фазе рассеивают только соседние мономерные звенья ПА-12 и ПА-66, в то время как на угол $11,5^\circ$ примерно в фазе рассеивают мономерные звенья всех трех типов. Это приводит к увеличению области когерентного рассеяния и, как следствие, к увеличению интенсивности и уменьшению полуширины второго пика. Но поскольку размеры мономерных звеньев все же не строго кратны друг другу, то происходит нарушение второго рода в периодичности вдоль цепи. В связи с указанным обстоятельством рефлексы высших порядков должны вырождаться, что и наблюдается экспериментально.

Для подтверждения приведенных соображений ниже дается вывод формулы для вычисления интенсивности рассеяния вдоль оси статисти-

ческого сополимера. Исследуемый СПА имеет дискретный малоугловой рефлекс, что свидетельствует о наличии вдоль оси ориентации участков с большей и меньшей упорядоченностью. Сопоставление величины большого периода ($\sim 90 \text{ \AA}$) и средней длины мономерного звена показывает, что количество звеньев в упорядоченных областях невелико ($\sim 5-7$). Это приводит к необходимости производить расчет дифракции на ансамбле цепей конечной длины со статистическим распределением мономерных звеньев внутри каждой из них.

Итак, пусть имеется N_n цепей, каждая из которых состоит из n звеньев, и при этом цепи ориентированы вдоль оси X . Пронумеруем мономерные звенья в каждой цепи начиная с крайнего левого. Каждому виду мономера присвоим номер, указывающий природу мономера (например, в цепи исследуемого СПА присвоим номера $\alpha=1, 2, 3$ мономерам ПА-6, ПА-12 и ПА-66 соответственно). В тех случаях когда нужно подчеркнуть, что мономер вида α входит в цепь с номером v и имеет в этой цепи номер j , будем использовать обозначение α_j^v .

Считая, что цепи рассеивают независимо, формулу для интенсивности рассеяния можно записать в виде [4, 5]

$$I_n = \sum_{v=1}^{N_n} \sum_{j=1}^n |F(\alpha_j^v)|^2 + 2Re \left\{ \sum_{v=1}^{N_n} \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{k=j+1}^n F(\alpha_j^v) F^*(\alpha_k^v) e^{-isx_{jk}} \right\}, \quad (1)$$

где $s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta)$; $x_{jk}^v = x_k^v - x_j^v$; x_i^v — координата левого конца j -го мономера; $F(\alpha_j^v)$ — амплитуда рассеяния мономера вида α , имеющего в цепи с номером v порядковый номер j ; F^* — величина, комплексно сопряженная с F .

Очевидно, что

$$\sum_{v=1}^{N_n} \sum_{j=1}^n |F(\alpha_j^v)|^2 = N_n n |\overline{F}|^2,$$

где $|\overline{F}|^2 = \sum_{\alpha=1}^M q_{\alpha} |F(\alpha)|^2$; M — количество различных типов мономеров;

q_{α} — доля звеньев типа α в цепи сополимера; черта над буквой обозначает усреднение по типу мономерного звена.

Для вычисления второй суммы в формуле (1), которую обозначим J , заметим, что среди N_n звеньев с номером j найдется $N_n q_{\alpha}$ звеньев вида α ; среди таких мономерных звеньев найдется $N_n q_{\alpha} q_{\beta}$ звеньев, имеющих соседом с номером k мономерное звено вида β ; среди таких пар имеется $N_n q_{\alpha} q_{\beta} P_m^{\alpha}(x_r)$ пар с $x_{jk}^v = x_r$. Здесь $m=k-j$; $P_m^{\alpha}(x_r)$ — вероятность того, что расстояние между левыми концами мономерного звена вида α с номером j и мономерного звена с номером k равно x_r . Эта вероятность не зависит от типа звена с номером k , так как расстояние между левыми концами мономерных звеньев не зависит от «устройства» правого.

В силу равноправия всех номеров $P_m^{\alpha}(x_r)$ зависит от $m=k-j$, а не от j и k порознь. Возможен только дискретный набор x_r .

Из приведенных соображений следует, что

$$J = 2N_n Re \left\{ \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{k=j+1}^n \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta=1}^M F(\alpha) F^*(\beta) q_{\alpha} q_{\beta} P_m^{\alpha}(x_r) e^{-isx_r} \right\} \quad (2)$$

Введя плотность вероятности $W_m^{\alpha}(x) = \sum_r P_m^{\alpha}(x_r) \delta(x - x_r)$ [6]

и заметив, что $\sum_{\beta} q_{\beta} F^*(\beta) = \bar{F}^*$, получим

$$J = 2N_n Re \left\{ \bar{F}^* \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{k=j+1}^n q_{\alpha} F(\alpha) \int_0^{\infty} W_m^{\alpha}(x) e^{-isx} dx \right\} \quad (3)$$

Для $W_m^\alpha(x)$ можно получить рекуррентное соотношение. Очевидно, что

$$W_1^\alpha(x) = \delta(x - l_\alpha), \quad (4)$$

где l_α — проекция длины мономерного звена типа α на ось X .

Пусть известна $W_{m-1}^\alpha(x)$ — плотность вероятности расстояния x между левыми концами звеньев вида α и его $(m-1)$ соседом справа. Добавление еще одного мономерного звена с вероятностью q_β увеличивает это расстояние на l_β . Следовательно [5],

$$W_m^\alpha(x) = W_{m-1}^\alpha(x) * \left[\sum_{\beta=1}^M q_\beta \delta(x - l_\beta) \right], \quad (5)$$

где $*$ — символ свертки.

Подставляя соотношения (4) и (5) в формулу (3) и используя теорему о свертке [5], получаем

$$J = 2N_n Re \left\{ \bar{F} * \sum_{\alpha=1}^M q_\alpha f_\alpha F(\alpha) \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{k=j+1}^n \Phi^{m-1} \right\}, \quad (6)$$

$$\text{где } f_\alpha = e^{-isl_\alpha}, \Phi = \sum_{\beta=1}^M q_\beta f_\beta.$$

Входящая в формулу (6) двойная сумма вычисляется без труда. Окончательно, учитывая равенство (2), получаем

$$I_n = N_n n |\bar{F}|^2 + 2N_n n Re \left\{ \frac{\bar{F} * \overline{(fF)}}{1 - \Phi} \left[1 - \frac{1 - \Phi^n}{n(1 - \Phi)} \right] \right\}, \quad (7)$$

$$\text{где } \overline{(fF)} = \sum_{\alpha=1}^M q_\alpha f_\alpha F(\alpha).$$

Интенсивность рассеяния I на ансамбле, в котором есть цепи с различными n , получается суммированием выражения (7) по всем n

$$I = \sum_n I_n \quad (8)$$

Если доля цепей, содержащих n мономерных звеньев, равна Q_n , то $N_n = N Q_n$, где N — общее количество цепей. Тогда из формул (7) и (8) получаем, что интенсивность рассеяния на одно мономерное звено в среднем $I_1 = I / (N \langle n \rangle)$ равна

$$I_1 = |\bar{F}|^2 + 2Re \left\{ \frac{\bar{F} * \overline{(fF)}}{1 - \Phi} \left[1 - \frac{1 - \langle \Phi^n \rangle}{\langle n \rangle (1 - \Phi)} \right] \right\}, \quad (9)$$

где введены обозначения средних по количеству мономерных звеньев в цепях

$$\langle n \rangle = \sum_n Q_n n, \quad \langle \Phi^n \rangle = \sum_n Q_n \Phi^n$$

Формула (9) служит общей формулой для расчета интенсивности рассеяния на произвольной системе линейных ориентированных цепей любого сополимера с любым количеством типов сомономеров, входящих в цепь, и с произвольной функцией распределения Q_n по числу звеньев в цепях.

Был проведен расчет I_1 для исследованного СПА в предположении, что разброса по числу мономерных звеньев в цепях нет.

При расчете $F(\alpha)$ координаты атомов в мономерных звеньях вычисляли исходя из известных длин связей и углов между ними. Атомный фактор принимали равным атомному номеру. Поскольку в СПА возможны отклонения от параллельности в расположении мономерных звеньев, длины проекций звеньев на оси цепи варьировали (с соответствующим изменением координат каждого атома). Наилучшее совпадение экспериментальных и расчетных кривых получено при $l_1 = 8,6 \text{ \AA}$, $l_2 = 15 \text{ \AA}$, $l_3 = 16 \text{ \AA}$.

На рис. 5 приведены результаты расчета для числа мономерных звеньев в цепях n , равных 5, 10 и 100. Мольные доли мономеров в цепях СПА составляют: $q_1=0,55$, $q_2=0,35$, $q_3=0,1$.

Результаты приведенного расчета показывают, что в статистическом СПА может наблюдаться дифракция рентгеновских лучей вдоль оси цепи, возникающая из-за наличия одномерного псевдопорядка. Дискретные рефлексы наблюдаются под углами дифракции $2\theta=5,6-5,8$ и $2\theta=11-11,4^\circ$, что соответствует первому и второму порядкам отражения. Интенсивность второго рефлекса и его полуширина резко зависят от количества мономерных звеньев в полимерной цепи. И самое главное — это то, что во всех случаях полуширины второго рефлекса действительно оказываются меньше полуширины первого рефлекса.

Сравнение расчетных кривых с экспериментом показывает, что модель полимерной цепи, состоящей из пяти мономерных звеньев, ближе всего к реальной, тем более что при такой длине полимерной цепи в кристалле можно объяснить наличие малоуглового рефлекса.

Таким образом, изучение структуры тройного статистического СПА показало, что сополимер характеризуется разупорядоченной кристаллической структурой. Кристаллы состоят из выпрямленных полимерных цепей, а в расположении мономерных звеньев вдоль оси цепи действительно существует статистический беспорядок. Упаковка полимерных цепей в экваториальной плоскости аналогична упаковке цепей в гомополимерах ПА-6 и ПА-66, т. е. экваториальная ячейка цепей моноклинная (двумерно упорядоченная), водородные связи между цепями расположены в одной плоскости, т. е. образуется структура слоистого типа. Кристаллы в полимерной фибрилле разделены аморфными прослойками, что приводит к появлению малоугловой дифракции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Носова Л. А., Доброхотова М. К., Иванова Г. И. // Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. 1977. № 9. С. 17.
2. Алексеева С. Г., Павлова А. Е., Урман Я. Г., Доброхотова М. К., Слоним И. Я., Фрунзе Г. М. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 7. С. 1505.
3. Джайл Ф. Х. Полимерные монокристаллы. Л., 1968. С. 551.
4. Китайгородский А. И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М., 1952. С. 588.
5. Вайнштейн Б. К. Дифракция рентгеновых лучей на ценных молекулах. М., 1963. С. 372.
6. Агекян Т. А. Теория вероятностей для астрономов и физиков. М., 1974. С. 264.

Научно-производственное
объединение «Пластmassы»

Поступила в редакцию
22.IX 1986

STRUCTURAL FEATURES OF TERPOLYAMIDES

Kazaryan L. G., Vasil'ev V. A., Azriel' A. Ye., Markovich R. Z.,
Malkin A. Ya.

Summary

Structural features of terpolyamide obtained by hydrolytic copolymerization of ϵ -caprolactam, ω -dodecalactam and adipic salt with hexamethylene diamine have been studied by X-ray analysis. This product is shown to have the original structure characterized by two-dimensional order in the plane being normal to the chain axis and statistical disorder along the chain. The general formula for the calculation of the intensity of meridional X-rays scattering on oriented chains of an arbitrary random terpolymer is derived. The results of calculation correlate with experimental data and explain the features of X-rays diffraction in the terpolymer.