

фенилоксида и 0,001 моля диангидрида тетракарбоновой кислоты. К полученному раствору полiamидокислоты в токе аргона прибавляли пиридин и уксусный ангидрид (по 10 молей на каждое элементарное звено) и затем обычным путем получали пленки полимеров, которые для полноты завершения реакции имидизации нагревали 15 мин при 300°.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рудаков А. П., Флоринский Ф. С., Бессонов М. И., Котон М. М., Кузнецов Н. П., Лайус Л. А., Смирнова В. Е. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 1. С. 169.
2. Адрова Н. А., Котон М. М., Лайус Л. А., Бессонов М. И., Маричева Т. А., Сазанов Ю. Н., Флоринский Ф. С. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 7. С. 512.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11.IV.1988

УДК 541.64:532.51

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ НА ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СОПОЛИАМИДА

Маненок Г. С., Петров П. Т., Артамонов В. А.

Сополиамиды применяются в производстве пластмасс, лаков, волокон, пленок [1]. Отдельные представители сополиамидов (например, ПА-6/66-4) используют для синтеза микрофильтрационных мембран [2, 3]. Имеется значительное число работ, посвященных исследованию физико-химических и механических свойств полимеров этого класса [1]. Обнаружено увеличение растворимости сополиамидов, уменьшение полидисперсности и температуры плавления по сравнению с соответствующими однородными полимерами. Наблюдаются значительные изменения (чаще всего экстремальные) некоторых физико-химических и механических свойств пленок из ПА-6/66-4 от условий приготовления раствора (температуры и растворителя) [4, 5]. Для выяснения причин такого поведения полимера необходимо изучить его свойства на молекулярном уровне.

В настоящей работе исследовано изменение размеров макромолекул сополиамида ПА-6/66-4 в зависимости от температуры и состава растворителя.

ПА-6/66-4 представляет собой продукт совместной поликонденсации ε-капролактама и соли адипиновой кислоты с гексаметилендиамином. Среднечисленная ММ нефракционированного образца \bar{M}_n , определенная по концевым группам, равна $1,5 \cdot 10^4$ [4]. В качестве растворителей использовали смеси муравьиной кислоты с глицерином, HCOOH – глицерин – KCl. Муравьиную кислоту квалификации ч.д.а. с содержанием основного вещества 99,1% использовали без дополнительной очистки. Глицерин (ч.) очищали вакуумной перегонкой.

Растворы полимера готовили в воздушном термостате при периодическом перемешивании. Температуру в термостате поддерживали в пределах $\pm 0,2^\circ$.

Вязкость растворов измеряли в капиллярном вискозиметре с висячим уровнем ВПЖ-1 при терmostатировании (температуру водяного термостата поддерживали в пределах $\pm 0,02^\circ$).

\bar{M}_w определяли методом светорассеяния на приборе ФПС-3 при длине волны света $\lambda=546$ нм при 30°. При использовании в качестве растворителя смеси муравьиной кислоты – глицерин наблюдался аномальный характер зависимости интенсивности рассеяния от концентрации сополиамида, который удалось исключить путем добавки в растворитель KCl. Поэтому измерения \bar{M}_w проводили в растворителе HCOOH – глицерин – 0,65 м. KCl. Обеспыливание растворов осуществляли путем микрофильтрации.

Инкремент показателя преломления определяли на дифференциальном рефрактометре РИ-03. Его величина для исследуемых растворов сополиамида составляла 0,10 см³/г.

Вязкость и светорассеяние разбавленных растворов сополиамида исследовали в смесях муравьиная кислота – глицерин с соотношением компонентов (вес.%) 60 : 40, 66 : 34, 70 : 30, 75 : 25 и 80 : 20. Как показано в работе [6], в состав смеси растворителей НСООН – глицерин также входят продукты их взаимодействия – сложные эфиры (формины): α - и β -моноформины, α,α' - и α,β -дiformины, триформин и вода. С увеличением концентрации кислоты в исходной смеси уменьшается содержание глицерина (до нуля для состава с максимальным содержанием НСООН), несколько снижается содержание продуктов с формильной группой у концевых углеродов глицерина (α -моноформина и α,α' -дiformина) и увеличивается доля продуктов с формильной группой у центрального углеродного атома (β -моноформина и α,β -дiformина). Триформин присутствует в следовых количествах. Концентрация муравьиной кислоты в равновесном растворе изменяется от 35 для состава 60 : 40 до 59%, для состава 80 : 20. Установлено, что в области исследованных температур качественный и количественный состав смесей одинаков.

Для изучаемого полимера θ -растворителем является растворитель состава муравьиная кислота – глицерин (70 : 30) – 0,65 м. КСІ при 30°. Средневесовая ММ, определенная методом светорассеяния в θ -растворителе, равна $2,95 \cdot 10^4$. Поскольку ММ мала, прямое определение невозмущенных размеров цепи не представляется возможным. Невозмущенные размеры макромолекул сополиамида определяли по ММ и гидродинамическим параметрам с помощью соотношения Марка – Куна – Хаувинка $[\eta]_\theta = K_\theta M_w^\alpha$.

Для исследуемого сополиамида это соотношение в θ -растворителе имеет вид

$$[\eta]_\theta = 1,396 \cdot 10^{-3} M_w^{0.5} \quad (1)$$

Константа K_θ связана с невозмущенными размерами цепи соотношением [7]

$$K_\theta = \Phi_0 (\bar{h}_\theta^2 / \bar{M}_w)^{\frac{1}{2}}, \quad (2)$$

где Φ_0 – универсальная константа Флори, для ПА равная $2,5 \cdot 10^{21}$ (по данным работы [8]); (\bar{h}_θ^2) – невозмущенный средний квадрат расстояния между концами цепи.

Среднеквадратичный радиус инерции $(\bar{R}_\theta^2)^{\frac{1}{2}}$ определен из соотношения

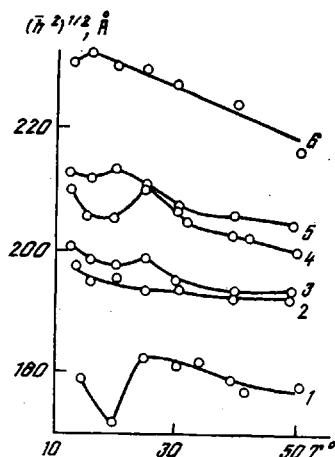
$$(\bar{R}_\theta^2) = 1/6 (\bar{h}_\theta^2) \quad (3)$$

Невозмущенные размеры цепи и параметры жесткости (гибкости) сополиамида и ПА-б и ПА-бб, являющихся его гомополимерами, представлены в табл. 1. Как видно, макромолекулы сополиамида имеют более короткие и гибкие цепи по сравнению с ПА-б и ПА-бб, которые относят к гибкоцепным полимерам [9].

Размеры макромолекул в исследуемых растворителях рассчитаны из данных вискозиметрии, при этом использованы следующие выражения [7]: $(\bar{h}^2) = (\bar{h}_\theta^2) \alpha_h^2$, $(\bar{R}^2) = (\bar{R}_\theta^2) \alpha_R^2$, где α_h , α_R , α_η – коэффициенты набухания, определяемые из соотношений $\alpha_h^3 = [\eta]/[\eta]_\theta$, $\alpha_R^3 = \alpha_h^{2.5}$, $\alpha_\eta^3 = \alpha_R^{2.43}$.

Соответствующие данные приведены в табл. 2. Полученные значения коэффициентов набухания свидетельствуют о том, что исследованные смеси являются хорошими растворителями для сополиамида и с увеличением содержания муравьиной кислоты их сродство к полимеру увеличивается. Размеры макромолекул также увеличиваются с возрастанием концентрации НСООН.

Известно, что муравьиная кислота взаимодействует с амидогруппами с образованием сильных водородных связей [8]. Сольватация макромолекул посредством водородных связей приводит к более вытянутым кон-



Температурная зависимость $(\bar{h}^2)^{1/2}$ сополиамида в смеси НСООН – глицерин состава 66 : 34 (1), 70 : 30 (2, 3), 75 : 25 (4, 5) и 80 : 20 (6). Температура растворения полимера 20 (1, 3, 5) и 30° (2, 4, 6)

формациям, что проявляется в увеличении их размеров. ПА в концентрированной НСООН ведут себя как типичные полиэлектролиты.

В исследованных нами растворах сополиамид не проявляет полиэлектролитных свойств, так как не наблюдается увеличения приведенной вязкости при снижении концентрации полимера. Присутствие в растворе значительного количества форминов, которые, являясь сложными эфирами, способны образовывать только слабые водородные связи с амидогруппами ПА, ослабляет взаимодействие полимер – растворитель. Кроме того, в смеси растворителей присутствует значительное количество воды (до 30 мол.%) [6]. Равновесная концентрация НСООН в исследованных смесях растворителей, как упоминалось выше, изменяется от 35 до 59 вес.%. Но несмотря на низкую концентрацию кислоты в первых двух

Таблица 1

Молекулярно-массовые и гидродинамические параметры полiamидов

Полиамид	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	$K_\theta \cdot 10^3$	$(\bar{h}_0^2)/\bar{M}_w$, Å · моль/г	$(\bar{h}_0^2)^{1/2}$, Å	$(\bar{R}_0^2)^{1/2}$, Å
ПА-6/66-4	2,95	1,396	0,678	141,4	57,7
ПА-6 *	6,80	1,800	0,833	145,0	—
ПА-66 *	3,20	1,900	0,903	170,0	—

* Данные для ПА-6 и ПА-66 (нефракционированные образцы) взяты из работы [8], $(\bar{h}_0^2)/\bar{M}_w$ и $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ рассчитаны из приведенных в работе значений $[(\bar{h}_0^2)/\bar{M}_w]^{1/2}$.

Таблица 2

Зависимость размеров макромолекул сополиамида и термодинамического параметра B от состава растворителя

НСООН : глицерин	$[\eta]$, дл/г	α_η	α_h	α_R	$(\bar{r}^2)^{1/2}$	$(\bar{R}^2)^{1/2}$	B
					Å	Å	
60 : 40	0,432	1,216	1,265	1,272	178,9	73,4	5,11
66 : 34	0,490	1,268	1,309	1,339	185,1	77,3	6,65
70 : 30	0,525	1,298	1,367	1,378	193,3	79,6	7,58
75 : 25	0,650	1,394	1,490	1,505	210,7	86,9	10,90
80 : 20	0,810	1,500	1,627	1,647	230,1	95,1	15,16
θ-растворитель	0,240	—	—	—	141,4	57,7	—

растворителях (табл. 2), взаимодействие полимера с растворителем остается значительным, на что указывают величины коэффициентов набухания и термодинамического параметра B .

Последний рассчитан по уравнению Штокмайера – Фиксмана [10]

$$[\eta]/\bar{M}_w^{1/2} = K_0 + 0,51\Phi_0 B \bar{M}_w^{1/2} \quad (4)$$

Интересно отметить, что интенсивность светорассеяния растворов в исследуемых растворителях не зависит от концентрации сополиамида и мала по величине. При добавлении KCl интенсивность увеличивается и наблюдается концентрационная зависимость. Можно предположить, что в растворах макромолекулы ПА образуют с молекулами растворителя непрерывную структуру, которая разрушается при добавлении электролита. Макромолекулы полимера приобретают конформацию статистического клубка.

Рассчитаны размеры макромолекул сополиамида в зависимости от температуры T (рисунок). Наблюдаются резкие изменения в области 20–25°. Ход кривых $(\bar{h}^2)^{1/2} - T$ зависит от растворителя и температуры растворения полимера. Инкремент показателя преломления от температуры практически не зависит.

Известно [9], что гибкость макромолекулярных цепей зависит от температуры. С увеличением температуры происходит разрыв внутримолекулярных водородных связей, разрушение макроциклов и возможен переход к конформации статистического клубка. Это может приводить к уменьшению размеров макромолекул, что отмечено для сополиамида в области температур >25° (рисунок).

Для ряда полимеров обнаружено, что температурная зависимость размеров макромолекул имеет экстремальный характер, положение максимумов и минимумов зависит от растворителя и ММ полимера [11]. Были высказаны предположения о конформационных превращениях, происходящих в макромолекулах при определенных температурах [7]. Конформационными переходами, вызванными изменением взаимодействия между боковыми группами, объясняют авторы работ [12, 13] экстремальную зависимость K_0 и $d\eta/dc$ от температуры для полиионаконатов, сополимеров бензилметакрилата с циклогексилметакрилатом и их гомополимеров.

В исследованных нами системах экстремальная зависимость размеров макромолекул сополиамида от температуры, вероятно, также обусловлена конформационным переходом. Изменение конформации макромолекул сополиамида может быть связано со свойствами многокомпонентного растворителя и соответственно с изменением взаимодействия полимер – растворитель от температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Фрунзе Т. М. Синтетические гетероцепные полiamиды. М., 1962. 524 с.
2. Начинкин О. И. Полимерные микрофильтры. М., 1986. 216 с.
3. Артамонов В. А., Коршунова Т. А., Чехович Л. П., Баран Г. М., Солдатов В. С. // Химия и технология воды. 1986. Т. 8. № 2. С. 51.
4. Маненок Г. С., Баран Г. М., Карпинчик Е. В., Артамонов В. А., Солдатов В. С. // Весці АН БССР. Сер. хім. науок. 1987. № 2. С. 84.
5. Маненок Г. С., Прокопчук Н. Р., Шингель И. А., Артамонов В. А., Солдатов В. С. // Весці АН БССР. Сер. хім. науок. 1987. № 4. С. 83.
6. Маненок Г. С., Баран Г. М., Артамонов В. А., Солдатов В. С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 10. С. 2110.
7. Твердохлебова И. И. Конформация макромолекул. М., 1981. С. 283.
8. Saunders P. R. // J. Polymer Sci. A. 1964. V. 2. № 8. P. 3155.
9. Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 10. С. 2171.
10. Stokmayer W. H., Fixman M. // J. Polymer Sci. C. 1963. V. 4. № 1. P. 137.
11. Тарасова Г. И. // Химия и технология высокомолекулярных соединений. 1973. № 4. С. 87.
12. Gargallo L., Guemes C. L., Radic D. // Europ. Polymer J. 1984. V. 20. № 5. P. 483.
13. Gargallo L., Radic D., Leon A. // Makromolek. Chem. 1985. B. 186. S. 1289.

Институт физико-органической
химии АН БССР

Поступила в редакцию
11.IV.1988