

УДК 541(64+14)

СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ВОДОРАСТВОРIMЫХ СОПОЛИАМИДОВ

© 1993 г. В. В. Петрова, В. А. Виленский, А. Ф. Маслюк, Ю. Н. Липатников, В. И. Штомпель,
Г. К. Березницкий, В. А. Кравчук

Институт химии высокомолекулярных соединений Академии наук Украины

252660 Киев, Харьковское шоссе, 48

Поступила в редакцию 14.07.92 г.

Показано, что прививка бензоина к сополиамиду существенно сказывается на структуре полимера из-за частичного разрушения существующих водородных связей и образования новых связей с участием бензоина и самоассоциации молекул бензоина в отдельные микрообласти, вызванной его несовместимостью с сополиамиидом. Введение бензоина в исходную реакционную систему приводит к изменению гибкости образующейся сополиамидной цепи, обусловливая кристаллизацию из высокозластического состояния. Теплофизическими исследованиями установлено, что процессы сегрегации в отдельной микрообласти обусловлены тем, что бензоин накапливается в аморфных областях сополиамида.

Ранее нами сообщалось, что методом поликонденсационной теломеризации в расплаве солей АГ (адипиновая кислота–гексаметилендиамин) и ЭП (этилендигликолевая кислота–пиперазин) была изучена реакция образования сополиамида с одновременной прививкой к нему бензоина (БН) (1 - 25 мас. %) [1]. Этот метод позволил синтезировать ряд светочувствительных водорасторимых сополиамидов (СВСП). Наличие в макрополиции СВСП большого числа гидрофильных фрагментов и фотоинициирующих (бензиновых) групп, придает этому сополиамиду свойства водорасторимости и светочувствительности. Прививка бензиновых групп приводит также к образованию трехмерной сетки сополиамида в процессе фотоинициированной полимеризации. Кроме того, было показано, что в изучаемой системе бензоин как типичный представитель кето-спиртов конкурентно реагирует с карбоксильными и аминными группами солей АГ и ЭП. Представляет интерес исследование структуры сополиамидов такого типа и структурных превращений на кристаллитном и надмолекулярном уровнях в компонентах при их фотохимической сополиконденсации.

В настоящей работе проведены рентгеновские и теплофизические исследования исходных полимеров и ряда сополиамидов на основе солей АГ и ЭП с различной концентрацией бензоина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеновские исследования проводили в области больших (установка ДРОН-4) и малых (установка КРМ-1) углов рассеяния в рентгеновском $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучении, отфильтрованном Ni-фильтром.

Кривые дифракционного рассеяния нормировались на поглощающий объем образца. Малоугловые дифрактограммы получали при щелевой коллимации рентгеновского пучка по методу Кратки [2]. Теплофизические исследования осуществляли на макрокалориметре в режиме температурного сканирования со скоростью нагревания 2.5 град/мин. Образцы исследовали в виде пленок, имеющих большую температурную предысторию вследствие отжига при 100°C в течение 6 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Объединение в одной полимерной цепи фрагментов адипиновой, этилендигликолевой кислот, гексаметилендиамина, пиперазина и бензоина, отличающихся химической природой, строением, полярностью и ММ, совместимостью, естественно, должно предопределить их влияние на формирование структуры сополиамида. В этой связи, используя порядок расчета совместимости компонентов сополиамида, предложенный Краузе [3], мы рассчитали параметры их взаимодействия χ . В табл. 1 приведены параметры взаимодействия между компонентами синтеза полимера: АГ + БН ($\chi_{\text{АГ}, \text{БН}}$), ЭП + БН ($\chi_{\text{ЭП}, \text{БН}}$) и сополиамида АГ + ЭП ($\chi_{\text{АГ}, \text{БН}}$) при температурах 25 и 235°C, а также критические величины этих параметров. Данные таблицы свидетельствуют, что согласно критерию Краузе, компоненты АГ, ЭП, БН несовместимы. Как показано в работе [4], отношение параметров $\chi_{12} / (\chi_{12})_{\text{kp}}$ может быть использовано в качестве критерия оценки степени несовместимости компонентов, образующих цепь блок-сополимеров. Из табл. 1 видно, что по степени несовместимости реагирующие компоненты образования сополиамида можно расположить

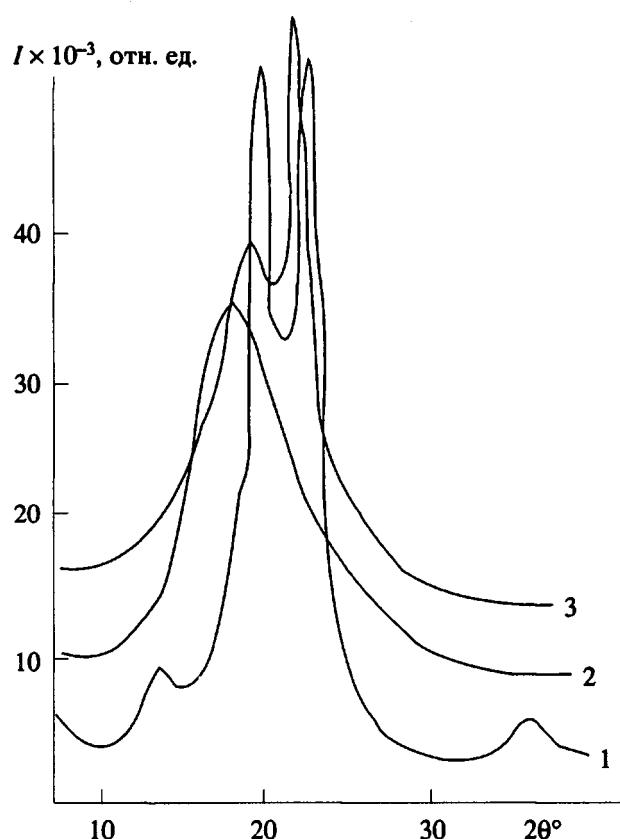


Рис. 1. Дифрактограммы рентгеновских лучей на образцах полiamидов на основе АГ(1), ЭП(2) и сополиамида АГ + ЭП(3).

жить в следующий ряд: (АГ + ЭП) > (ЭП + БН) > > (АГ + БН).

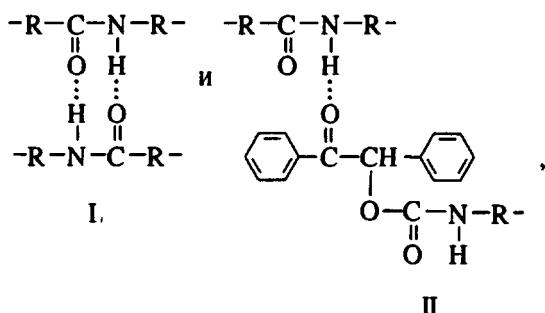
Сравнивая дифрактограммы исходных веществ, следует заключить, что полиамид на основе соли АГ имеет кристаллическую структуру (рис. 1, кривая 1), а полиамид на основе соли ЭП-аморфную (кривая 2). Сополиамид, полученный взаимодействием солей АГ и ЭП, имеет явно выраженную кристаллическую структуру (рис. 1, кривая 3), однако она отличается от кристаллической структуры ПА-66, структура которого

Таблица 1. Зависимость параметров Флори–Хаггинса от компонентного состава и температуры

Реагирующие вещества	$T, \text{ К}$	χ	$\chi_{\text{кр}}$	$\chi / \chi_{\text{кр}}$
АГ + БН	298	1.030	0.32	4.06
	513	0.75		2.34
ЭП + БН	298	2.86	0.33	8.67
	513	1.66		5.03
АГ + ЭП	298	0.38	0.0276	13.77
	513	0.22		7.97

должна выполнять роль эпитаксии. Это выражается в смещении основных максимумов кривых 1 - 3 по величине интенсивности. Характер изменения положения максимумов позволяет утверждать, что новая кристаллическая структура со-полиамида сформировалась как результат изменения пространственных характеристик элементарной ячейки $d(\text{\AA})$ в результате разрыва (ослабления) межмолекулярных связей, образованных водородными d_H и ван-дер-ваальсовыми $d_{\text{ВВ}}$ связями. В частности, $d_{\text{ВВ}}$ увеличивались от 4.35 до 4.46 \AA , а d_H от 3.77 до 3.9 \AA .

Ранее отмечалось, что прививка бензоина к сополиамиду обусловливает активную роль последнего в процессе фотополимеризации [1]. Кроме того, наличие привитого бензоина в сополиамиде существенно влияет на формирование физической сетки за счет межмолекулярных водородных связей. Последнее подтверждается данными рис. 2, на котором приведены кривые дифракции рентгеновских лучей на образцах сополиамидов, содержащих различное количество привитого бензоина. Видно, что изменение концентрации бензоина в системе сильно влияет на структуру сополиамида. Это выражается в том, что прививка 1% бензоина вызывает изменения в упорядочении плоскостей, образующих кристаллическую структуру сополиамида. При этом угловое положение основных максимумов $2Q = 19^{\circ}54'$ и $2Q = 22^{\circ}54'$ не изменяется, а наблюдаемое изменение затрагивает только интенсивность рефлекса, характеризующего упорядочение плоскостей, образованных водородными связями. Последующее увеличение содержания привитого бензоина до 5 мас. % в сополиамиде приводит к дальнейшему росту разупорядочения в системе тех же плоскостей. Сополиамиды, содержащие 15 - 25 мас. % привитого бензоина, характеризуются восстановлением структуры кристаллических плоскостей, образованных водородными связями. В сополиамиде с привитым бензоином происходит образование внутри- и межмолекулярных взаимодействий двух типов



т.е. водородной связи, существующей в полиамидах (I) и водородной связи, образованной с участием бензоина (II). Включение бензоина как концевого фрагмента в полиамидную цепь приводит к разупорядочению исходной (I) кристаллической структуры сополиамида, что было показано исследованиями на модельных соединениях.

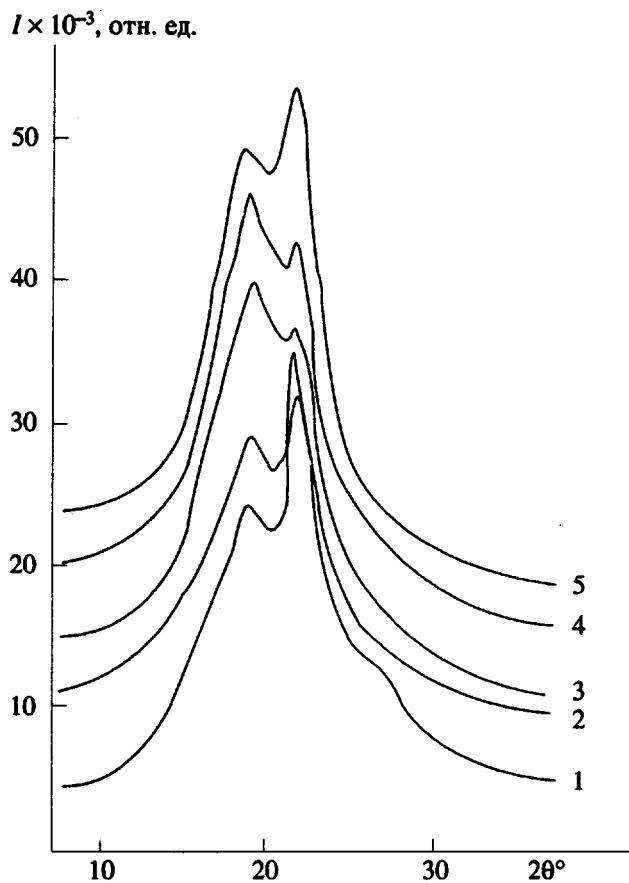


Рис. 2. Дифрактограммы рентгеновских лучей на образцах сополиамидов, содержащих различные количества бензоина: 1 - 1% БН; 2 - 5% (БН + гексаметилендиамин); 3 - 5% БН; 4 - 15% БН; 5 - 25% БН.

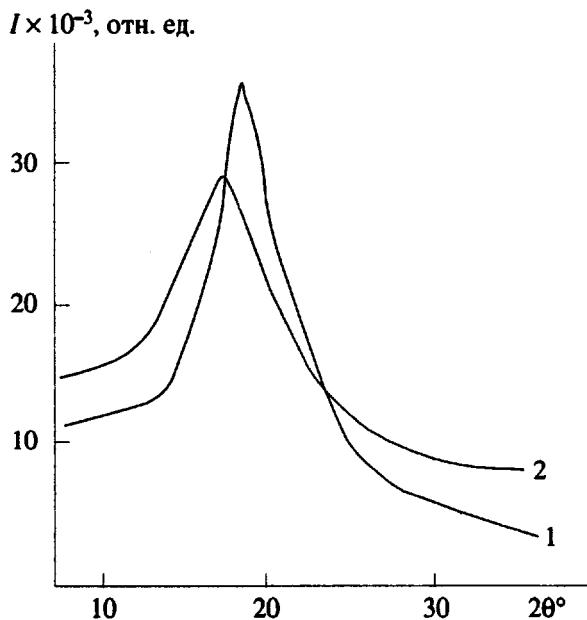


Рис. 3. Дифрактограммы рентгеновских лучей на образцах сополиамида: 1 - АГ + БН; 2 - ЭП + БН (молярное соотношение приведено в тексте).

Нами были синтезированы светочувствительные сополиамиды на основе солей АГ + БН, ЭП + БН в молярном соотношении АГ : БН = ЭП : БН = 1 : 2.

Сравнение рис. 1 и 3 показывает, что аморфная структура сополиамида ЭП в сравнении с сополиамидом ЭП + БН не претерпевает заметных изменений, тогда как на дифрактограмме сополиамида АГ + БН сохраняется кристаллический максимум, отвечающий за ван-дер-ваальсовые межцепочные взаимодействия ($2Q = 19^\circ 48'$). С этими же данными согласуются результаты теплофизических исследований, которые показывают, что бензоин способствует подавлению способности полиамида к кристаллизации в результате чего ΔH плавления понизились с 52 до 2.6 Дж/г (табл. 2).

Рассмотренные результаты дают основание заключить, что прививка бензоина к сополиамиду обусловливает развитие в нем двух противоположных процессов. С одной стороны, это - частичное разрушение существующих водородных связей и образование новых с участием бензоина, что отражается на кристаллической структуре сополиамида. Аналогичные результаты были получены в случае введения в цепь ПА-66 фрагментов соли ЭП [5]. С другой стороны, это - процесс самоассоциации молекул бензоина в отдельные микрообласти, вызванный его несовместимостью с молекулами сополиамида. Правильность такой точки зрения подтверждается данными, полученными при введении в реакционную систему сополиамид-бензоин гексаметилендиамина, количественно эквивалентного концентрации бензоина. Из рис. 2 видно, что гексаметилендиамин, взаимодействуя с бензоином, исключает его из участия в перестройке сетки водородных связей сополиамида, в результате чего дифракционная кривая 2 (рис. 2) имеет вид, характерный для полимера, в котором произошло обособление несовместимых компонентов (рис. 2, кривая 5).

Представляло также интерес выявить особенности взаимосвязи процесса формирования кристаллической структуры сополиамида с его надмолекулярной организацией. Естественно, что формирование кристаллической структуры полиамида на основе соли АГ в условиях ее взаимодействия с аморфной структурой полиамида на основе соли ЭП и БН, разрушающими систему межмолекулярных водородных связей, по-видимому, отразится на более высоком уровне организации структуры, а именно надмолекулярном. С этой целью были проведены рентгеновские исследования сополиамидов в области малых углов рассеяния. На рис. 4 приведены малоугловые дифрактограммы исходных полиамидов и сополиамидов, из которых следует, что исходные полимеры являются гетерогенными структурами, существенно отличающимися по плотности упаковки и обособленностью от окружающей аморфной фа-

зы. Сополиконденсация солей АГ и ЭП приводит к неадекватному изменению их гетерогенной структуры. Это видно из сравнения рентгеновских дифрактограмм, полученных на реальной системе и построенной из кривых 1, 2, 3 (рис. 4). Общность гетерогенного состава полиамидов (кристаллиты, домены, аморфные фазы) при изменении фазового состава сополиамида отражается только на величине большого периода.

Введение в сополиамид 5 мас. % бензоина привело к расширению дисперсии размеров жестких элементов структуры, результатом которого стало размывание малоуглового рефлекса (рис. 5, кривая 2). Рентгеновские исследования в области больших углов свидетельствуют об обособлении бензоина в отдельные микрофазы, приводящие к формированию новой надмолекулярной структуры сополиамида, проявляющейся в тенденции изменения большого периода от 50 до 46 Å. Преобразование интерференции в плато малоугловой дифрактограммы мы объясняем усреднением рассеяния рентгеновских лучей на кристаллах сополиамида, жестких доменах и ассоциатах бензоина.

Рассмотрим далее, как отразились изменения тонкой и надмолекулярной структуры в зависимости от качественного и количественного составов на теплофизических свойствах сополиамидов. На рис. 6 представлены калориметрические кривые (1, 2) исходных полиамидов на основе солей АГ и ЭП и кривая 3 сополиамида (АГ + ЭП). В табл. 2 приведены теплофизические характеристики этих полиамидов. Из рис. 6 следует, что в полном соответствии с рентгеновскими данными полиамид (соль АГ) кристалличен ($T_{\text{пл}} = 238^\circ\text{C}$, $T_c = 48^\circ\text{C}$), в то время как полиамид (соль ЭП) – аморфный полимер ($T_c = 20^\circ\text{C}$). Сополиамид (соль АГ + ЭП) является частично кристаллическим веществом, кристаллическая фаза которого характеризуется дефектной структурой. Это выражается в депрессии температуры плавления кристаллической фазы от 238 до 110°C и умень-

Таблица 2. Зависимость теплофизических характеристик сополиамидов от их компонентного состава

Состав полиамида	T_c	ΔC_p	$T_{\text{пл}}$	$\Delta H_{\text{пл}}$	T_c	ΔC_p	$T_{\text{пл}}$
исходный							
АГ	–	–	238	53.3	–	–	245
ЭП	20	0.33	–	–	-5	0.30	–
АГ + ЭП	-6	0.14	110	41.1	-5.5	0.18	–
АГ + БН	-9	0.49	36	2.6	18	0.20	70
ЭП + БН	5.5	0.36	–	–	-4.5	0.25	–
АГ + ЭП + 1%БН	2.5	0.21	–	–	23	0.26	–
АГ + ЭП + 5%БН	-7	0.26	–	–	-5	0.26	–
АГ + ЭП + 15%БН	-5	0.26	–	–	-4.5	0.22	–
АГ + ЭП + 25%БН	3.5	0.19	–	–	19.5	0.30	–

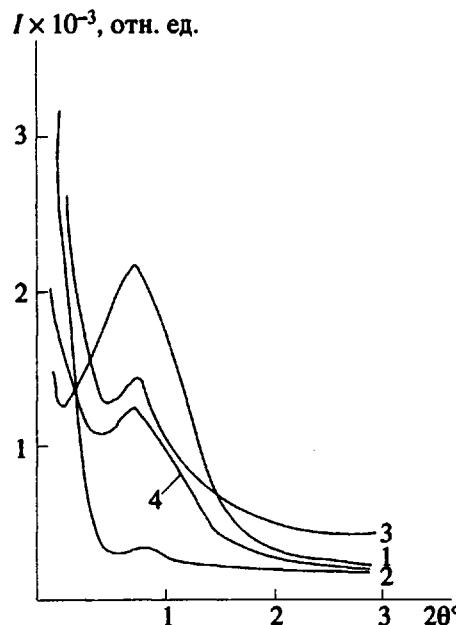


Рис. 4. Малоугловые дифрактограммы рентгеновских лучей на образцах полиамидов АГ (1), ЭП (2) и сополиамида АГ + ЭП (3); 4 – расчетная кривая вклада АГ + ЭП в рассеяние.

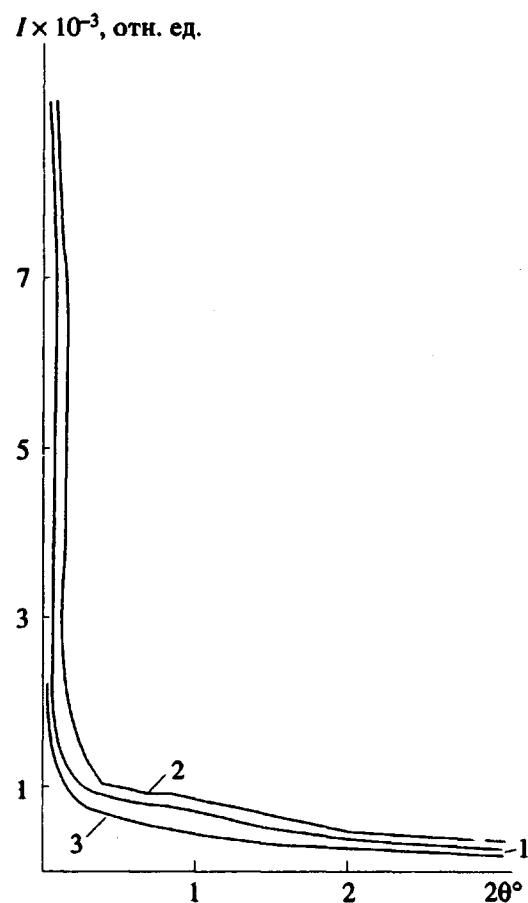


Рис. 5. Малоугловые дифрактограммы рентгеновских лучей на образцах сополиамидов, содержащих различное количество БН: 1 – АГ + ЭП + 1% БН; 2 – АГ + ЭП + 5% БН; 3 – АГ + ЭП + 25% БН.

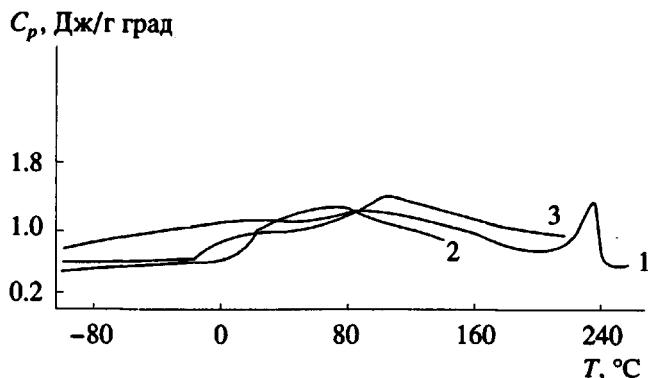


Рис. 6. Температурная зависимость удельной теплоемкости образцов полiamидов АГ (1), ЭП (2) и сополиамида АГ + ЭП (3).

шением ее количества, о чем свидетельствует понижение величины энталпии от 52.3 до 41 Дж/г (табл. 2). Данные табл. 2 показывают, что аморфная составляющая сополиамида (соль ЭП) обуславливает повышение гибкости цепи полимера, в результате чего он приобретает способность кристаллизоваться из высокоэластического состояния. Это новое свойство сополиамида, характеризующееся кристаллической компонентой и способностью аморфной составляющей стекловать, позволяет оценить энергетику состояния гибкой и жесткой компоненты сополиамида в условиях воздействия на них структурно-дезориентирующего элемента – бензоина.

Таким образом, исследование полiamидов и сополиамидов, полученных на основе солей АГ и

ЭП, приводит к формированию кристаллической структуры, размеры элементарной ячейки которой увеличены. Такой результат является следствием встраивания пиперазина (компоненты соли ЭП) в кристаллическую структуру сополиамида. Введение бензоина в реакционную смесь показывает, что он преимущественно влияет на систему межмолекулярных водородных связей. Изменением концентрационного содержания бензоина можно регулировать как его взаимодействие с сополиамидом, так и выделение его в отдельную фазу. Такой механизм поведения бензоина приводит к изменению гибкости цепи сополиамида, в результате которого он приобретает способность к кристаллизации из высокоэластического состояния. Из результатов теплофизических исследований следует, что процессы сегрегации в отдельной микрообласти обусловлены накоплением бензоина в аморфных областях сополиамида.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маслюк А.Ф., Березинский Г.К., Петрова В.В., Храновский В.А., Храмова Т.С., Кравчук В.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 9. С. 1939.
2. Kratky O. / J. Elektrochem. 1954. B. 58. N. 1. S. 49.
3. Krause S. / J. Macromol. Sci. Chem. 1972. V. 7. N. 2. P. 251.
4. Виленский В.А. Дис. ... д-ра хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1991.
5. Шилов В.В., Гомза Ю.П. // Доповіді АН Української РСР. 1991. № 2. С. 115.

Structural-Chemical Study of Photosensitive Water-Soluble Copolyamides

V. V. Petrova, V. A. Vilenskii, A. F. Maslyuk, Yu. N. Lipatnikov,
V. I. Shtompel, G. K. Bereznitskii, and V. A. Kravchuk

Institute of Chemistry of Macromolecular Compounds, Ukrainian Academy of Sciences,
Khar'kovskoe Sh. 48, Kiev, 252660 Ukraine

Abstract – The grafting of benzoin to copolyamide is shown to affect the structure of polymer significantly. This effect is shown to be due to the partial destruction of hydrogen bonds, the formation of new bonds involving benzoin, and to the association of benzoin molecules with each other to form separate microdomains. This last process occurs because of the thermodynamic incompatibility of benzoin with copolyamide. The addition of benzoin to the initial reaction mixture changes the flexibility of the copolyamide chains resulting in crystallization from the highly elastic state. Thermophysical studies show that segregation within a microdomain is governed by the accumulation of benzoin in the amorphous regions of copolyamide.