

УДК 541.64:539.2

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТАТИСТИЧЕСКОГО ТРОЙНОГО АЛИФАТИЧЕСКОГО СОПОЛИАМИДА

© 1994 г. А. П. Сафонов*, А. Б. Бурдин*, А. И. Суворова*,
Л. Л. Кузнецова*, К. В. Раков**

*Уральский государственный университет
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

**Частная научно-исследовательская фирма "Ранет"
620048, Екатеринбург, а/я 10

Поступила в редакцию 26.10.93 г.

Методами рентгеноструктурного анализа, поляризационной микроскопии, светорассеяния, ДТА, ДСК, термомеханическим методом исследована структура и термодинамические свойства статистического тройного алифатического сополимера на основе капролактама и солей гексаметилендиамина с адипиновой и себациновой кислотами. Получены диаграммы состояния растворов сополиамида в этаноле и N-метил-2-пирролидоне. Калориметрическим методом изучено гелеобразование в этих системах. Методами поляризационной микроскопии, ДТА, ДСК проведено сопоставление структуры и свойств геля, образовавшегося из раствора и блочного сополиамида. Сополиамид характеризуется очень малой степенью кристалличности, которая тем не менее во многом определяет его свойства. Результаты обсуждены с точки зрения наличия в структуре сополиамида микрокристаллитов, образованных межцепными водородными связями.

В настоящее время в промышленности для склеивания самых различных материалов от металлов до текстиля широкое распространение получили полиамидные клеи-расплавы, сочетающие высокую адгезионную и когезионную прочность. При склеивании тканей большое значение имеют низкие температуры плавления полиамидных kleев, которые достигаются совместной поликонденсацией мономеров различной химической природы [1, 2]. В литературе описано множество различных составов и способов получения таких сополиамидов [1 - 4], однако практически отсутствуют данные об их структуре, фазовом состоянии и физико-химических свойствах.

Такого рода исследования и стали целью настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил смешанный статистический сополиамид на основе 43 мас. ч. капролактама, 43 мас. ч. соли гексаметилендиамина и себациновой кислоты и 14 мас. ч. соли гексаметилендиамина и адипиновой кислоты. Температура плавления этого сополиамида ~140°C, и он используется в качестве клея-расплава. ММ исследованного сополиамида, определенная методом вискозиметрии по формуле [1]

$$[\eta] = 1.32 \times (0.24 \times 10^{-5})M,$$

составила 1.6×10^4 , что типично для ПА, получаемых методом блочной поликонденсации [1].

Термомеханические исследования проводили с помощью динамометрических весов Каргина по методике [5]. ДТА и ДСК измерения выполняли на калориметре "Градиент". Микроскопические исследования осуществляли с помощью компьютеризированной системы телевизионного анализа микроскопических изображений, полученных на микроскопе "Биолам-И", обрабатывая результаты с помощью пакета прикладных программ "Siams-340", предоставленных фирмой "Siams Ltd" (Екатеринбург). Малоугловое светорассеяние изучали на специально сконструированной установке, описанной в работе [6]. Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРФ 2.0 на медной полосе K_{α} , фильтрованной Ni. Фазовые диаграммы растворов получали методом точек помутнения [5], скорость нагревания и охлаждения составляла 10 град/ч. Калориметрические исследования проводили на калориметре МИД-200 с чувствительностью ячеек 0.22 В/Вт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена термомеханическая кривая сополиамида. Видно, что она имеет вид, аналогичный термомеханической кривой кристаллического полимера [5]: в интервале температур

$-10 \dots +130^{\circ}\text{C}$ деформация невелика и практически не зависит от T , стеклование отсутствует, и в интервале $130 - 150^{\circ}\text{C}$ наблюдается резкое возрастание деформации, связанное с переходом полимера в текущее состояние. Температуру резкого увеличения деформации принимали за $T_{\text{пл}}$ полимера. Она составила 134°C .

На рис. 2 приведена термограмма ДТА исследованного сополиамида в сравнении с термограммами кристаллического (ПЭ) и аморфного (ПС) полимеров. Видно, что термограмма сополиамида отличается как от той, так и от другой. С одной стороны, в отличие от аморфного ПС на кривой обнаруживается сильно размытый эндопик, с другой стороны, его величина намного меньше, чем для типичного кристаллического ПЭ. По термограмме ДТА не представлялось возможным определить энталпию плавления $\Delta H_{\text{пл}}$ сополиамида. Она была определена методом ДСК, рассчитанное значение удельной энталпии плавления составило 16.6 Дж/г .

Известно, что $\Delta H_{\text{пл}}$ всех алифатических гомополиамидов (ПА 6, ПА 66, ПА 610), являющихся частично кристаллическими полимерами, составляет $\sim 208 \text{ Дж/г}$ [7]. Из сопоставления этих величин следует, что $\Delta H_{\text{пл}}$ сополиамида на порядок меньше $\Delta H_{\text{пл}}$ гомополиамидов, что, видимо, указывает на его очень низкую степень кристалличности.

Относя $\Delta H_{\text{пл}}$ тройного сополиамида к $\Delta H_{\text{пл}}$ гомополиамида и полагая, что степень кристалличности гомополиамида не превышает 50% [1], оценили степень кристалличности сополиамида по формуле

$$\kappa_1 = \kappa_2 \frac{H_1}{H_2}, \quad (1)$$

где H_1 и H_2 – $\Delta H_{\text{пл}}$ сополиамида и гомополиамида; κ_1 и κ_2 – степень кристалличности сополиамида и гомополиамида соответственно.

Рассчитанное значение степени кристалличности сополиамида составило 4%.

Таким образом, результаты термомеханических, ДТА и ДСК исследований указывают, что несмотря на то что в процессе сополиконденсации тройного сополиамида формируется нерегулярно построенная макромолекула, способность сополиамида к некоторой кристаллизации сохраняется.

Поляризационная микроскопия оказалась нечувствительной к такой малой степени кристалличности: в поле скрещенных поляроидов образец не пропускал свет.

Методом малоуглового светорассеяния были получены температурные зависимости интенсивности рассеяния света пленкой сополиамида под

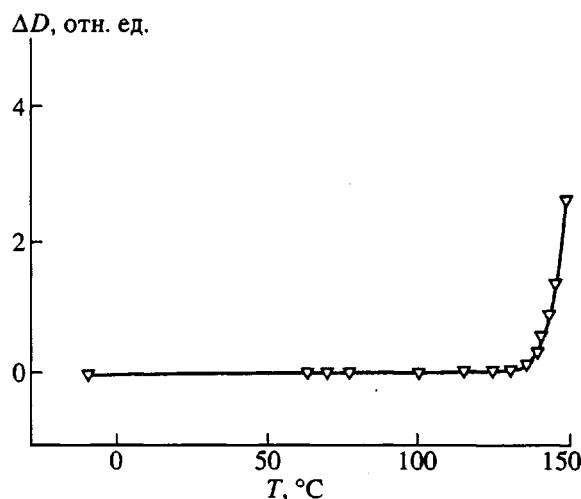


Рис. 1. Термомеханическая кривая сополиамида.

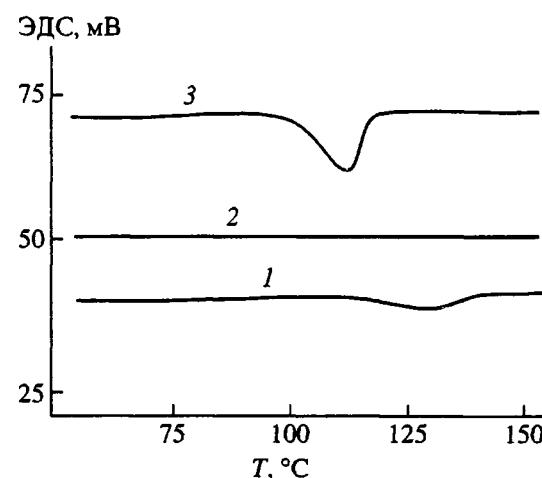


Рис. 2. Кривые ДТА образцов сополиамида (1), ПЭ (2) и ПС (3).

углом 12.5° в параллельных V_v и скрещенных H_v поляроидах, которые представлены на рис. 3.

Видно, что с повышением температуры в интервале $125 - 140^{\circ}\text{C}$ происходит плавный рост величины рассеяния в параллельных поляроидах, что связано с увеличением размера флюктуаций при переходе образца в текущее состояние. При этом значение рассеяния в скрещенных поляроидах невелико и мало изменяется с повышением температуры, что позволяет сделать вывод об отсутствии в блочном сополиамиде заметной кристалличности.

Результаты рентгеноструктурного анализа, выполненного по методу Дебая–Шерера, приведены на рис. 4. Видно, что на дифрактограмме наблюдается аморфное гало, а рефлексы, характерные для кристаллических образований, отсутствуют.

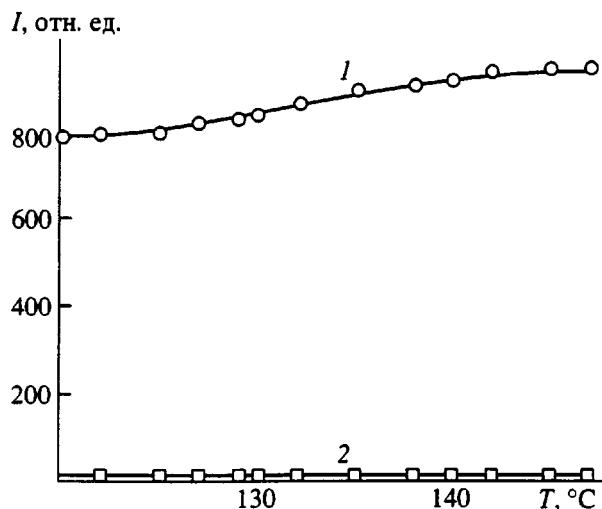


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности малоуглового рассеяния света пленкой сополиамида в параллельных (1) и скрещенных поляризаторах (2).

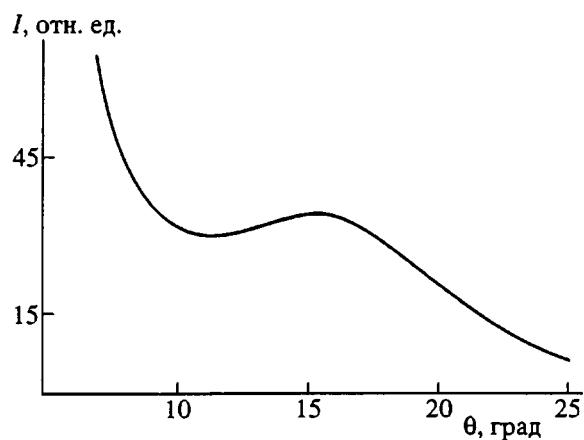


Рис. 4. Дифрактограмма порошка сополиамида при 25°C.

Таким образом, примененные стандартные методики структурного анализа оказались нечувствительными к малой степени кристалличности сополиамида. В литературе [8] приводятся результаты рентгеноструктурных исследований по специально разработанной методике тройного статистического сополиамида иного состава по сравнению с изученным нами. Было показано наличие двумерных упорядоченных областей в плоскости, перпендикулярной направлению макромолекулярных цепей при полном отсутствии порядка вдоль цепи. Было высказано предположение, что упорядочение достигается вследствие образования межцепных водородных связей. По-видимому, эти выводы могут быть распространены и на исследуемый сополиамид.

Известно, что фазовое состояние полимера играет особую роль в процессе его взаимодействия с низкомолекулярными жидкостями [5]. Учитывая это, провели исследование свойств растворов сополиамида в этаноле и N-метил-2-пирролидоне. При комнатной температуре сополиамид нерастворим, но при нагревании выше температуры плавления легко и полно растворялся. При охлаждении растворов до комнатной температуры по истечении некоторого времени наблюдали выпадение белого гелеобразного осадка.

На рис. 5 представлены диаграммы состояния растворов в этих растворителях. Известно, что процесс кристаллизации полимера из раствора носит кинетически заторможенный характер [9], поэтому диаграммы получали не охлаждением гомогенных, а нагреванием гетерогенных систем. Пограничные кривые 1 и 2 представляют местоположение температур плавления гелеобразного осадка в этаноле и N-метил-2-пирролидоне; из рисунка видно, что по форме они напоминают кривые ликвидуса, причем пограничная кривая для растворов в N-метил-2-пирролидоне расположена выше пограничной кривой в этаноле. Это указывает на то, что этиловый спирт более хороший растворитель для исследуемого сополиамида.

Пограничные кривые 1' и 2' отвечают равновесной степени набухания сополиамида в этаноле и N-метил-2-пирролидоне при разных температурах. Видно, что кривые напоминают выпуклые кверху правые ветви бинодалей. Кривая, отвечающая набуханию в этаноле, лежит ниже кривой набухания в N-метил-2-пирролидоне. Это также свидетельствует о том, что этиловый спирт более хороший растворитель для сополиамида, чем N-метил-2-пирролидон. Сополиамид начинает неограниченно растворяться в этаноле выше 50°C и в N-метил-2-пирролидоне выше 70°C.

Такие диаграммы описаны в литературе [10]. Они наблюдаются в системах, где происходит образование геля, узлы сетки которого образованы микрокристаллитами. При этом пограничные кривые 1, 2 отвечают плавлению микрокристаллитов, а кривые 1', 2' – жидкостному расслаиванию аморфных участков геля. Примером системы подобного рода является система ПВС–вода, подробно исследованная в работе [11]. Авторы предлагают представлять диаграмму состояния этой системы двумя в определенной степени независимыми кривыми: для аморфной части и для паракристаллической. Паракристаллической частью авторы называют микрокристаллиты, являющиеся узлами сетки геля. По-видимому, и диаграмму состояния исследованной нами системы можно объяснить подобным образом.

Поскольку в макромолекулах сополиамида отсутствует порядок в расположении мономерных звеньев вдоль цепи, можно предположить,

что образование микрокристаллитов кинетически затруднено. Об этом свидетельствует поведение растворов в изотермических условиях. Так, разбавленные растворы сополиамида, приготовленные при повышенной температуре, при охлаждении до комнатной температуры остаются гомогенными в течение 4 - 10 ч, после чего наблюдается образование белого осадка геля. Понятно, что в течение этого времени в гомогенном растворе происходит образование микрокристаллитов, которые становятся узлами сетки геля.

Кинетику процесса гелеобразования при 25°C исследовали в ячейке калориметра. На рис. 6 представлена кривая тепловыделения в процессе гелеобразования в 7%-ном этанольном растворе сополиамида. Видно, что в течение ~5 ч не происходит заметного выделения тепла, после чего начинается тепловыделение, продолжающееся в течение ~40 ч. Теплота, выделившаяся в ходе процесса, составила 18.4 Дж/г. Наличие теплового эффекта гелеобразования свидетельствует об изменении межмолекулярных взаимодействий в системе. Поскольку в процессе гелеобразования теплота выделялась, мы предположили, что при гелеобразовании в системе сополиамид-этанол контакты между молекулами полимера и растворителя заменяются более сильными взаимодействиями типа полимер-полимер. Таким взаимодействием может быть образование водородных связей между макромолекулами сополиамида, приводящее к образованию микрокристаллитов — узлов сетки геля.

Структура выпавшего геля была исследована методом поляризационной микроскопии. Оптическая картина при малом увеличении в поле скрещенных поляроидов представляла собой слабо светящееся пятно, при большом увеличении — набор светящихся точек на темном фоне. Размер анизотропных частиц определить не удалось, поскольку он лежал за пределом разрешающей способности светового микроскопа.

Высушенные от растворителя образцы геля сополиамида были исследованы методами ДТА и ДСК. Было обнаружено, что эндотермический пик плавления геля более резко выражен, чем у блочного сополиамида и находится в более высокотемпературной области. Рассчитанное значение $\Delta H_{\text{пл}}$ составило 26.6 Дж/г ($\Delta H_{\text{пл}}$ блочного сополиамида 16.6 Дж/г).

По формуле (1) была оценена степень кристалличности геля, она составила 6% (для блочного сополиамида 4%). Таким образом, результаты исследования геля и блочного сополиамида свидетельствуют о том, что при гелеобразовании из раствора формируется более равновесная структура, чем у блочного сополиамида.

Проведенное исследование физико-химических свойств сополиамида показало, что свойства

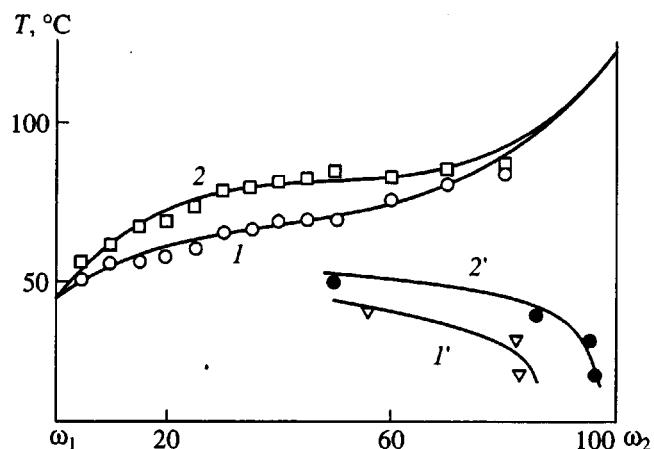


Рис. 5. Диаграмма состояния систем сополиамид-этанол (1) и сополиамид-N-метил-2-пирролидон (2). 1, 2 — кривые плавления геля, 1', 2' — кривые набухания.

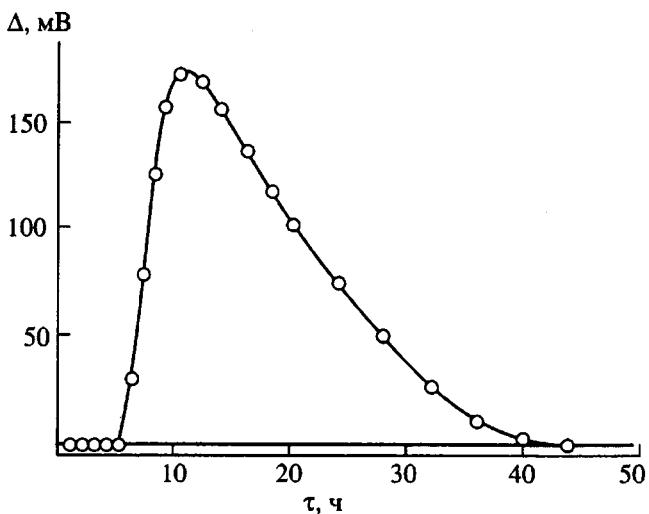


Рис. 6. Тепловыделение при гелеобразовании в 7%-ном растворе сополиамида в этаноле при 25°C.

статистического алифатического сополиамида во многом определяются особенностями его структуры, образованной аморфной сеткой, в узлах которой находятся микрокристаллиты, сформированные за счет водородных связей. Несмотря на то, что доля этих кристаллитов очень мала, именно они образуют каркас структуры сополиамида, обусловливая его поведение в процессах переработки и применения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В.В., Фрунзе Т.М. Синтетические гетерополиамиды. М.: Химия, 1969. С. 523.

2. Хонфф Г., Мюллер А., Венгер Ф. Полиамиды. М.: Химия, 1958. С. 540.
3. Леонтьева Н.В., Байдакова З.М. Производство пластмасс и синтетических смол. М.: НИИТЭХим, 1987. С. 220.
4. Родивилова Л.А., Бычков Б.Н. и др. Полиамидные конструкционные материалы. М., 1986. С. 190.
5. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
6. Андреева В.М., Долинный А.И., Бурдин А.Б., Кожевникова Е.А. // Термодинамика и кинетика фазовых переходов. Екатеринбург: Наука (Уральское отделение), 1992. С. 144.
7. Коршак В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970. С. 412.
8. Казарян Л.Г., Васильев В.А., Аэриэль А.Е., Маркович Р.З., Малкин А.Я. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 560.
9. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1976. Т. 1. С. 623.
10. Папков С.П. Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974. С. 255.
11. Кленин В.И., Кленина О.Б. // Процессы структурообразования в растворах и гелях полимеров / Под ред. Аверьяновой В.М. Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1977. С. 33.

Physicochemical Properties of Random Ternary Aliphatic Copolyamide

A. P. Safronov*, A. B. Burdin*, A. I. Suvorova*, L. L. Kuznetsova*, and K. V. Rakov**

*Ural State University, pr. Lenina 51, Ekaterinburg, 620083 Russia

**Private Research Company Ranet, box 10, Ekaterinburg, 620048 Russia

Abstract – The structure and thermodynamic characteristics of random aliphatic copolyamide based on caprolactam and hexamethylenediamine adipate and sebacate are investigated by roentgenography, polarization microscopy, light scattering, differential thermal analysis, differential scanning calorimetry, and thermomechanical analysis. The phase diagrams of the copolyamide solutions in ethanol and *N*-methyl pyrrolidone are obtained. Gel transition in such systems is studied by calorimetry. A comparison of the structure and characteristics of gels formed of solution and block copolyamide is performed using polarization microscopy, differential thermal analysis, and differential scanning calorimetry. The copolyamide is found to have extremely low crystallinity, which nevertheless substantially governs its characteristics. The experimental results are discussed in terms of microcrystallites formed due to interchain hydrogen bonding present in the structure of copolyamide.

Сдано в набор 30.06.94 г.	Подписано к печати 15.09.94 г.	Формат бумаги 60 × 88 ^{1/8}
Офсетная печать	Усл. печ. л. 22.0	Уч.-изд. л. 21.9
	Усл. кр.-отт. 140 тыс.	Бум. л. 11.0

Тираж 626 экз. Заказ 1666