ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1995, том 37, № 6, с. 1076 - 1079

УДК 541.64:536.7

# ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ТРОЙНЫХ СОПОЛИАМИДОВ

© 1995 г. А. И. Суворова, Т. В. Носкова

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

Поступила в редакцию 14.06.94 г.

Получены фазовые диаграммы двухкомпонентных систем на основе ε-капролактама, солей гексаметилендиамина с адипиновой и себациновой кислотами. Сополиконденсацией ε-капролактама, солей указанных кислот получены тройные, в том числе низкоплавкие, сополимеры ПА-6, ПА-66, ПА-610 различного состава. Построена диаграмма, связывающая температуры плавления сополимеров с их составом. Представив тройной сополимер как квазибинарный и используя уравнение Флори для двухкомпонентных статистических сополимеров, рассчитаны их температуры плавления. Показано, что таким способом можно предсказывать температуры плавления трехкомпонентных сополимеров различного состава.

Благодаря комплексу ценных свойств ПА термопласты продолжают занимать одно из ведущих мест в мировой промышленности полимерных материалов, опережая производство полиэфиров, поликарбонатов, полисульфонов. В последнее время появился интерес к смесям ПА с другими полимерами [1]. Однако наиболее простым и надежным методом модификации свойств ПА является сополимеризация различных лактамов и внутримолекулярных солей диаминов и двухосновных кислот.

В отечественной и мировой промышленности находят применение двойные и тройные сополиамиды (**СПА**), свойства которых определяются химическим составом и соотношением компонентов, используемых в синтезе СПА. Так, для получения низкоплавких ПА применяют двойные и тройные СПА, содержащие звенья ω-додекалактама (**ДЛ**), наличие которых в цепи снижает степень кристалличности, плотность, размер сферолитов и $T_{пл}$ СПА [2].

В работах [2 - 6] подробно исследованы свойства двойных и тройных СПА на основе ДЛ и других лактамов с солями аминокислот, показана зависимость их свойств от состава. Однако отсутствие производства отечественного ДЛ и одновременно необходимость получения экологически чистых низкоплавких ПА-клеев-расплавов для различных отраслей легкой промышленности заставляют искать пути получения полимеров с заданными характеристиками, исходя из имеющегося набора мономеров. В настоящей работе изучено фазовое равновесие в двухкомпонентных системах на основе ε-капролактама и солей гексаметилендиамина с адипиновой и себациновой кислотами, получены тройные СПА и проанализирована связь между составом СПА и их температурами плавления.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Двойные смеси ε-капролактам (**КЛ**)–соли гексаметилендиамина с адипиновой (**АГ**) и себациновой кислотами (**СГ**), АГ–СГ различного состава тщательно перемешивали и сплавляли. Температуру плавления смесей определяли на приборе Биотеус-РНМК при скорости изменения температуры 1 град/мин.

Синтез тройных СПА-6, СПА-66, СПА-610 различного состава проводили в расплаве при 280°С в течение 6 ч в инертной атмосфере. В качестве катализатора использовали 0.6 - 0.7 мас. % смеси адипиновой кислоты и воды, взятых в соотношении 30 : 10. ММ сополимеров определяли по вязкости растворов СПА в *m*-крезоле, используя уравнение, предложенное в работе [7] для двойных СПА. ММ сополимеров составляла 14.5 - 15.8 кг/моль. Значения $T_{пл}$ находили по плавлению образцов полимеров в тонком капилляре и по термомеханическим кривым, полученным при периодическом нагружении образцов. Напряжение, действующее на образец, $4.3 \times 10^3$ Па, скорость изменения температуры 1 град/мин. В области плавления всех сополимеров методом ДТА зафиксирован эндотермический пик, характерный для полимеров с невысокой степенью кристалличности.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны фазовые диаграммы двухкомпонентных систем на основе КЛ, СГ и АГ, которые имеют вид, характерный для кристаллических веществ с ограниченной взаимной растворимостью и простой эвтектикой [8]. Положение последней определяли как пересечение линий ликвидуса [3]. Корректность такого метода была подтверждена получением смесей, состав и $T_{пл}$

которых отвечали эвтектике. Линию солидуса, отделяющую область твердых растворов от систем, содержащих кристаллы одного из компонентов и жидкий расплав, получали как температуру начала разжижения в тонком слое расплава [3]. Соли образуют с КЛ эвтектические составы, обогащенные низкоплавким компонентом. В системе на основе смесей солей АГ и СГ состав эвтектики соответствует более равномерному соотношению между компонентами.

На рис. 2 показана зависимость $T_{пл}$ от состава двойных сополимеров, которая имеет вид, характерный для систем такого рода [7, 9]. Однако сравнение данных рис. 1 и 2 свидетельствует об отсутствии прямой связи между составами эвтектики в мономерных системах и $T_{пл}$ "квазиэвтектики" в системах сополимеров, полученных из солей с КЛ. Лишь в системе АГ–СГ и полиамиде, синтезированном на ее основе, эти составы близки (рис. 1а и кривая *3* на рис. 2). Последнее связано с подобием химического строения солей, вследствие чего заготовка цепи, возникающая в расплаве мономеров, сохраняется в том составе в сополимере. Такое утверждение находится в согласии с данными работы [10], в которой показано, что состав сополимера определяется лишь соотношением масс исходных мономеров.

На рис. 3 представлена зависимость температуры плавления от состава тройных сополимеров, полученных из АГ, СК, КЛ. Диаграмма подобна полученной в работе [4] для ПА на основе ω-додекалактама. Линии, соединяющие точки с одинаковыми температурами плавления, – изотермы плавления – отвечают различным составам тройных систем. Наиболее низкоплавким СПА соответствует область составов, ограниченная кривыми *1* - *3*. Значения $T_{пл}$ этих сополимеров на 80 - 100°С ниже, чем у гомополимеров ПА-6, ПА-66, ПА-610, которые получают из этих же мономеров.

Значительное понижение $T_{пл}$ обусловлено статистическим характером распределения звеньев цепи макромолекул таких сополимеров [11], приводящим к уменьшению числа регулярно расположенных по цепи межмолекулярных водородных связей.

Треугольная диаграмма позволяет выбрать составы СПЛ, имеющие заданную $T_{пл}$. Располагая данными по $T_{пл}$ большого числа тройных сополимеров, мы попытались, используя уравнение Флори для двойных статистических сополимеров [12], рассчитать $T_{пл}$ более сложных систем. При этом исходили из представления о среднестатистическом распределении звеньев в сополимере, зависящем только от количества взятых для синтеза мономеров [10, 11]. Полагая эквимолярную смесь двух компонентов за один компонент,

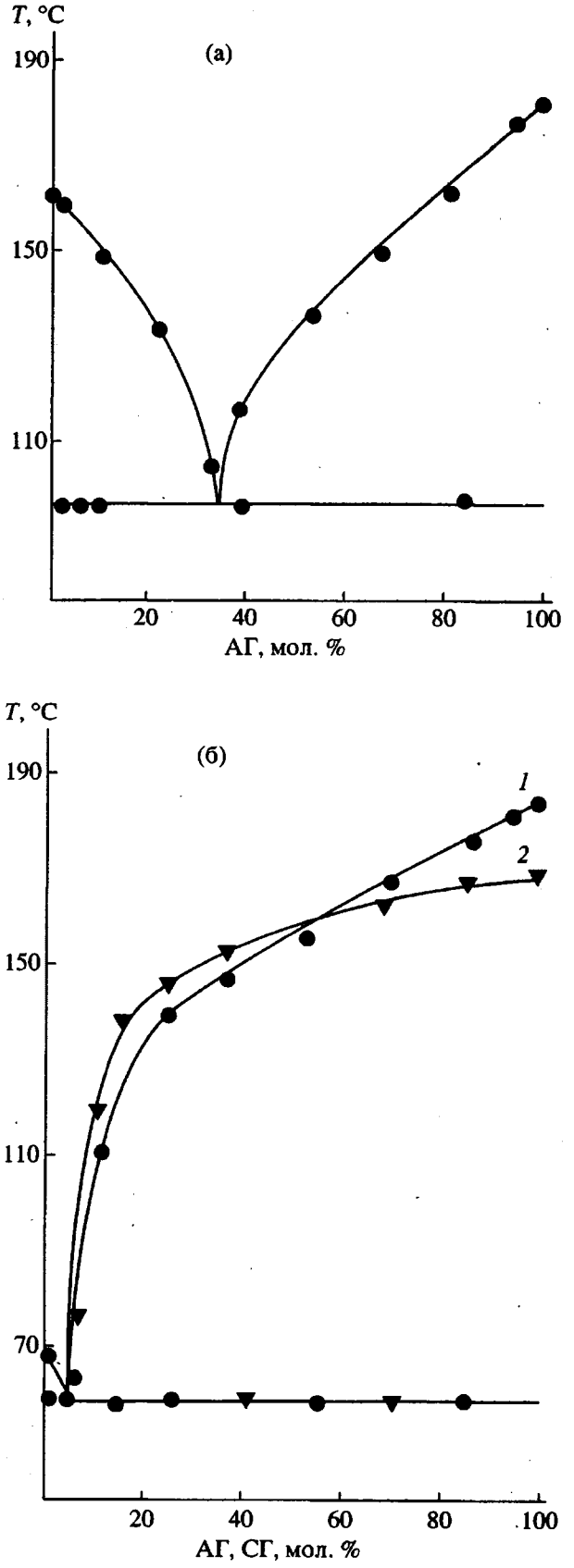


**Рис. 1.** Фазовые диаграммы мономерных систем СГ–АГ (а) и КЛ–АГ (*1*), КЛ–СГ (*2*) (б).

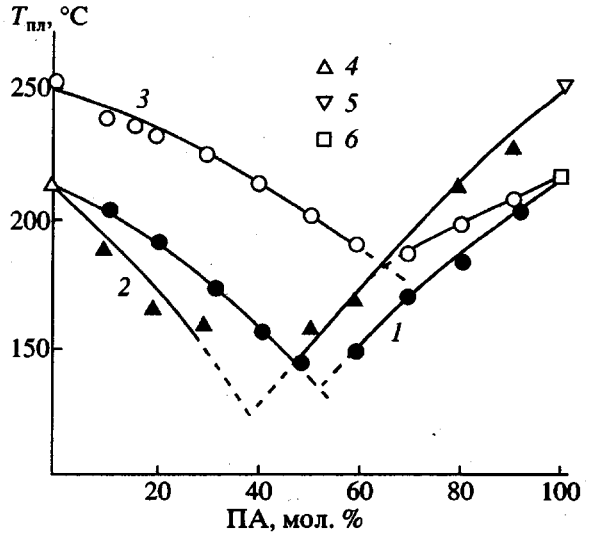


**Рис. 2.** Температуры плавления двойных сополиамидов в зависимости от их состава. *1* – ПА-6/ПА-610; *2* – ПА-6/ПА-66; *3* – ПА-66/ПА-610; *4* – ПА-6; *5* – ПА-66; *6* – ПА-610.

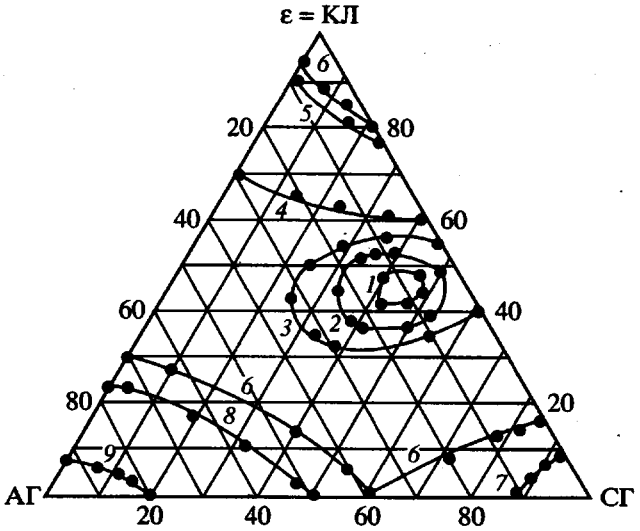


**Рис. 3.** Зависимость температур плавления сополимеров от их состава. Изотермы плавления при температурах 136 (*1*), 145 (*2*), 150 (*3*), 160 (*4*), 190 (*5*), 192 (*6*), 205 (*7*), 208 (*8*) и 237°C (*9*).

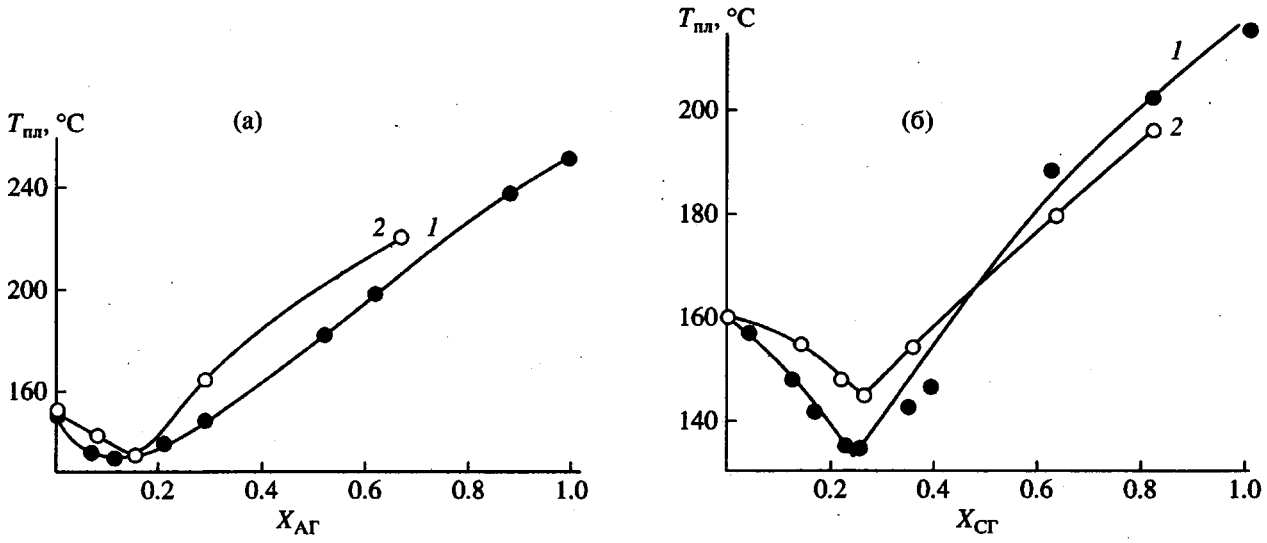


**Рис. 4.** Зависимость $T_{пл}$ тройного сополимера от молярного содержания АГ (а) и СГ (б) при эквимолярном соотношении КЛ–СГ (а), КЛ–АГ (б). *1* – опыт, *2* – расчет.

варьировали содержание третьего компонента. Тогда

$$\frac{1}{T_{пл}} - \frac{1}{T^0_{пл}} = -\frac{R}{\Delta H^0}\ln X_A,$$

где $T_{пл}$ и $T^0_{пл}$ – температуры плавления тройного СПА и гомополиамида со звеньями, соответствующими составу эквимолярной смеси мономеров; $\Delta H^0$ – его энтальпия плавления; $X_A = g_A M_A / g_i M_i$, где $g_A$, $g_i$ – массовые количества третьего компонента и общее количество всех компонентов с соответствующими ММ звеньев $M_A$ и $M_i$.

Необходимую величину $\Delta H$ рассчитывали по углу наклона графической зависимости $1/T_{пл}$ от $-\ln X_A$ [13]. Найденные таким образом величины энтальпий характеризуют свойства кристаллических СПА и составляют 78.2; 127.7; 101.6 Дж/г для ПА-6, ПА-66 и ПА-610 соответственно. По порядку величин $\Delta H$ соответствуют значениям, приведенным в работах [14, 15] для гомополиамидов, полученных при эквимолярном соотношении

мономеров. Степень кристалличности таких СПА имеет значения от 35 до 60% [15].

Однако, как отмечено в работе [13], найденные энтальпии меньше величин, полученных по $T_{пл}$ систем полимер–растворитель. Действительно, величина $\Delta H$, полученная нами при исследовании специально приготовленных систем ПА-610–бутилбензсульфонамид (пластификатор), составила 110.8 Дж/г, что несколько выше значения, полученного расчетом из данных для расплавов СПА. Такое различие в величинах $\Delta H$ вносит некоторые изменения в численные значения $T_{пл}$ при их расчете, но не влияет на характер концентрационной зависимости $T_{пл}$. Последняя показана на рис. 4 для двух систем, содержащих переменное количество звеньев АГ, СГ и эквимолярные количества смесей КЛ с одним из указанных мономеров. Вид полученных зависимостей аналогичен приведенному в работе [13] для двойных СПА. Согласие расчетных и экспериментальных значений вполне удовлетворительное. Наиболее низкие $T_{пл}$ имеют системы, обогащенные звеньями КЛ и СГ, содержащие лишь небольшое количество звеньев АГ.

Данные рис. 3, 4 и диаграмма $T_{пл}$ (рис. 2) показывают, что из мономеров, дающих высокоплавкие гомополиамиды, из-за нарушения регулярности строения цепи и статистического распределения звеньев трех ее составляющих (КЛ, АГ, СГ) можно получить достаточно низкоплавкие тройные СПА. При этом, используя предложенный оценочный метод расчета температур плавления тройных СПА, можно заранее прогнозировать $T_{пл}$, варьируя состав смеси мономеров при синтезе. Последнее расширяет возможности создания целой гаммы экологически чистых СПА-клеев-расплавов на отечественном сырье.

В заключение авторы выражают благодарность Л.Н. Варгановой и Ю.И. Мелентьеву за помощь в синтезе сополимеров.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gattiglia E., Turtirro A., Pedemonte E., Dondero G.* // J. Appl. Polym. Sci. 1990. V. 41. № 7/8. P. 1411.
2. *Фрунзе Т.М., Чердабаев А.Ш., Шлейфман Р.Б., Курашев В.В., Цванкин Д.Я.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 3. С. 696.
3. *Мясникова Р.М., Самарская В.Д.* // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 10. С. 739.
4. *Schaaf S.* // Kunstoffe. Plast. 1987. B. 34. № 6. S. 20.
5. *Казарян Л.Г., Васильева В.А., Азриэль А.Е., Маркович Р.З., Малкин А.Я.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 560.
6. *Yo Won Ho, Baik Doo Hyun* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1989. V. 27. № 3. P. 673.
7. *Коршак В.В., Фрунзе Т.М.* Синтетические гетероцепные полиамиды. М.: Химия, 1962.
8. *Аносов В.Я., Озерова М.Н., Фиалков Ю.Я.* Основы физико-химического анализа. М.: Химия, 1978.
9. *Фрунзе Т.М., Коршак В.В.* // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 2. С. 287, 342.
10. *Харитонов В.М., Фрунзе Т.М., Коршак В.В.* // Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957. Т. 9. С. 1136.
11. *Алексеева С.Г., Павлова А.Е., Урман Я.Г., Доброхотова М.К., Слоним И.Я., Фрунзе Т.М.* // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 7. С. 1505.
12. *Flory P.* // Trans. Faraday Soc. 1955. V. 51. № 6. P. 848.
13. *Мандельберн Л.* Кристаллизация полимеров. М.: Химия, 1966.
14. *Годовский Ю.К., Дубовик И.П., Иванова С.Л., Курашев В.В., Фрунзе Т.М., Слонимский Г.Л.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 2. С. 392.
15. *Haberkorn H., Illers K.H.* // Int. Symp. Makromolecules. IUPAK. Prepr. Florence, 1980. V. 2. P. 312.

# Melting Temperatures of Ternary Copolyamides

**A. I. Suvorova and T. V. Noskova**

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

**Abstract** – Phase diagrams of binary systems on the basis of ε-caprolactam and hexamethylene diamine salts of adipic and sebacic acids were studied. By means of copolycondensation of ε-caprolactam with the above salts, ternary copolymers of various compositions, including such low-melting systems as PA-66 and PA-610, were obtained. A phase diagram relating melting temperatures of the copolymers to their composition was constructed. Melting temperatures of ternary copolymers were calculated. The calculation scheme was based on the assumption that a ternary copolymer can be replaced by a quasi-binary one. The Flory equation for binary random copolymers was used. It was shown that this approach can be used to predict melting temperatures of ternary copolymers of various compositions.