

УДК 541.64:536.7:546.34

## ДИАГРАММЫ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ПОЛИ- $\epsilon$ -КАПРОАМИД-ДИМЕТИЛАЦЕТАМИД-ХЛОРИД ЛИТИЯ

© 2004 г. Л. А. Фенько, А. В. Бильдюкович, В. С. Солдатов

Государственное научное учреждение "Институт физико-органической химии"

Национальной академии наук Беларусь

220072 Минск, ул. Сурганова, 13

Поступила в редакцию 07.04.2003 г.

Принята в печать 16.12.2003 г.

Методами точек помутнения и спектротурбодиметрического титрования построены диаграмма фазового состояния трехкомпонентной системы поли- $\epsilon$ -капроамид-ДМАА-хлорид лития и фрагмент фазовой диаграммы системы поли- $\epsilon$ -капроамид-ДМАА-хлорид лития-вода. Определены области термодинамически стабильных составов, области аморфного разделения, студнеобразного состояния и разделения фаз, сопровождающегося кристаллизацией полимера и аддукта хлорида лития с растворителем. Элементный анализ кристаллосольваты показал, что его состав отвечает стехиометрическому отношению ДМАА : хлорид лития = 1 : 1. Проведено ИК-спектроскопическое исследование кристаллосольваты.

Растворы полимеров в органических растворителях, содержащих добавки неорганических солей, относятся к малоизученным системам, представляющим значительный практический и теоретический интерес. Известно применение растворителя ДМАА-хлорид лития для переработки хитина, целлюлозы, ПА ароматического ряда [1–3]. Нами было предложено использовать растворы поли- $\epsilon$ -капроамида (ПА-6) в ДМАА или ДМФА, содержащих хлорид лития, для получения микрофильтрационных мембран [4, 5]. Предварительные исследования этой системы показали, что в отличие от полужесткоцептных полимеров (целлюлоза, хитин и т.д.), растворы алифатических полиамидов обладают ограниченной стабильностью, что делает необходимым установление концентрационно-температурных границ растворимости полимера.

Цель настоящей работы – построение фазовой диаграммы системы поли- $\epsilon$ -капроамид-ДМАА-LiCl, а также установление пределов растворимости полимера под действием осадителя (воды).

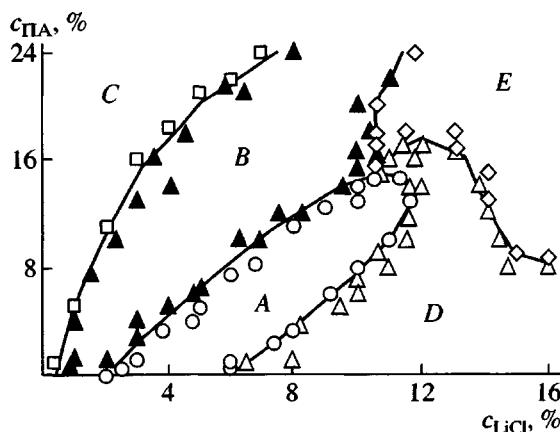
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил поликапроамид марки ПА-6-110 с  $M = 3.3 \times 10^4$ . ДМАА

E-mail: uf@ifoch.bas-net.by (Бильдюкович Александр Викторович).

(ч.д.а.) очищали вакуумной перегонкой. Использовали безводный хлорид лития (х.ч.).

Жидкие трехкомпонентные составы с различной концентрацией компонентов готовили в запаянных ампулах, которые выдерживали для гомогенизации систем в течение нескольких часов при 90–160°C. Приготовленные растворы в ампулах помещали в термостат, температуру в котором изменяли со скоростью 3 град/ч. Температуру перехода от однофазной системы к двухфазной и наоборот регистрировали методом точек помутнения [6]. Светопропускание составов измеряли с помощью проточного автоматического мутнометра М-101, кюветами служили запаянные ампулы. За равновесную температуру фазового разделения принимали среднее между температурами появления и исчезновения помутнения, которые различались не более чем на 1 градус. Состояние раствора и студня отмечали сначала визуально по помутнению и потере текучести раствора, а затем температуру плавления студней, извлеченных из ампул, определяли по методике [7]. Рентгенограммы студней снимали на рентгеновском дифрактометре "ДРОН-2" ( $CuK_{\alpha}$ -излучение, очищенное кварцевым монохроматором). Скорость сканирования сцинцилляционного счетчика составляла 1 град/мин.

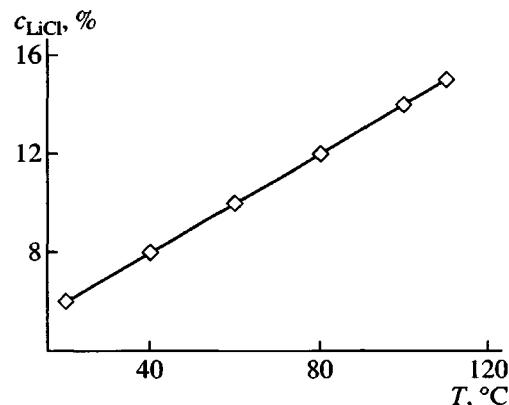


**Рис. 1.** Фазовая диаграмма системы ПА-ДМАА-LiCl при 20°C. A – гомогенный раствор, B – студень, C – студень и полимер, D – гомогенный раствор и кристаллосольват, E – студень и кристаллосольват.

ИК-спектры ДМАА и кристаллосольвата ДМАА–LiCl записывали на спектрофотометре “Nicolet Protege 460”.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В отличие от ароматических полиамидов растворение ПА-6 в ДМАА возможно только в присутствии LiCl и при повышенных температурах. Образование растворов объясняется с позиций механизма, предложенного в работе [8] для растворения ароматических ПА и предусматривающего разрушение системы водородных связей ПА при взаимодействии протона амидной группы с комплексом хлорид ион–макрокатион  $[\text{DMAA}]_x \cdot \text{Li}^+$ . В результате взаимного отталкивания зарядов и объемных эффектов происходит дальнейшее проникновение растворителя в структуру полимера. Образование макрокатиона  $[\text{DMAA}]_x \cdot \text{Li}^+$  подтверждено результатами исследований методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  и термохимическими измерениями [9, 10]. Качество растворителя зависит от концентрации и степени диссоциации соли и характера специфической сольватации образующихся ионов. Для исследуемой системы, чем выше концентрация полимера, тем большее количество LiCl необходимо добавить для образования гомогенного раствора. Так, для растворения 5% полимера достаточно 2% LiCl при 90°C, 10% полимера растворяется при концентрации LiCl 3.5% при 110°C, а для растворения 20% полимера необходимо добавить не менее 7.5% LiCl и повы-



**Рис. 2.** Температурная зависимость растворимости LiCl в ДМАА.

сить температуру до 135°C. При меньшей концентрации LiCl образуется гомогенный раствор, в котором присутствуют нерастворившиеся гранулы полимера. При понижении температуры раствор застуживается. Область C на рис. 1 ограничивает диапазон концентраций компонентов, при которых получение гомогенного раствора при  $T < 160^\circ\text{C}$  невозможно.

При выходе за пределы области C и последующем понижении температуры в зависимости от состава тройной смеси однофазный раствор может сохраняться гомогенным при нормальных условиях, застуживаться, а также в растворах могут протекать процессы кристаллизации. Область существования однофазных растворов при нормальных условиях ограничена как концентрацией LiCl, так и полиамида (рис. 1, область A). Растворы в области A гомогенны при нормальных условиях, и никаких изменений при их хранении в течение года и более не наблюдалось. При понижении температуры область существования гомогенных растворов сужается, однако вплоть до температуры замерзания ДМАА ( $-20^\circ\text{C}$ ) имеется узкий интервал концентраций компонентов, при котором система сохраняет гомогенность. В области A для ряда составов концентрация LiCl превышает порог его растворимости в ДМАА (рис. 2); это свидетельствует о том, что LiCl связан в комплекс не только с растворителем, но и с полимером. На возможность существования сильного межмолекулярного взаимодействия ПА с LiCl в отсутствие растворителя указывалось в работе [11] на основании исследования кинетики кристаллизации полимера в присутствии соли.

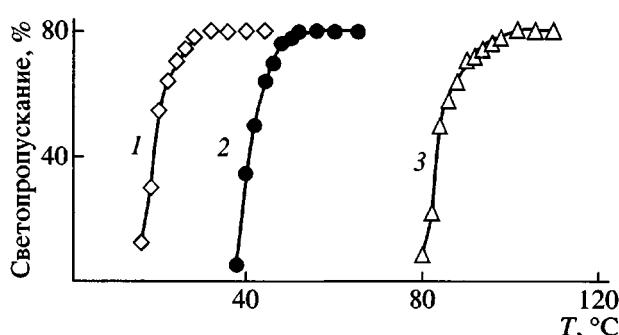


Рис. 3. Зависимость светопропускания от температуры для 5 (1), 9 (2) и 14%-ных растворов ПА (3) при концентрации LiCl 4%.

При снижении концентрации LiCl и переходе в область В прозрачный гомогенный раствор поламида, полученный при повышенной температуре, при охлаждении мутнеет и превращается в студень. При нагревании студень образует однородный гомогенный раствор. Этот переход полностью обратим и может осуществляться неограниченное число раз. При концентрациях  $\text{LiCl} < 4\text{--}4.5\%$  фазовый переход осуществляется в течение нескольких минут и его можно четко зафиксировать по изменению светопропускания раствора от температуры. Характерные зависимости представлены на рис. 3 для трех составов с различной концентрацией полимера. Чем выше концентрация полимера, тем выше температура, при которой гомогенный раствор превращается в студень. При приближении к границе области А и увеличении концентрации ПА процесс застудневания гомогенного раствора растянут во времени, что связано с более высокой совместимостью компонентов и повышенной вязкостью растворов. Для составов в концентрационной области В температуру фазового перехода определяли как по изменению светопропускания, так и по температуре плавления студней. На основании полученных данных построен фрагмент фазовой диаграммы, которая отделяет область гомогенных растворов А от области студнеобразного состояния В.

Процесс образования студня в концентрационной области В сопровождается параллельным процессом кристаллизации полимера. На дифрактограмме студня, полученного охлаждением концентрированного раствора полимера (рис. 4), четко фиксируется кристаллическая составляющая полимера, отвечающая  $\alpha$ -форме ПА. Интенсивность рефлексов для составов, лежащих вбли-

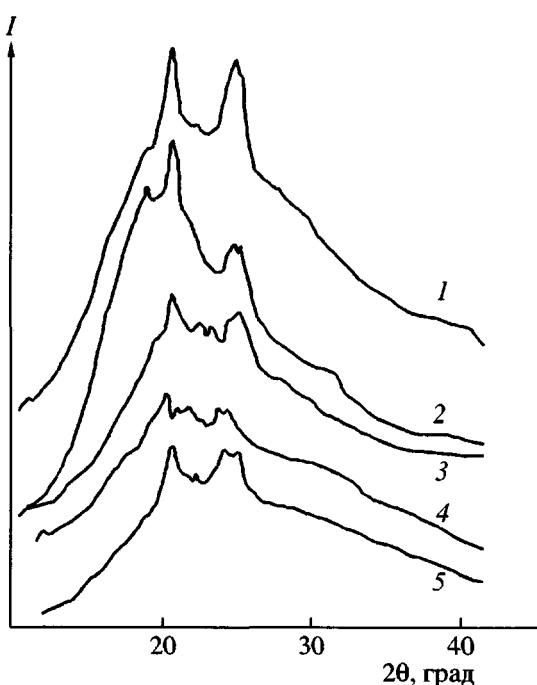


Рис. 4. Дифрактограммы студней ПА : LiCl : : DMAA состава 10 : 3 : 87 (1, 2), 9 : 6 : 85 (3) и 18 : 14 : 68 (4, 5). 1, 5 – студни, после отмычки растворителя холодной водой, 2–4 – исходные студни.

зи границы областей В и С, существенно выше, чем для составов вблизи границы областей А и В. При этом на дифрактограммах студней, полученных из растворов на границе областей В и А, наряду с  $\alpha$ -формой фиксируется присутствие  $\gamma$ -формы ПА. При отмыке студней водой интенсивность рефлексов возрастает. Таким образом, в области В имеет место сочетание аморфного и кристаллического равновесий при разделении фаз. Выделение кристаллической фазы полимера из растворов ПА-6 в 1,6-гександиоле и 1,2,6-гексантриоле отмечено в работе [12]. Особенностью исследуемой системы является то, что фазовое разделение раствор–студень происходит достаточно быстро. Это свидетельствует о том, что растворы ПА в DMAA-LiCl характеризуются высокой упорядоченностью структуры, что является предпосылкой быстрой кристаллизации полимера при их охлаждении.

В области D, т.е. при дальнейшем увеличении концентрации LiCl в растворе, при охлаждении и хранении растворов в нормальных условиях происходит рост кристаллов. В растворах с концентрацией ПА 10–14% наблюдается рост преимуще-

ственно отдельных кристаллов, при повышении концентрации полимера до 16–20% формируются поликристаллические образования. Этот процесс растянут во времени и длится несколько суток. Образующиеся кристаллы следовало бы отнести к кристаллизации непосредственно LiCl, как это вытекает из температурной зависимости растворимости в DMAA (рис. 2), либо к выделению кристаллического аддукта с растворителем. Образование кристаллических комплексов амидных растворителей с хлоридом лития описано в литературе. Авторами [13] выделены и исследованы кристаллические комплексы N-метилацетамида с хлоридом и бромидом лития состава 4 : 1. Установлено, что каждый ион лития координирован с четырьмя карбонильными кислородами, а галоид-ион связан с четырьмя группами NH. Были получены кристаллические комплексы хлорида и бромида лития с N-метилформамидом, N-метилацетамидом и ДМФА при стехиометрическом соотношении растворитель : соль = 4 : 1 [14].

Проведенный нами элементный анализ кристаллов, выделенных как из чистого DMAA, так и из растворов ПА в DMAA–LiCl, показал, что их состав отвечает кристаллическому комплексу DMAA с LiCl при стехиометрическом соотношении 1 : 1, что является несколько неожиданным результатом, учитывая близость химического строения ДМФА и DMAA. Следует отметить, что вопреки сложившемуся в литературе мнению [15], не удалось найти указаний на факт выделения кристаллических комплексов DMAA–LiCl и их спектроскопических или кристаллографических исследований. ИК-спектр выделенного кристаллосольваты представлен на рис. 5. В спектре кристаллосольваты наблюдается смещение полосы поглощения DMAA при  $1645\text{ cm}^{-1}$  (Амид I) к более низким волновым числам, что свидетельствует об ассоциации иона лития с карбонильным кислородом. Исчезает полоса поглощения при  $1549\text{ cm}^{-1}$  (Амид II) и появляется новая полоса при  $1508\text{ cm}^{-1}$ . Интенсивность полос поглощения Амид III ( $1266\text{ cm}^{-1}$ ) и Амид VI ( $590\text{ cm}^{-1}$ ) уменьшается, при этом полоса Амид VI смещается на  $9\text{ cm}^{-1}$  в высокочастотную область. Полученные результаты еще раз подтверждают механизм растворения ПА в DMAA–LiCl.

В области E раствор оказывается пересыщенным как относительно полимера, так и относительно LiCl, и при охлаждении идет застуднева-

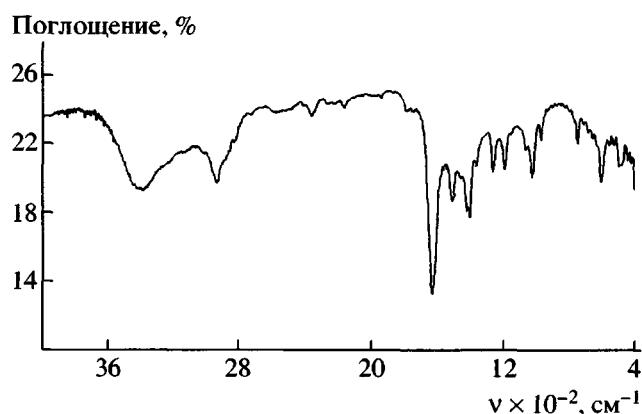


Рис. 5. ИК-спектр кристаллосольваты LiCl–DMAA.

ние раствора с кристаллизацией полимера, сопровождающееся выделением кристаллосольваты DMAA : LiCl, причем определяющую роль здесь играет скорость охлаждения раствора. При медленном охлаждении раствора сначала образуется кристаллический аддукт, а при быстром охлаждении раствор застудневает и из-за высокой вязкости переходит в состояние пасты. В результате образуется система с незавершенной кристаллизацией, и на дифрактограмме студня наряду с рефлексами, отвечающими кристаллической форме ПА, фиксируется широкое аморфное гало (рис. 4, кривая 4).

На основании полученных данных построена объемная фазовая диаграмма системы поли-ε-ка-проамид–DMAA–LiCl, представленная на рис. 6. Диаграмма ограничивает область существования однофазных растворов (область A на рис. 1) и является типичной для систем полимер–бикомпонентный растворитель, для которых верхняя критическая температура смешения при постоянной концентрации полимера проходит через минимум при изменении содержания LiCl в DMAA и находится ниже температуры замерзания DMAA. Особенность данной системы – сочетание аморфного и кристаллического равновесий при фазовом разделении растворов, осложняющееся кристаллизацией аддукта LiCl с растворителем.

Дополнительно была исследована система, в которую добавляли воду. Переход от однофазного раствора к двухфазной системе, который определяли спектротурбодиметрическим методом при 25 и  $110^\circ\text{C}$  при постоянном соотношении

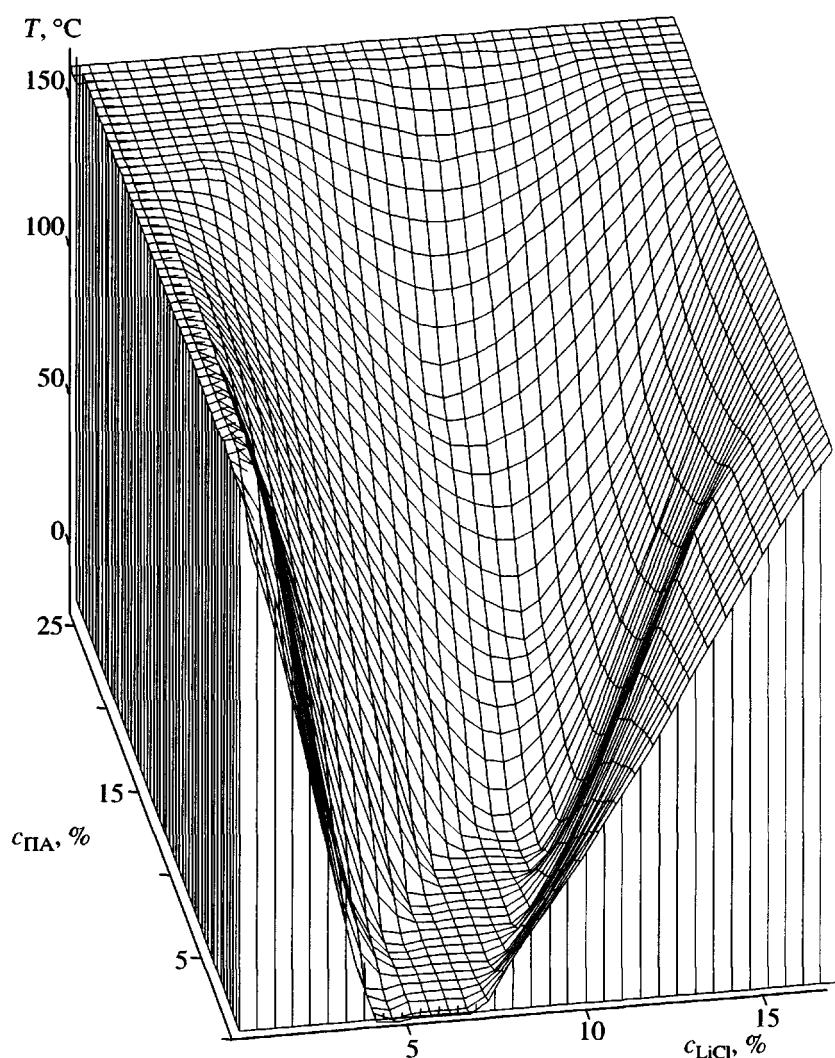


Рис. 6. Объемная фазовая диаграмма системы ПА–ДМАА–LiCl.

$\text{LiCl} : \text{ДМАА} = 10 : 90$ , отчетливо регистрируется по резкому изменению мутности. Следует отметить, что при добавлении уже 1 мас. % воды в 20%-ный раствор ПА при 20°C происходит фазовое разделение. При понижении концентрации полимера или повышении температуры раствора содержание воды, вызывающее фазовое разделение, соответственно увеличивается. На основании спектротурбодиметрических данных для растворов с добавками воды построен фрагмент тройной фазовой диаграммы системы ПА–(LiCl–ДМАА)– $\text{H}_2\text{O}$  при соотношении  $\text{LiCl} : \text{ДМАА} = 10 : 90$ . Пограничную кривую на диаграмме проводили между точками, соответствующими гомогенным и гетерогенным (застужевшим) составам. Диаграмма состояния системы ПА–(LiCl–ДМАА)– $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 7) имеет вид, характерный для

аморфного разделения: гомогенная область растворов сравнительно небольшая и сильно сужается по мере увеличения концентрации полимера в растворе. Даже в 5–6%-ный раствор ПА-6 при 25°C можно добавить лишь 3–4 мас. % воды, не вызывая фазового разделения раствора. Исследования температурно-концентрационных границ растворимости ПА в ДМАА : LiCl (90 : 10) показали, что в присутствии воды имеет место аморфное фазовое разделение растворов без протекания кристаллизации полимера. Причиной этого является изменение характера взаимодействия компонентов в присутствии воды. В работе [13] на основании калориметрических измерений сделан вывод о преимущественном взаимодействии карбонильной группы ДМАА с ионом лития через “водный мостик”. Аналогично взаимодействует

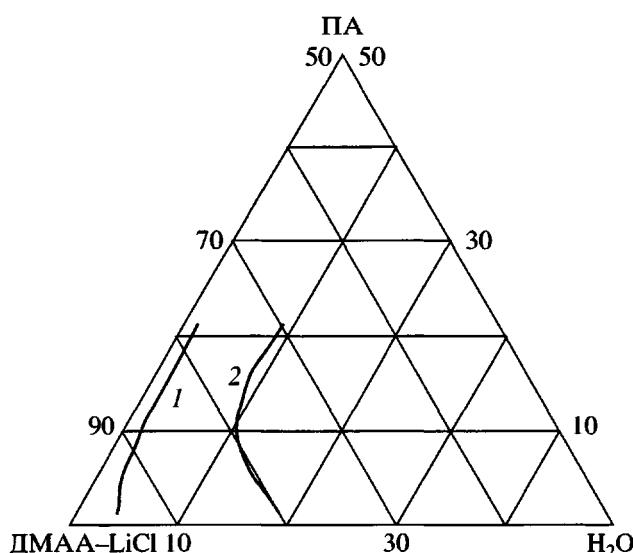
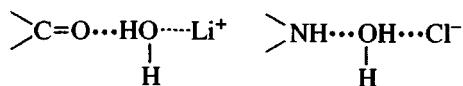


Рис. 7. Диаграмма состояния системы ПА-(LiCl-ДМАА)-H<sub>2</sub>O при 20 (1) и 110°C (2).

несольватированный хлорид ион с амидной группой полимера:



Это приводит к уменьшению растворимости полимера и, по-видимому, к нарушению упорядоченного расположения макромолекул, что затрудняет кристаллизацию полимера при застуднении раствора.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кодзи К., Канухиро И., Кэндзи О. Заявка 58-127736 Япония // РЖХим. 1984. 23Т3109П.
2. Turbak A. // Tappi J. 1984. V. 67. № 1. P. 94.
3. Bair T.I., Morgan P.W., Killian F.L. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 6. P. 1396.
4. Бильдюкович А.В., Фенько Л.А., Артамонов В.А., Капуцкий Ф.Н., Солдатов В.С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1496.
5. Бильдюкович А.В., Капуцкий Ф.Н., Баран Г.М., Фенько Л.А., Артамонов В.А., Солдатов В.С. А. с. 1234405 СССР // Б.И. 1986. № 20. С. 103.
6. Папков С.П. Равновесие фаз в системе полимер-растворитель. М.: Химия, 1983.
7. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
8. Panar M., Beste L.F. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 6. P. 1401.
9. McCormic C.L., Shen T.C. // Macromolecular Solutions/Ed. by Seymour R.B., Stahl C. A. New York: Pergamon Press, 1982. P. 101.
10. El Kafrawy A. // J. Appl. Polym. Sci. 1982. V. 27. P. 2435.
11. Bianchi E., Ciferri A., Tealdi A., Torre R., Valentini B. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 4. P. 495.
12. Mutsumasa Kyotani // J. Polym. Sci. 1979. V. 17. P. 103.
13. Bello J., Haas D., Bello H. R. // Biochemistry. 1966. V. 5. № 8. P. 2539.
14. Balasubramanian D., Rashid Shaikh // Biopolymers. 1973. V. 12. P. 1639.
15. Ram Gopal, Mohd Mukhtar Husain // J. Indian Chem. Soc. 1963. V. 40. № 12. P. 981.

## Phase Diagrams of a Poly( $\epsilon$ -caproamide)-Dimethylacetamide-Lithium Chloride System

L. A. Fen'ko, A. V. Bil'dyukevich, and V. S. Soldatov

State Research Institution, Institute of Physicoorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus,  
ul. Surganova 13, Minsk, 220072 Belarus

**Abstract**—The phase diagram of the poly( $\epsilon$ -caproamide)-dimethylacetamide (DMAA)-lithium chloride system and a fragment of the phase diagram of a poly( $\epsilon$ -caproamide)-DMAA-lithium chloride-water system were constructed using the methods of cloud points and spectroturbidimetric titration. Regions of thermodynamically stable compositions and regions of amorphous separation, gel-like state, and phase separation, accompanied by crystallization of the polymer and lithium chloride adduct with the solvent, were determined. The elemental analysis of the crystal solvate showed that its composition corresponds to the stoichiometric ratio of DMAA : lithium chloride = 1 : 1. The structure of the crystal solvate was studied by IR spectroscopy.