

1. *Albisetti C. J., England D. C., Hogsed M. J., Joyce R. M.* J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, № 2, p. 472
2. *Brand E., Stickler M., Meyerhoff G.* Makromolek. Chem., 1980, B. 181, № 4, S. 913.
3. *Stickler M., Meyerhoff G.* Makromolek. Chem., 1980, B. 181, № 1, S. 131.
4. *Зильберман Е. Н., Наволокина Р. А., Куварзина О. П.* Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2006.
5. *Баерас Г. И., Гедрайтус Р. Г., Кашкин А. В., Салучка С. Ф.* Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 12, с. 2626.
6. *Аржаков С. А., Зайнуллин С. З., Штаркман Б. П.* Докл. АН СССР, 1964, т. 154, № 1, с. 181.
7. *Johnson M., Karmo T. S., Smith R. R.* Europ. Polymer J., 1978, v. 14, № 6, p. 409.
8. *Dionisio J. M., O'Driscoll K. F.* Polymer Letters, 1979, v. 17, № 11, p. 701.

Дзержинский филиал
Горьковского политехнического института
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
24.VII.1985

УДК 541.64:532.77

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ СОПОЛИАМИДА, В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ

Маненок Г. С., Артамонов В. А., Шингель И. А.,
Прокопчук Н. Р.

В ряде работ [1–4] показано, что структура и свойства изделий, полученных из растворов полимеров, существенно зависят от природы растворителя, так как концентрированные растворы уже содержат структуры весьма схожие с простыми типами структур твердых полимеров [5].

В настоящей работе изучено влияние муравьиной кислоты и ее смесей с водой, глицерином и диформином (диформиатом глицерина) на структуру и механические свойства пленок сополиамида, сформованных из соответствующих растворов.

Исследуемый в работе полимер является продуктом совместной поликонденсации ϵ -капролактама и соли адипиновой кислоты с гексаметилендиамином. Среднечисленная молекулярная масса M_n нефракционированного образца сополиамида, определенная по концам группам [6], равна $1,5 \cdot 10^4$, средневесовым M_w , определенная методом светорассеяния в спиртовом растворе насыщенного CaCl_2 , составляет $2,8 \cdot 10^4$. Для исследования использовали образцы полимера в виде пленок, полученных мокрым формованием из 20 вес. % растворов с последующей отмывкой от растворителя водой и высушиванием при комнатной температуре. Для ИК-спектроскопических измерений получали пленки толщиной 6,7 и 12–15 мкм, для остальных 70–100 мкм.

В качестве растворителей использовали 99 вес. % муравьиная кислота (ч.д.а.) и ее смеси с водой, глицерином и диформином в соотношении 66 : 34. Как показано в работе [7], смесь НСООН – глицерин является многокомпонентной и содержит НСООН ~47 мол. % (40 вес. %), сложные эфиры кислоты с глицерином: α - и β -моноформины, α , α' - и α , β -диформины и следы триформина (в сумме ~21,5 мол. %), глицерин ~1 мол. % и воду ~30 мол. %. Из форминов преобладают α -моно- и α , α' -диформины. Глицерин (ч.) очищали вакуумной перегонкой. Диформин, полученный по методике [8], состоял в основном из α , α' -диформина и содержал в качестве примесей моно- и триформины (~10 мол. %).

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 (щелевая программа 3,8, условия регистрации 64/4/10) в области 400–4000 см^{-1} . Интегральные интенсивности полос поглощения определяли весовым методом. Под интегральной интенсивностью подразумевается площадь пика, ограниченная соответствующим интервалом волновых чисел и определенная весовым методом.

Кривые ДТА снимали на дериватографе фирмы МОМ типа ОД-103 на воздухе со скоростью повышения температуры 5 град/мин. Навески образцов составляли

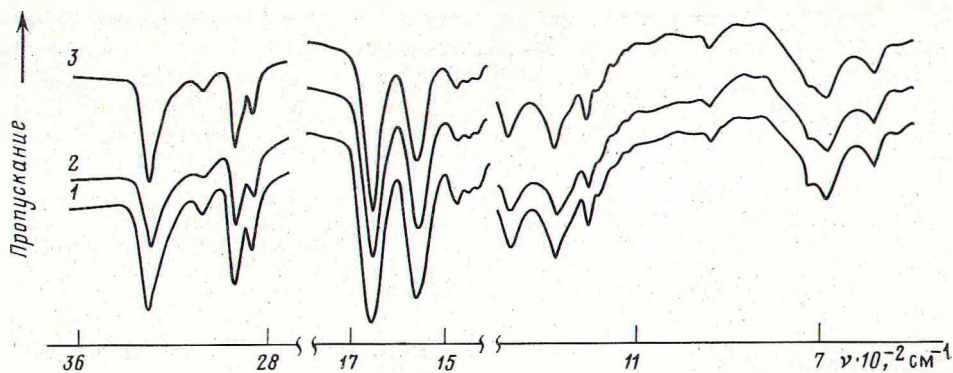
200 мг. Чувствительность гальванометра ДТА 1/1,5. В качестве инертного материала использовали окись алюминия, прокаленную до 1200° . Ошибка измерения температуры не превышала 2° .

Рентгеновские дифракционные кривые получали на установке ДРОН-2,0 с $\text{Cu K}\alpha$ -излучением при вращении образца. Из кривых рассчитана степень кристаллическости образцов.

Механические свойства сополиамидных пленок исследовали на приборе УМИВ-3 на воздухе при 20° . Расстояние между зажимами образцов 25 мм, скорость деформирования 5 мм/мин.

Содержание воды в образцах определяли высушиванием до постоянного веса при 60° в вакуумном эксикаторе над P_2O_5 .

ИК-спектры исследованных образцов сополиамида приведены на рисунке. При сравнении спектров пленок, полученных из разных растворителей, обнаружено, что растворитель не влияет на положение максимумов полос поглощения. В области $2000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах воздушно-сухих



ИК-спектры поглощения образцов сополиамида, полученных из растворов в 99 (1) и 65%-ной HCOOH (2) и смеси HCOOH — глицерин (3). Толщина образцов, исследованных в области $4000\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ 7 (1, 3) и 6 мкм (2); в области $1400\text{--}500\text{ см}^{-1}$ 12 (1) и 15 мкм (2, 3)

образцов наблюдается значительное снижение фона. Минимальное снижение фона, как видно из рисунка и табл. 1, у образца III, максимальное у образца II. Это соответствует уменьшению содержания воды в образцах сополиамида (табл. 2). Сплошное поглощение обусловлено присутствием молекул воды, связанных водородными связями как между собой, так и с другими молекулами. Это значит, что при формировании пленок из раствора в многокомпонентном растворителе в полимере указанных связей образуется значительно меньше, хотя условия формирования одинаковы для всех образцов.

Интегральные интенсивности полос валентного колебания N—H (3340 см^{-1}), амид I (1653 см^{-1}) и амид II (1558 см^{-1}) сильно зависят от растворителя (табл. 1). Наибольшая интенсивность полос наблюдается для образца, полученного из 99%-ной HCOOH .

Поскольку известно, что увеличение интегральной интенсивности поглощения валентных колебаний N—H может служить мерой энергии межмолекулярного взаимодействия в полиамидах [9, 10], из данных табл. 1 следует, что в образце, полученном из раствора в 99%-ной HCOOH , межмолекулярное взаимодействие значительно сильнее, чем в других образцах.

Рассмотрим взаимодействие исследуемых растворителей с полиамидом. Полиамид, растворенный в концентрированной муравьиной кислоте, приобретает свойства полиэлектролита. Добавление воды снижает степень ионизации полиамида и в 65%-ной HCOOH полиэлектролитный эффект практически отсутствует [11]. Вторые вириальные коэффициенты A_2 найлонов 6 и 66 в 65%-ной HCOOH очень низки по сравнению с 99%-ной HCOOH [12]. А так как исследуемый сополиамид состоит из блоков указанных по-

лимеров, то можно надеяться, что порядок изменения A_2 в этих растворителях тот же. В остальных растворителях сополиамид не проявляет полиэлектролитных свойств. Кроме того, растворимость сополиамида в многокомпонентной смеси в $\sim 1,5$ раза ниже, чем в 99 и 65 %-ной НСООН, а в смеси НСООН — диформин еще ниже. Формины, являясь сложными эфирами, в противоположность муравьиной кислоте, способны образовывать только слабые водородные связи с полиамидами. Таким образом, взаимодействие полимер — растворитель в смесях растворителей НСООН — глицерин и НСООН — диформин значительно ниже, чем в 99 и 65 % муравьиной кислоте.

Таблица 1

Данные ИК-спектроскопических измерений образцов сополиамида в зависимости от растворителя

Образец, №	Растворитель *	Положение максимумов полос поглощения, см ⁻¹			Интегральная интенсивность ИК-полос поглощения **, см ²			Снижение фона при 3600 см ⁻¹ , %
		N—H	амид I	амид II	N—H	амид I	амид II	
I	НСООН (99%)	3310	1653	1558	7,40	8,15	5,75	40
II	НСООН (65%)	3310	1653	1558	6,50	5,05	5,35	48
III	НСООН — глицерин (многокомпонентный)	3310	1653	1558	5,15	5,90	3,80	22
IV	НСООН — диформин	3310	1653	1558	4,05	—	—	—

* Температура растворения 30°.

** Интегральные интенсивности нормированы к толщине пленки 7 мкм.

Таблица 2

Структурные характеристики и механические свойства образцов сополиамида

Образец, №	Растворитель	Содержание воды, %	T _{пл} °	Степень кристалличности, %	σ , мПа	ϵ , %
I	НСООН (99%)	3,50	161, 184	32	13,6	33
	НСООН (65%)					
II	НСООН — глицерин	3,20	163, 185	40	8,6	64
III	(многокомпонентный)	—	—	—	—	—
IV	НСООН — диформин	—	—	—	7,8	26

По силе взаимодействия с сополиамидом исследуемые растворители можно расположить в следующий ряд: 99% НСООН > 65% НСООН > НСООН — глицерин > НСООН — диформин, который соответствует изменению интегральной интенсивности полос N—H (табл. 1) и соответственно изменению межмолекулярного взаимодействия в сополиамиде.

Таким образом, наибольшее межмолекулярное взаимодействие в твердом полимере наблюдается для пленок, полученных из растворов сополиамида в тех растворителях, которые сильнее взаимодействуют с сополиамидом.

Обнаружена практически линейная корреляция между изменением интегральной интенсивности полосы валентных колебаний N—H, являющейся мерой энергии межмолекулярного взаимодействия, и изменением прочности сополиамидных пленок (табл. 1, 2).

Для исследованных образцов определено относительное удлинение при разрыве ϵ (табл. 2). Корреляции между деформируемостью пленок и содержанием в них воды не наблюдается: наибольшую и практически одинаковую эластичность имеют пленки, сформованные из растворов сополиамида в 65 %-ной НСООН и в многокомпонентном растворителе.

Из данных ДТА следует, что образцы, полученные из растворов сополиамида в 99%-ной HCOOH и многокомпонентном растворителе, имеют две температуры плавления $T_{пл}$ (табл. 2). Это свидетельствует о том, что кристаллическая фаза полимера в данных образцах находится в двух кристаллических формах: γ -модификации с $T_{пл}=161-163^\circ$ и α -модификации с $T_{пл}=184-186^\circ$ [13]. Но соотношение α - и γ -модификаций в обоих образцах разное. Если в образце I содержится $\sim 60\%$ α - и $\sim 40\%$ γ -модификации, то в образце III, наоборот, $\sim 60\%$ γ - и $\sim 40\%$ α -модификации. Кристаллическая фаза сополиамида, полученного из 65%-ного HCOOH, состоит только из α -модификации с $T_{пл}=186^\circ$.

Суммарные теплоты плавления всех образцов одинаковы ~ 46 кДж/г, что свидетельствует об одинаковой степени кристалличности ($\sim 30\%$). По данным рентгеновской дифракции получены близкие значения степени кристалличности, за исключением образца III.

Положение максимумов полос поглощения образца II в α -модификации совершенно идентично наблюдаемому для образца III с содержанием $\sim 60\%$ γ -модификации и в области конформационно чувствительных полос амид III, амид V и амид VI. Вероятно, это объясняется наличием значительного количества α -модификации в образце III и, возможно, наложением полос поглощения α -, γ -модификаций и аморфной фазы.

Как видно из полученных данных, растворитель очень сильно влияет не только на межмолекулярное взаимодействие цепей, но также и на морфологический состав сополиамида и на $\alpha - \gamma$ -переход.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цилипоткина М. В., Тагер А. А. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 5, с. 1082.
2. Крохина П. С., Кулезнев В. П., Люсова Л. Р., Глаголев В. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 3, с. 663.
3. Зверев М. П., Зубов П. И., Бараш А. К., Никонорова Л. П., Иванова Л. В. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 3, с. 511.
4. Глазковский Ю. В., Малышева И. И. В кн.: Препринты III Междунар. симпоз. по хим. волокнам. Калинин, 1981, т. 1, с. 100.
5. Каргин В. А. Успехи химии, 1966, т. 35, № 6, с. 1006.
6. Нелсон У. Е. Технология пластмасс на основе полиамидов. М.: Химия, 1979, с. 216.
7. Маненок Г. С., Скаковский Е. Д., Солдагов В. С., Артамонов В. А. Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук, 1984, в. 4, с. 78.
8. Pat. 199873. — Printed in Chem. Zentralblatt., 1908, v. 79, № 11, S. 462.
9. Шаблыгин М. В., Пахомов П. М. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 8, с. 612.
10. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976, с. 315.
11. Saunders P. R. J. Polymer Sci., 1960, v. 43, № 141, p. 273.
12. Chiang R. J. Polymer Sci., 1960, v. 45, № 146, p. 524.
13. Артамонов В. А., Чехович Л. П., Прокопчук Н. Р., Солдагов В. С. Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук, 1983, № 3, с. 73.

Институт физико-органической химии
АН БССР

Поступила в редакцию
26.VII.1985