

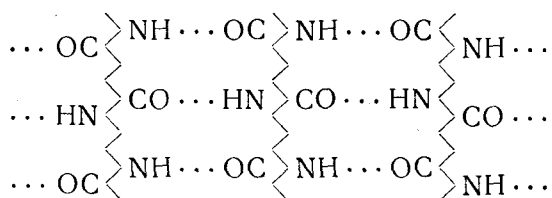
Л. П. ШЕВЧУК, В. А. КРАВЧУК, Є. Д. НІКОЛАЙЧУК

РЕНТГЕНОГРАФІЧНИЙ АНАЛІЗ ДЕЯКИХ ВОДОРОЗЧИННИХ ПОЛІАМІДІВ

Широкий діапазон можливостей синтезу однорідних поліамідів і сополіамідів дозволяє одержувати їх з найрізноманітнішими властивостями, в тому числі і такими, що забезпечують їх використання у виготовленні гнучких фотополімерних друкарських форм. Найбільш загальні властивості поліамідів визначаються їх молекулярною будовою [1].

З точки зору будови молекули, поліаміди належать до високомолекулярних сполук з міцелярною структурою, яка характеризується тим, що аморфна речовина включає в більшій чи меншій мірі кристалічні утворення навіть в тому випадку, якщо матеріал не піддавався орієнтації під дією зовнішніх сил. Докази наявності кристалічних включень наводяться в численних експериментальних працях [2, 3].

Під кристалічністю поліаміду часто розуміють стан впорядкованості частини його макромолекул. При ідеальному стані впорядкованості СО- і NH-групи сусідніх нитковидних молекул лежать, по Бріллу, точно одна проти одної, як це видно із структурної схеми найлону [4].



Виникаючи при цьому водневій зв'язки між СО- і NH-групами забезпечують високу міцність поліаміду, підвищують температуру плавлення і погіршують його розчинність.

Розглядаючи структуру макромолекул поліаміду, неважко передбачити, що в їх хімічних перетвореннях беруть участь лише амідні зв'язки, оскільки метиленові групи, які розташовані між амідними зв'язками, хімічно інертні. Це наводить на думку, що коли змістити в полімері окремі ланки молекули одну відносно другої так, щоб між СО- і NH-групами віддаль була різною, то зменшиться можливість утворення водневих зв'язків; при цьому поліамід буде більш еластичним, з кращою здатністю до розчинення. Аналогічні результати можна одержати шляхом заміщення атомів водню в NH-групах на різні радикальні групи [5, 6].

На цьому принципі основані різні методи модифікації як однорідних, так і змішаних поліамідів. Але найбільший інтерес, з точки зору розчинної здатності, викликають поліаміди з гетероатомами в головних поліамідних ланцюгах, що забезпечують високу еластичність і достатню

розчинність поліамідів в доступних розчинниках, в тому числі у воді [7—9]. Найдоступнішими в одержанні і найпридатнішими для виготовлення високоефективних фотополімерних друкарських форм, на думку авторів, є як однорідні, так і змішані поліаміди, що містять в поліамідному ланцюгу гетероатоми кисню. Оскільки вказані поліаміди вивчені дуже мало, то становить відповідний інтерес дослідження їх структури в залежності від різних умов одержання.

Одним з найбільш надійних джерел знання про структуру полімерів є рентгенографічний метод, тобто метод побудови кривих радіального розподілу електронної щільності шляхом інтегрального аналізу кривих інтенсивності розсіювання рентгенівських променів.

Метою нашої роботи було провести рентгенографічні дослідження структурних змін в поліамідних плівках різного складу при різних умовах їх виготовлення і на основі дослідження забезпечити одержання водорозчинних поліамідів з бажаними хімічними і фізичними характеристиками.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Рентгенографічні дослідження проводились на установці УРС-50 (при Cu-K_α випромінюванні, робочому навантаженні 30 *кв*, анодному струмові 5 *ма*). Монохроматичності рентгенівських променів досягли за допомогою Ni -фільтра товщиною 0,01 *мм*.

Структура синтезованих водорозчинних поліамідів порівнювалась із структурою сополіаміду марки 548, що дає вискоеластичні плівки з спирто-водних розчинів і має застосування у виготовленні фотополімерних друкарських форм.

Зразки досліджуваних поліамідів виготовляли у вигляді плівок розміром 2×3 *см*, товщиною 0,5 *мм* із спирто-водних розчинів таких поліамідів:

зразок 1 — із спирторозчинного сополіаміду марки 548;

зразок 2 — з водорозчинного сополіаміду з часом синтезу 9 *год*;

зразок 3 — з однорідного водорозчинного поліаміду з часом синтезу 9 *год*;

зразок 4 — зі змішаного водорозчинного поліаміду, одержаного шляхом додавання до спирто-водного розчину однорідного водорозчинного поліаміду з часом синтезу 9 *год* спирто-водного розчину сополіаміду марки 548 в кількості 10% з наступним перемішуванням цих розчинів з допомогою механічної мішалки на протязі 3 *год*;

зразок 5 — з водорозчинного сополіаміду, одержаного шляхом нагрівання однорідного водорозчинного поліаміду (зразок 3) і сополіаміду марки 548 до розплавлення на металевій бані і наступного змішування в такому ж кількісному співвідношенні, як і для зразка 4, на протязі 2 *год* при постійному перемішуванні і температурі 200°C в атмосфері вуглекислого газу;

зразок 6 — за складом ідентичний зразкові 5, але відрізняється тим, що він виготовлений не зі спирто-водного розчину поліаміду, а методом пресування при температурі 120°C.

Для кількісного порівняння зміни структур досліджуваних зразків визначали міжплощинні відстані d/n найбільш інтенсивних ліній рентгенограм, одержаних при зйомках рентгенівською камерою РКСО-2 [11].

Для простішої порівняльної оцінки кристалічності зразків використовували найбільш інтенсивні кристалічні рефлекси і аморфні гало [12].

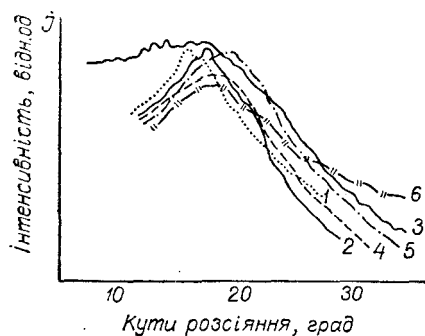
Криві інтенсивності рентгенівських променів, зображені на рисунку, знімали на мікрофотометрі МФ-4.

Дані досліджень наведені нижче у вигляді таблиці.

№ зразка	2 θ	$\lg 2\theta^\circ$	θ°	d, μ	% кристалічності
1	29,0	0,3625	10°18'	4,43	35,0
	36,0	0,4500	12 5	3,67	
2	31,0	0,3870	10 36	4,27	38,0
	35,0	0,4370	11 48	3,86	
	18,0	0,2250	6 21	8,48	
	23,0	0,2870	8	5,52	
3	27,5	0,3430	9 30	4,66	42,0
	36,0	0,4500	12 9	3,66	
	42,5	0,5300	14	3,17	
	52,5	0,6600	16 39	2,69	
	25,1	0,3100	8 42	5,08	
5	27,0	0,3400	9 21	4,71	30,5
6	28,1	0,3500	9 39	4,61	22,5

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

З результатів досліджень, наведених вище і на рисунку видно, що кристалічність водорозчинних поліамідів залежить від їх складу та умов, в яких вони одержані. Зразок 2 за процентом кристалічності наближається до поліаміду марки 548, але має трохи кращу впорядкованість макромолекул, що пояснюється кількісним складом вихідних компонентів.



Графік залежності інтенсивності дифрагованих променів поліамідних зразків від кутів розсіяння:

1 — спирторозчинний сополіамід марки 548; 2 — водорозчинний сополіамід з часом синтезу 9 год; 3 — водорозчинний однорідний поліамід з часом синтезу 9 год; 4 — змішаний водорозчинний поліамід (однорідний поліамід з часом синтезу 9 год і поліамід марки 548); 5 — водорозчинний сополіамід, одержаний сплавленням однорідного водорозчинного поліаміду і сополіаміду марки 548; 6 — сополіамід за складом ідентичний 5, але одержаний методом пресування.

Порівнюючи зразки 2 і 3, які одержані в однакових умовах, можна констатувати, що зразок 3 має найбільш впорядковану структуру (процент кристалічності — 42). Це свідчить про те, що змішані поліаміди мають цілий ряд таких властивостей, які відсутні в однорідних (краща розчинність, більша еластичність, зменшена крихкість).

Рентгенограма зразка 4 відрізняється від рентгенограми зразка 2 тим, що замість двох кристалічних рефлексів спостерігається тільки один. Це вказує на різке зменшення кристалічної фази (до 20%), викликане відсутністю хімічного зв'язку між макромолекулами двох поліамідів — розчинного і нерозчинного у воді, що підтверджується їх розшаруванням при тривалому витримуванні спирто-водної суміші цих полімерів. Кристалічність зразка 5 порівняно із зразком 4 збільшилась до 30%. Це свідчить про впорядкованість частини макромолекул, яка посилюється наявністю хімічного зв'язку між окремими розчинними і нерозчинними у воді ланками цих макромолекул. При тривалому зберіганні спирто-водний розчин цього сополіаміду не розшарується.

Порівнюючи зразки 2 і 5, можна ствердити, що зниження кристалічності в зразку 5 обумовлюється більш складною будовою макромолекул даного сополіаміду.

Однакові за складом зразки 5 і 6 відрізняються різним процентом кристалічності в їх структурі, що пояснюється впливом розчинника на впорядкованість макромолекул. В розчиннику макромолекули можуть частково «розпрямляти» свої клубки і після випаровування розчинника стати більш впорядкованими, що не властиве макромолекулам зразка, виготовленого методом пресування. Крім того, під час пресування відбувається також часткове руйнування впорядкованості окремих ланок макромолекул. Внаслідок цього кристалічність зразка 6 нижча, ніж зразка 5.

З другого боку, величина міжплощинної відстані найбільш інтенсивної лінії рентгенограми зразка 6 вказує на те, що його кристалічність повинна бути вищою ($d/n=4,61$), ніж зразка 5 ($d/n=4,71$). Порушення існуючої закономірності між величиною міжплощинної відстані і кристалічністю, на наш погляд, пояснюється високою щільністю макромолекул зразка 6, викликаною пресуванням.

ВИСНОВКИ

1. Синтезовані нами водорозчинні однорідні поліаміди характеризуються високим ступенем кристалічності (більше 40%), тобто високою впорядкованістю частини макромолекул, що забезпечує одержання з них плівок високої міцності.

2. Водорозчинні сополіаміди в порівнянні з однорідними поліамідами характеризуються більш низькою кристалічністю. Причому із збільшенням числа мономерів, що входять до складу сополіаміду, кристалічність останнього відповідно зменшується, а еластичність збільшується. Це дає можливість одержувати водорозчинні сополіаміди з потрібними властивостями, відповідно змінюючи склад і кількість мономерів.

3. Як однорідні, так і змішані водорозчинні поліаміди завдяки своїм структурним характеристикам можуть бути використані для виготовлення фотополімерних матеріалів з різноманітними властивостями.

ЛІТЕРАТУРА

1. H. Hendus. *Naturwiss.*, **31**, 331, 1959.
2. Г. Хопф. *Полиамиды*. М., 1958.
3. A. Müller, M. Herbst. *Kunststoffe*, **41**, 1951.
4. R. Brill. *Naturwiss.*, **29**, 220, 1941.
5. *Comp. und.*, **249**, 2076, 1950.
6. Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности, № 6, 1965.
7. Английский патент № 562370, 1944.
8. V. Hill. *Fibers and Synthetic Materials*, Elsevier, Amsterdam, 1953, p. 317.
9. Известия в области науки о полимерах, т. 51, 156, 1961.
10. Р. Хувинк, А. Ставерман. *Химия и технология полимеров*, т. I, «Химия», 1965.
11. Н. В. Михайлов, В. О. Клесман. *ДАН СССР*, **91**, 99, 1953.
12. Д. Нести. «Химические волокна», № 2, 67, 1960.

L. P. SHEVTSYUK, V. A. KRAVCHUK, E. D. NIKOLAITCHUK

RADIOGRAPHIC ANALYSIS OF SOME WATER-SOLUBLE POLYAMIDES

Summary

The results of radiographic investigation of structural changes in polyamide films with various composition at different preparing conditions are expounded.

The structural characteristics of water-soluble polyamides and co-polyamides are determined, what is important at the manufacturing of photopolymerizable materials with predetermined properties.