

УДК 678.675:620.183.536.4

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА  
НА НАДМОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ  
И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ПОЛИ- $\epsilon$ -КАПРОАМИДА, ПОЛУЧАЕМОГО АНИОННОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ  $\epsilon$ -КАПРОЛАКТАМА**

***T. M. Фрунзе, Р. Б. Шлейфман, Т. М. Бабчиницер,  
В. В. Курашев, В. И. Зайцев***

Анионная скоростная полимеризация  $\epsilon$ -капролактама — весьма перспективный метод получения готовых изделий из высокопрочного поли- $\epsilon$ -капролактама методом «химического формования» по схеме мономер — полимер, что позволяет исключить традиционные методы переработки полимера. Ранее нами было показано [1—4], что использование в качестве активаторов этого процесса N-ацилимидов с различным числом ацилимидных групп позволяет в широком диапазоне изменять надмолекулярную структуру и физико-механические свойства синтезированных полимеров. Из табл. 1 видно, что ударная вязкость полиамидов, синтезированных с ис-

Таблица 1

Некоторые механические характеристики поли- $\epsilon$ -капролактамов,  
полученных с активаторами различной функциональности  
в сравнении с литьевым капроном Б

Активатор	Предел прочности $\kappa\Gamma/\text{см}^2$ при		Ударная вязкость, $\kappa\Gamma \cdot \text{см}/\text{см}^2$
	статическом изгибе	сжатии	
N-ацетилкапролактам	1300—1500	1100	100—150
N,N'-изофталоил-бис-ка- пролактам	1200—1400	1100	250—350
N,N',N"- trimезиноил-тер- капролактам	1200—1400	1000	Не разрушается
N-метакрилоилкапролактам	1400—1500	1100	»
Капрон Б	900	700	150—170

пользованием полифункциональных активаторов (N, N', N"-trimезиноил-тер-капролактама и N-метакрилоилкапролактама), значительно выше, чем у полимеров, полученных с N-ацетилкапролактамом, в то время как остальные прочностные показатели практически не изменяются.

Однако, наряду с функциональностью активирующих соединений, на свойства полиамидов, получаемых анионной полимеризацией лактамов, очень большое влияние оказывают условия их синтеза, в первую очередь температурные параметры процесса. В частности, в ряде случаев изменение температурных условий приводит к увеличению хрупкости и большому разбросу показателей механической прочности поли- $\epsilon$ -капролактама, причем макродефекты в местах излома хрупких образцов не наблюдаются. Очевид-

но, изменение температурных параметров полимеризации приводит к образованию различных надмолекулярных структур, в свою очередь оказы-вающих влияние на прочностные свойства полимеров.

Данная работа посвящена изучению влияния начальных температур полимеризации на структуру и физико-механические свойства полиамидов, причем объектом исследования выбран поли- $\epsilon$ -капронамид, получаемый в присутствии катализитической системы натриевая соль  $\epsilon$ -капролактама —

Таблица 2

Физико-механические характеристики поли- $\epsilon$ -капронамида, полученного в присутствии N-метакрилоилкапролактама при различных  $T_{\text{нач}}$

$T_{\text{нач}}$ , °C	Содержа- ние водо- раствори- мых ве- ществ, вес. %	Плот- ность, г/см <sup>3</sup>	Степень кри- сталличности (%)		Ударная вяз- кость, кГ·см/см <sup>2</sup>	Предел проч- ности кГ/см <sup>2</sup> при	
			по плот- ности	по ИК- спектрам (полоса 936 см <sup>-1</sup> )		изгибе	сжа- тии
110	12,8	1,160	64	67	30	1300	1100
120	7,5	—	—	—	100	1500	1100
130	7,0	—	—	—	350	1500	1100
140	4,5	1,154	58	57	Не разрушает- ся	1500	1100
150	5,5	—	—	—	50–600	1450	1100
160	7,0	1,148	54	55	40–190	1350	1100

N-метакрилоилкапролактам [4]. Как видно из табл. 2, оптимальными свойствами обладает образец, синтезированный при начальной температуре полимеризации \*  $T_{\text{нач}} = 140^\circ$ . Он характеризуется наименьшим содержанием водорастворимых веществ и наиболее высокой ударной вязкостью. Как понижение, так и повышение начальной температуры полимеризации приводит к повышению содержания водорастворимых продуктов и понижению ударной прочности полимеров. При этом в области повышенных температур отмечен также большой разброс величин ударной вязкости.

Для выяснения причин указанных явлений и наиболее точного определения оптимальных температурных параметров процесса нами было проведено изучение характера изменения степени кристалличности и морфологической структуры образцов, синтезированных в различных условиях. С помощью рентгеноструктурного анализа определены параметры элементарной ячейки и плотность кристаллитов, составляющая для данного полимера  $\rho_k = 1,20$ . Степень кристалличности определяли по данным плотности и ИК-спектрам \*\*. Надмолекулярную структуру исследовали методами оптической и электронной микроскопии. Полученные значения степеней кристалличности образцов, рассчитанные по данным плотности и ИК-спектрам, приведены в табл. 2. Следует отметить хорошее совпадение результатов по обоим методам. Можно видеть, что наибольшая степень кристалличности наблюдается в полимерах, синтезированных при минимальной начальной температуре ( $110^\circ$ ). Повышение начальной температуры полимеризации сопровождается уменьшением степени кристалличности. Аналогичный характер изменения степени кристалличности был отмечен Виттмером и Герренсом [5] для поли- $\epsilon$ -капронамида, синтезированного в присутствии гексаметилен-1,6-бис-карбамидокапролактама.

\* За начальную температуру полимеризации принимается температура, при которой производится добавление активатора.

\*\* Авторы выражают благодарность Д. Я. Цванкину за проведение рентгеноструктурного анализа и Л. И. Комаровой за проведение ИК-спектроскопических исследований.

Изменение температурных параметров процесса, наряду с указанным изменением степени кристалличности, приводит также к формированию различных надмолекулярных структур образующихся полимеров. Изучение влияния начальной температуры синтеза на надмолекулярную структуру поли- $\epsilon$ -капроамида проводили на образцах, синтезированных при  $T_{\text{нач}} = 110, 140$  и  $160^\circ$ . Оптические микрофотографии этих образцов приведены на рис. 1, а—в. При сравнении микрофотографий отчетливо видно

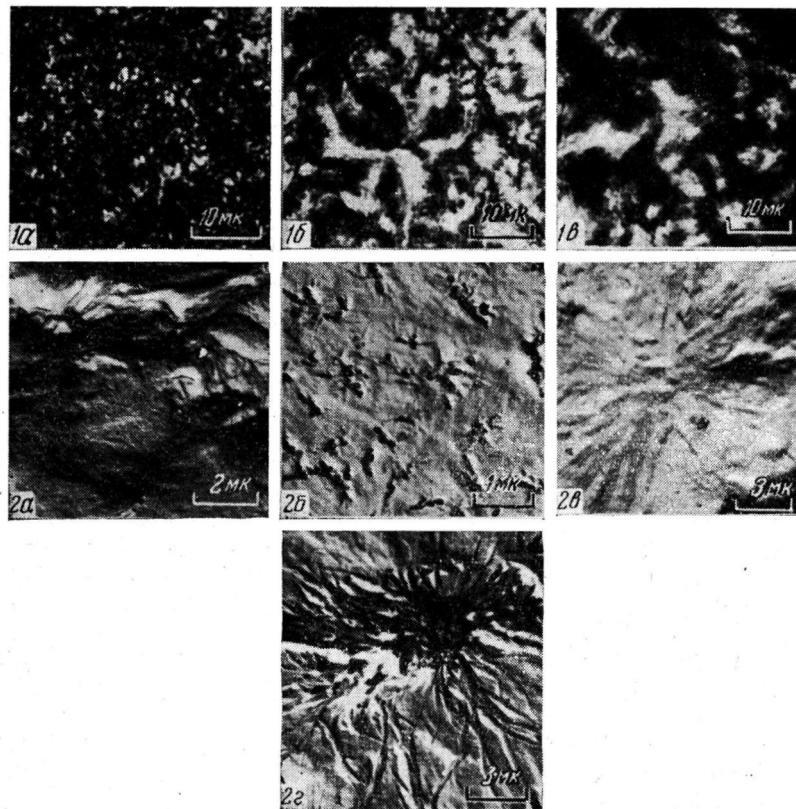


Рис. 1. Оптические микрофотографии структуры образцов поли- $\epsilon$ -капроамида, полученных при различных  $T_{\text{нач}}$ : а — 110, б — 140, в — 160°

Рис. 2. Электронные микрофотографии образцов поли- $\epsilon$ -капроамида, полученных при различных  $T_{\text{нач}}$ : а, б — 110, в — 140, г — 160°

значительное изменение характера надмолекулярных образований. Так, в блоке, полученном при  $T_{\text{нач}} = 110$  (рис. 1, а), формируется мелкозернистая структура, не разрешаемая в условиях оптической микроскопии. С повышением температуры синтеза происходит заметное укрупнение морфологических образований, представляющих собой при  $T_{\text{нач}} = 140^\circ$  однородные сферолиты диаметром 20–25  $\mu\text{m}$  (рис. 1, б) и при  $T_{\text{нач}} = 160^\circ$  — хорошо сформированные крупные сферолиты диаметром 35–40  $\mu\text{m}$  (рис. 1, в). Дополнительная, более детальная информация о морфологии исследуемых объектов была получена нами с помощью электронной микроскопии. Структура полимера, синтезированного при начальной температуре  $110^\circ$ , представлена на рис. 2, а, б. Здесь, наряду с правильными сферолитами диаметром до 10  $\mu\text{m}$  (рис. 2, а), при большем электронно-оптическом увеличении можно видеть и более мелкие образования диаметром до 1  $\mu\text{m}$  (рис. 2, б). На микрофотографии (рис. 2, в), демонстрирующей структуру полимера, синтезированного при начальной температуре  $140^\circ$ , видны хоро-

шо сформированные сферолиты радиально-симметричного фибрillярного строения. Сферолиты плотно уложены. Диаметр сферолитов 20–30 мк. При начальной температуре 160° в полимерном блоке образуются очень крупные хорошо сформированные сферолиты диаметром 35–40 мк (рис. 1, в). Весьма характерны для этого образца также дендриты, четко и обособленно выделяющиеся на поверхности скола (рис. 2, г).

Для получения более полного представления о зависимости процесса кристаллизации поли-ε-капроамида от температурных условий синтеза нами изучалось влияние начальной температуры полимеризации на характер кинетических кривых температура — время (рис. 3). Кривая 1 соответствует  $T_{\text{нач}} = 110^\circ$ . Максимальное повышение температуры  $\Delta T_{\text{макс}} = (T_{\text{макс}} - T_{\text{нач}}) = 70^\circ$ . Согласно литературным данным [5], повышение температуры процесса за счет экзотермической полимеризации капролактама должно составлять  $\sim 50^\circ$ .

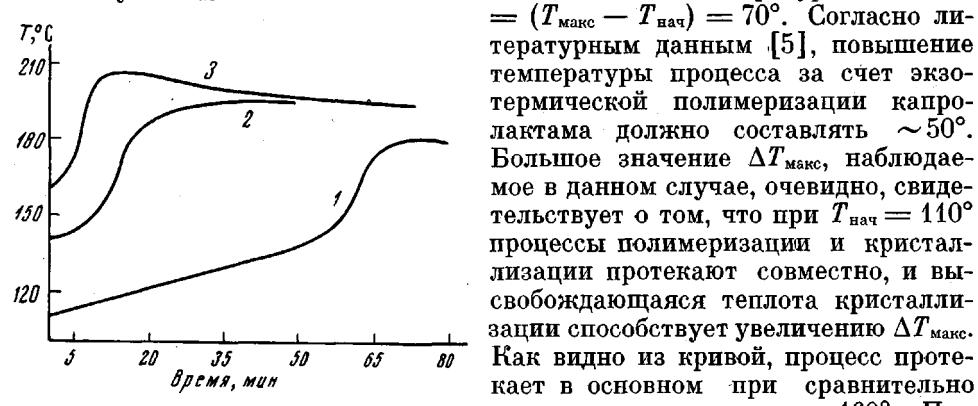


Рис. 3. Кинетические кривые температура — время образцов поли-ε-капролактама, полученных при различных  $T_{\text{нач}}$ : 1 — 110, 2 — 140, 3 — 160°

ность полимера в капролактаме очень мала, и часть полимера выпадает из расплава в виде низкомолекулярных олигомеров. Этим, очевидно, можно объяснить высокое содержание водорастворимых продуктов в полимере (табл. 2).

При более высоких температурах низкомолекулярная фракция может опять перейти в расплав и затем вновь закристаллизоваться в новых температурных условиях. Очевидно, такой ход процесса должен приводить к образованию полидисперсных полимеров с неоднородной морфологической структурой. В то же время при низких температурах процесса, как известно, значительно возрастает общая скорость кристаллизации за счет увеличения скорости зародышеобразования, а линейная скорость роста кристаллов, напротив, уменьшается. Поэтому для данного образца характерна высокая степень кристалличности, а в его морфологии наблюдаются сферолиты небольшого размера, и еще более мелкие морфологические образования диаметром до 1 мк. Последние могут быть как формой кристаллизации низкомолекулярной фракции, так и одной из стадий развития полимерных сферолитов. Такая надмолекулярная структура, очевидно, и определяет низкую механическую прочность поли-ε-капролактама, синтезированного при  $T_{\text{нач}} = 110^\circ$ . Кривая 2 характеризует процесс, протекающий при  $T_{\text{нач}} = 140^\circ$ ,  $\Delta T_{\text{макс}} = 55^\circ$ . В этом случае кристаллизация протекает частично совместно с полимеризацией (в адиабатической части кривой), а частично — при охлаждении полимера. Это оптимальный вариант процесса, когда в блоке образуется равномерная сферолитная структура с плотной упаковкой сферолитов. Такая структура определяет равномерность свойств и высокую механическую прочность поли-ε-капролактама, синтезированного в данных условиях (табл. 2). Наконец, кривая 3 соответствует процессу, протекающему при  $T_{\text{нач}} = 160^\circ$ ,  $\Delta T_{\text{макс}} = 45^\circ$ . Небольшое значение  $\Delta T_{\text{макс}}$  свидетельствует о том, что в данном случае подъем температуры происхо-

дит только за счет экзотермической полимеризации мономера, а кристаллизация протекает в период охлаждения полимера. Равномерный температурный режим кристаллизации в области 205—195° обеспечивает быстрый рост сферолитов и образование равномерно развитой крупной сферолитной структуры с четкими границами раздела между сферолитами. В свою очередь, такая структура обусловливает понижение ударной вязкости полимера, а наличие в его структуре крупных дендритных образований приводит, очевидно, к повышению хрупкости образца в местах их расположения и тем самым к большому разбросу показателей механической прочности (табл. 2).

### Экспериментальная часть

**Синтез поли-ε-капроамида.** К расплаву ε-капролактама (1200 г) в инертной атмосфере при 95° добавляли 0,86 г (0,35 мол.%) металлического натрия. Затем температуру повышали до соответствующей  $T_{\text{нач}}$  и при этой температуре вводили 6,73 г (0,35 мол.%) N-метакрилоилкапролактама. Реакционную смесь перемешивали 2 мин. и быстро переливали в форму, предварительно нагретую до  $T_{\text{нач}} + \Delta T_{\text{макс}}$ . Продукт выдерживали при этой температуре 1,5 часа и затем охлаждали со скоростью 1,5—2,0 град/мин.

**Измерение кинетических кривых температура — время.** Кинетические кривые температура — время получали путем измерения температуры реакции при полимеризации 1200 г ε-капролактама в присутствии 0,86 г металлического натрия (0,35 мол.%) и 6,73 г N-метакрилоилкапролактама (0,35 мол.%) при различных  $T_{\text{нач}}$ . Полимеризацию проводили в трехгорлой колбе, погруженной в терmostat, в котором поддерживали температуру, равную  $T_{\text{нач}}$ .

**Определение степени кристалличности.** Степень кристалличности поли-ε-капроамидов определяли двумя методами. 1) По плотности. Плотность образцов определяли методом градиентной трубы. Расчет производили по формуле

$$K = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_k - \rho_a} \cdot 100,$$

где  $K$  — степень кристалличности,  $\rho$  — плотность образца, определенная методом градиентной трубы,  $\rho_k$  — плотность кристаллической фазы поли-ε-капроамида ( $\rho_k = 1,20 \text{ г}/\text{см}^3$ ),  $\rho_a$  — плотность аморфной фазы поли-ε-капроамида ( $\rho_a = 1,09 \text{ г}/\text{см}^3$ ). 2) По данным ИК-спектроскопии [7].

**Исследование структуры.** Электронно-микроскопические исследования поли-ε-капроамида проводили методом угольно-платиновых реплик со сколов полимерных блоков. Использовали электронный микроскоп УЭВМ-100. Оптические микрографии структуры поли-ε-капроамида были получены на срезах полимерных блоков толщиной 40 мк. Исследования проводили с помощью микроскопа МБИ-6 в проходящем поляризованном свете.

### Выводы

1. Исследовано влияние температурных условий синтеза на надмолекулярную структуру и физико-механические свойства поли-ε-капроамида, синтезированного методом анионной скоростной полимеризации ε-капролактама в присутствии N-метакрилоилкапролактама.

2. Показано, что в зависимости от начальной температуры полимеризации в полимерных блоках образуется надмолекулярная структура различной степени совершенства.

3. Установлена корреляция между морфологической структурой и физико-механическими свойствами полимерных блоков и определены оптимальные значения начальной температуры полимеризации.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
4 I 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, А. М. Коган, В. В. Сергеев, Р. Б. Шлейфман, Л. Б. Гуревич, Г. В. Андион, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, изд-во «Наука», 1964, стр. 24.
2. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Р. Б. Шлейфман, Л. Б. Данилевская, Высокомолек. соед., 7, 519, 1966.
3. Т. М. Фрунзе, Р. Б. Шлейфман, В. В. Коршак, Т. М. Бабчинцев, Е. М. Белавцева, Докл. АН СССР, 170, 608, 1966.

4. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. И. Зайцев, В. В. Курашев, Т. М. Бабчинцер, Высокомолек. соед., А12, 416, 1970.
  5. P. Wittmer, G. Gerrens, Makromolek. Chem., 89, 27, 1965.
  6. J. Šebenda, Z. Pelzbauer, J. Tomka. Collect. Czechosl. Chem. Communic, 28, 310, 1963.
  7. И. И. Новак, Высокомолек. соед., 5, 1645, 1963.
- 

**THE INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE SUPERMOLECULAR  
STRUCTURE, PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES  
OF POLY- $\epsilon$ -CAPROAMIDE SYNTHESISED BY THE ANIONIC  
POLYMERIZATION OF  $\epsilon$ -CAPROLACTAM**

***T. M. Frunze, R. B. Shleifman, T. M. Babchintser,  
V. V. Kurashev, V. I. Zaitsev***

*S u m m a r y*

The influence of the initial temperature of anionic polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam in the presence of an N-methacryloylcaptopropanoate activator on the supermolecular structure, physical and mechanical properties of poly- $\epsilon$ -caprolactam was studied. The structure and properties of the polymers correlated with each other. Optimum temperature parameters were determined for the process.

---