

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1972

УДК 541.64 : 532.21 : 542.952

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ОХЛАЖДЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИ- ϵ -КАПРОАМИДА, ПОЛУЧАЕМОГО АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ϵ -КАПРОЛАКТАМА

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

Поскольку при анионной полимеризации ϵ -капролактама структурообразование полимера происходит в ходе самого процесса, естественно, температурные условия должны играть важную роль в формировании надмолекулярных структур, а следовательно, влиять и на свойства образующегося полимера.

Процесс анионной полимеризации лактамов определяется двумя основными этапами: экзотермической полимеризацией и кристаллизацией, сопровождающимися подъемом температуры, и стадией охлаждения образовавшегося полимера.

Ранее нами было показано, что начальная температура реакции сильно влияет на структуру и свойства поликапролактама [1]. Настоящая работа посвящена изучению второй стадии процесса — режима охлаждения полимера, полученного анионной полимеризацией ϵ -капролактама в присутствии активатора — N-метакрилоилкапролактама.

Из данных табл. 1 можно видеть, что образцы, получаемые при медленном охлаждении полимерных блоков, имеют гладкую ровную поверхность и высокие прочностные показатели (при испытании на ударную

Таблица 1

Физико-механические свойства поли- ϵ -капролактама, полученного в присутствии N-метакрилоил- ϵ -капролактама при различных режимах охлаждения

Режим охлаждения полимера	Количество водорастворимых веществ, вес. %	Удельная ударная вязкость, $\text{кГ}\cdot\text{см}/\text{см}^2$	Предел прочности, при ($\text{кГ}/\text{см}^2$)		Степень кристалличности по ИК-спектру, %	Твердость по Бринелю, $\text{кГ}/\text{мм}^2$	Внешний вид полимерных блоков **
			изгибе	сжатии			
Постепенное со скоростью 1,5—2 град/мин	5,1	Не разрушается *	1400	1100	60	20,0	X
На воздухе при 20°	5,1	Не разрушается	1200	1000	52	17,5	X
Водой при 10°	5,2	70—600	1200	1000	50	18,8	II
Охлаждающей смесью при —20°	6,7	20—600	1300	1000	50	19,3	II

* Из десяти испытываемых образцов разрушались три — четыре образца.

** X — полимерные блоки с гладкой, ровной поверхностью; II — полимерные блоки с порами, раковинами, трещинами и следами мономера на поверхности (для испытаний отбирали образцы без видимых дефектов).

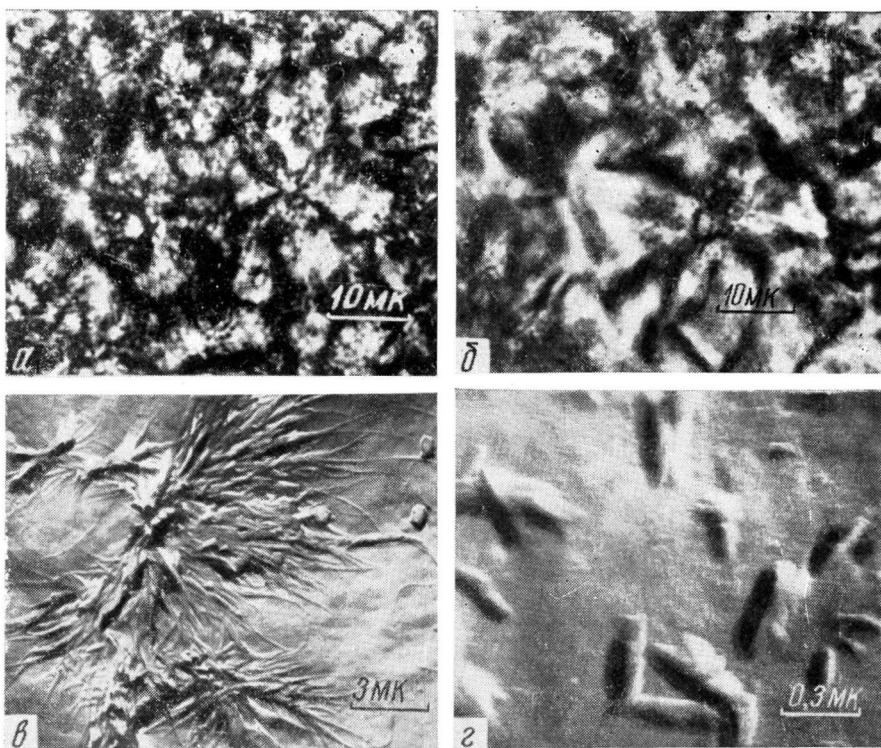


Рис. 1. Оптические (*a*, *b*) и электронные (*в*, *г*) микрофотографии образцов поли- ϵ -капроамида, полученных при разных скоростях охлаждения:
a — в термошкафу со скоростью 1,5—2,0 град/мин; *b*, *в* — водой с температурой 10°,
г — охлаждающей смесью с температурой —20°

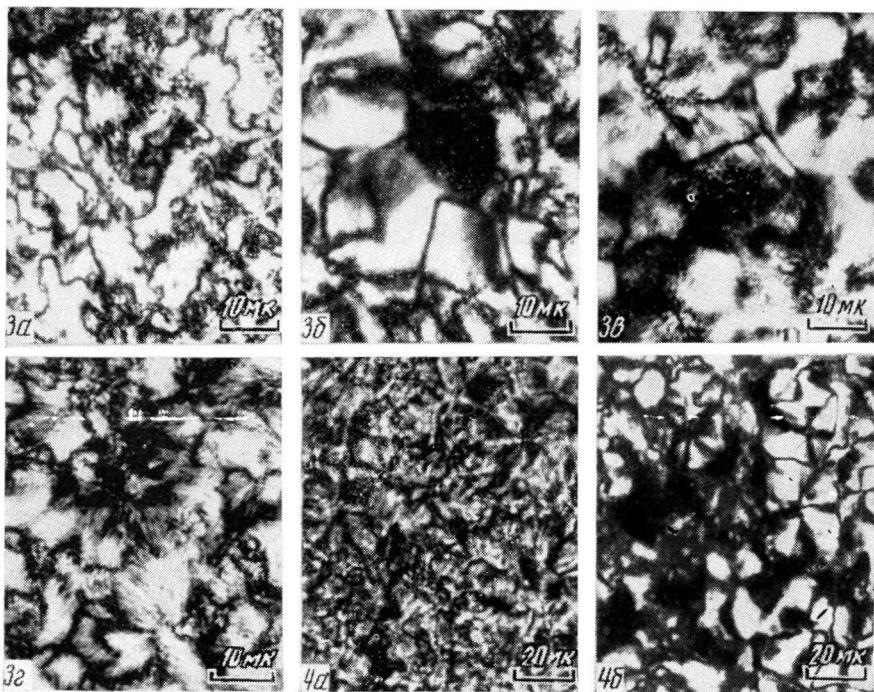


Рис. 3. Оптические микрофотографии образцов поли- ϵ -капроамида, полученных в ходе полимеризации при 140°, продолжительность полимеризации 20 (*а*), 25 (*б*), 40 (*в*) и 120 мин. (*г*)

Рис. 4. Оптические микрофотографии образцов поли- ϵ -капроамида, полученных при продолжительности и температуре термообработки 140°, 10 час. (*а*); 180°, 30 час. (*б*)

вязкость образцы не разрушаются). Более резкое охлаждение образцов (при 10° и -20°) приводит к образованию полимеров с большим разбросом показателей ударной вязкости чо каждому образцу. Так, для полимеров, охлажденных в этих условиях, удельная ударная вязкость колеблется в пределах 70—600 и 20—600 кГ·см/см² соответственно. При этом образцы имеют существенные дефекты в виде трещин, пор, раковин и т. п., зачастую видимых невооруженным глазом. Однако, поскольку при испытаниях на ударную вязкость излом образцов чаще всего происходит не в области указанных макродефектов, и все испытанные образцы имеют приблизительно равное содержание водорастворимых веществ и близкие значения степени кристалличности (табл. 1), можно было предположить, что режим охлаждения полимерных блоков значительно влияет на характер надмолекулярной структуры поли-ε-капроамида.

Надмолекулярную структуру поли-ε-капроамида, полученного при различных режимах охлаждения, исследовали методами оптической и электронной микроскопии. Микрофотографии образцов приведены на рис. 1. Можно видеть, что наиболее однородная структура с диаметром сферолитов 20—30 мк формируется в образце, подвергнутом медленному охлаждению (со скоростью 1,5—2,0 град/мин, рис. 1, а). Увеличение скорости охлаждения приводит к заметному нарушению однородности и размеров структурных элементов. Так, в образцах, охлажденных на воздухе при 20°, наряду со сферолитами средних размеров (диаметром 20—30 мк), наблюдаются и более крупные сферолитные образования (диаметром до 50 мк). Такие же крупные образования (диаметром 50—55 мк) наблюдаются в структуре образцов, охлажденных при 10 и -20°, причем, наряду со сферолитами, здесь видны и мелкие структурные элементы (рис. 1, б).

Более детальная информация о морфологии исследованных объектов получена с помощью электронной микроскопии (рис. 1, в, г). Электронномикроскопические исследования свидетельствуют о том, что наряду со сферолитами, в структуре образцов, полученных при быстром охлаждении полимерных блоков, наблюдаются дендриты (рис. 1, в), а также еще более мелкие образования, форма и размеры которых отчетливо видны на микрофотографии рис. 1, г. Можно предположить, что эти палочкообразные элементы размером до 1 мк являются начальной стадией развития сферолитных структур.

Известно, что характерной особенностью анионной (скоростной) полимеризации ε-капролактама является то, что она протекает при температуре ниже температуры плавления поли-ε-капроамида, благодаря чему процессы роста макромолекул и их упорядочивания (кристаллизации) частично накладываются друг на друга. Наши наблюдения за изменением структуры поли-ε-капроамида в зависимости от режима его охлаждения показывают, что к моменту начала охлаждения (в наших условиях после выдержки в течение 1,5 час. при 180°) процессы структурообразования еще не закончены, и поэтому быстрое охлаждение фиксирует резко неоднородную морфологию полимера. При медленном охлаждении полимерного блока продолжается структурообразование, заключающееся, по-видимому, в перестройке и дальнейшем совершенствовании надмолекулярных образований. Конечным итогом этого процесса, как было показано, является формирование довольно однородной сферолитной структуры.

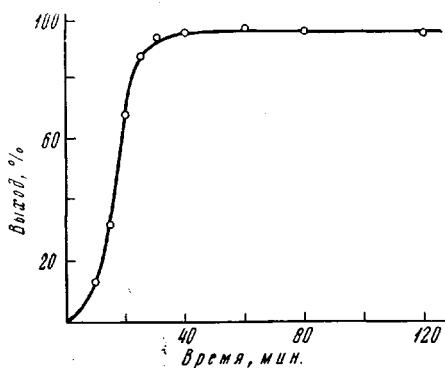


Рис. 2. Зависимость выхода поли-ε-капроамида от продолжительности полимеризации при 140°

Для подтверждения возможности подобной перестройки структуры поли- ϵ -капролактама в температурном интервале до 180° нами были проведены исследования в двух направлениях: исследование процесса формирования надмолекулярной структуры поли- ϵ -капролактама во времени в ходе полимеризации и изучение влияния продолжительности полимеризации (более 1,5 час.) при различных температурах на характер образующихся морфологических структур.

С целью изучения процесса формирования надмолекулярной структуры поли- ϵ -капролактама во времени мы исследовали структуру полимеров, полученных при 140°, через различные промежутки времени (от 20 до 120 мин.) после начала реакции. Такая низкая температура была выбрана для того, чтобы замедлить процесс и иметь возможность изучить начальные стадии структурообразования. Полимеризацию резко прерывали погружением образца в охлаждающую до -20° смесь. На рис. 2 приведена зависимость выхода полимера от продолжительности реакции, а в табл. 2 — данные о содержании водорастворимых веществ, степени кристалличности и механической прочности образцов. Можно видеть, что максимальный выход (около 95 вес. %) достигается уже через 25—30 мин. от начала синтеза, и в дальнейшем почти не увеличивается. Образцы, полученные через 20—25 мин. после начала реакции, имеют гладкую, ровную поверхность и при визуальном осмотре не обнаруживают дефектов в виде трещин и раковин. Содержание водорастворимых веществ в этих образцах несколько выше, чем в образцах, полученных при большей продолжительности полимеризации, а степень кристалличности — ниже, однако это не сказывается на их разрывной прочности.

Надмолекулярную структуру полученных образцов исследовали методом оптической микроскопии (рис. 3). При рассмотрении структуры образца, полученного через 20 мин. после начала реакции (рис. 3, а), обращает на себя внимание отсутствие малтийского креста, характерного для сферолитов. В структуре остальных образцов наблюдаются сферолитные образования, размеры и расположение которых несколько меняются с увеличением продолжительности синтеза. Так, в структуре

Таблица 2

Влияние продолжительности полимеризации на некоторые физико-механические свойства поли- ϵ -капролактама*

Свойства	Продолжительность полимеризации, мин.						
	20	25	30	40	60	80	120
Содержание водорастворимых веществ, вес. %	6,8	5,5	4,8	4,6	4,1	4,3	3,6
Степень кристалличности, %	58	59	61	62	—	65	63
Предел прочности при разрыве, кГ/см ²	565	—	—	575	—	595	565

* Все исследуемые образцы с гладкой, ровной поверхностью.

образца, полученного через 25 мин. после начала синтеза (рис. 3, б), видны изолированные сферолитоподобные образования размером до 50 мк, расположенные на некотором расстоянии друг от друга. В структуре образцов, полученных через 30 мин., их количество увеличивается, и они начинают объединяться в цепочки, а в образце, полученном после

40 мин., образования размером 50—55 мк занимают почти все поле зрения микроскопа (рис. 3, в). Дальнейшее увеличение продолжительности синтеза (до 120 мин.) приводит к заметному изменению морфологии полимеров, заключающемуся в исчезновении крупных структурных элементов и формировании довольно однородной сферолитной структуры с размером сферолитов 20—30 мк (рис. 3, г). При этом происходит и некоторое увеличение степени кристалличности от 58% для образца, полученного через 20 мин. после начала синтеза, до 63% для образца, полученного через 120 мин.

Таким образом, здесь, как и в описанном выше случае, с увеличением продолжительности процесса наблюдается дальнейшее совершенствование и упорядочение надмолекулярной структуры поли- ϵ -капроамида. Это, очевидно, связано с ростом и развитием мелкокристаллических элементов, наблюдавшихся в структуре полимера на ранних стадиях полимеризации, а также с перестройкой и совершенствованием ранее образовавшихся крупных структур. В результате этих процессов происходит образование хорошо сформированных однородных сферолитов со средним размером 20—30 мк. Перестройку надмолекулярных образований наблюдал Андерсон [2] в условиях медленной кристаллизации полиэтилена.

Отмеченные нами явления совершенствования надмолекулярных образований поли- ϵ -капроамида, очевидно, могут происходить лишь при условии заметной переупаковки его макромолекул и, по всей видимости, должны быть тесно связаны с протекающими в процессе полимеризации макромолекулярными превращениями. Из литературы известно [3], что линейный поли- ϵ -капроамид, образующийся в начальный период анионной полимеризации ϵ -капролактама, характеризуется широким молекулярно-весовым распределением (МВР), которое затем переходит в статистическое распределение в области более высоких молекулярных весов. Вероятно, что изучаемый нами поли- ϵ -капроамид, отличающийся хаотично-разветвленным строением макромолекул, имеет аналогичный характер МВР (прямое определение МВР данного полимера очень затруднено содержанием в нем до 60 вес.% нерастворимой фракции). С другой стороны, есть данные о том, что молекулярный вес и МВР оказывают существенное влияние на процесс кристаллизации полимеров, приводя к образованию морфологических структур различных типов и размеров [4]. Можно предположить, что именно этим обстоятельством в значительной степени и объясняется большая неоднородность надмолекулярной структуры поли- ϵ -капроамида, образующегося на ранних стадиях полимеризации, и ее постепенное усреднение с увеличением продолжительности процесса.

С целью определения оптимальных условий режима охлаждения поли- ϵ -капроамида мы изучали влияние продолжительности нагревания готового полимера (термообработки) на его структуру и механические свойства. Термообработку осуществляли в течение 2—30 час. при 140—180°. Структуру образцов, полученных через 2, 4, 6, 10 и 30 час. нагревания исследовали методом оптической микроскопии. Исследование структуры показало, что длительная термообработка поли- ϵ -капроамида при 140—160° приводит к дальнейшему увеличению однородности и стабилизации размеров сферолитных образований. Так, структура образца, полученного через 2 часа нагревания при 140°, еще несколько неоднородна, и в ней можно видеть сферолиты диаметром от 15 до 30 мк, в то время как после 10 час. нагревания (рис. 4, а) структура образца более равномерна, и размеры сферолитов составляют 20—30 мк. Аналогичный эффект дает термообработка образцов при 150 и 160°, где процессы структурообразования протекают несколько быстрее, и равномерная сферолитная структура со средним размером сферолитов около 25 мк образуется уже через 4—6 час. нагревания. Еще быстрее протекают эти процессы при 170 и

180°. Здесь термообработка в течение длительного времени (до 30 час.) приводит к некоторому укрупнению и местами разрушению сферолитных образований (рис. 4, б). При этом степень кристалличности всех исследованных образцов практически не изменяется, составляя величину порядка 62%.

Отмеченные в зависимости от температуры и продолжительности термообработки структурные изменения поли- ϵ -капроамида, как и в предыдущих случаях, оказывают существенное влияние на ударную вязкость полимера, практически не сказываясь на других показателях механической прочности. Так, предел прочности при разрыве для образцов, нагреваемых в течение 10 час. при различных температурах практически не меняется, составляя величины порядка 550—600 кГ/см². При этом из десяти образцов поли- ϵ -капроамида, прогретого в течение 4 час. при 140° и затем медленно охлажденного со скоростью 1,5—2 град/мин, при испытании на ударную вязкость не разрушается ни один образец, в то время как из десяти образцов поли- ϵ -капроамида, не подвергавшегося подобной термообработке, разрушаются три — четыре образца, ударная вязкость которых составляет от 200 до 600 кГ · см / см².

Из всего сказанного выше с очевидностью следует, что формирование надмолекулярной структуры поли- ϵ -капроамида, получаемого анионной полимеризацией ϵ -капролактама — длительный процесс, который далеко не заканчивается к моменту достижения максимального выхода полимера и существенно зависит от температурных условий и продолжительности полимеризации. Правильный выбор температурных параметров и продолжительности процесса позволяют получать поли- ϵ -капроамид практически без разброса показателей ударной прочности, что в данном случае имеет первостепенное значение, так как полимерные блоки и изделия из поли- ϵ -капроамида не подвергают дальнейшей переработке.

Экспериментальная часть

Синтез поли- ϵ -капроамида осуществляли, как обычно, по следующей методике.

а. Для изучения влияния скорости охлаждения на структуру и свойства поли- ϵ -капроамида к расплаву 1200 г ϵ -капролактама в инертной атмосфере при 95° добавляли 0,86 г (0,35 мол. %) металлического натрия. Затем температуру поднимали до 140° и вводили 6,73 г (0,35 мол. %) активатора — N-метакрилоилкапролактама. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 мин. и быстро переливали в конденсационные пробирки емкостью 100 мл, установленные в термостат, где поддерживали температуру 180 ± 0,1°. Полимеризацию осуществляли в инертной атмосфере в течение 1,5 час., после чего образцы охлаждали в различных условиях (указанных в табл. 1).

б. При исследовании процесса формирования надмолекулярной структуры поли- ϵ -капроамида полимеризацию проводили в термостате при 140 ± 0,1° в течение различного времени (от 20 до 120 мин.) с момента разлива форполимера в пробирки. Затем процесс резко прерывали погружением соответствующей пробирки в охлаждающую до —20° смесь.

в. Изучение влияния термообработки на структуру и свойства поли- ϵ -капроамида проводили на образцах, полученных как описано в пункте а., подвергая их дополнительному нагреванию в термостатах с требуемой температурой термообработки (от 140 до 180°) в течение различного времени (от 2 до 30 час.). По истечении времени термообработки процесс резко прерывали погружением пробирки в охлаждающую до —20° смесь.

Исследование надмолекулярной структуры поли- ϵ -капроамида проводили методами оптической и электронной микроскопии. Оптические исследования производили на срезах полимерных блоков толщиной 10—20 мк. Срезы изучали с помощью микроскопа МБИ-6 в проходящем поляризованном свете. Электронно-микроскопические исследования проводили методом угольно-платиновых реплик со сколов полимерных блоков на электронном микроскопе УЭМВ-100.

Степень кристалличности поли- ϵ -капроамида определяли по данным ИК-спектроскопии [5].

Определение содержания водорастворимых веществ проводили кипячением стружки полимеров в дистиллированной воде в течение 10 час.

Механические свойства поли- ϵ -капроамида определяли на образцах, вырезанных из полимерных блоков. Пределы прочности при статическом изгибе и сжатии и твердость определяли согласно действующим стандартам на методы испытания пластиче-

ских масс. Ударную вязкость определяли на стандартных образцах размером $10 \times 15 \times 120$ мм на копре МК-10 при весе маятника 10 кг. Предел прочности при разрыве определяли на пленках, размером $0,06 \times 3 \times 25$ мм, срезанных с полимерных блоков. Испытания проводили на динамометре типа «Шондер».

Выводы

1. Исследовано влияние режима охлаждения на надмолекулярную структуру и физико-механические свойства поли- ϵ -капролактама, полученного анионной полимеризацией ϵ -капролактама.
2. Изучен процесс формирования надмолекулярной структуры поли- ϵ -капролактама и показано, что в ходе полимеризации происходит превращение неоднородной структуры, образующейся на начальных стадиях процесса, в равномерную хорошо сформированную сферолитную структуру со средним размером сферолитов 20–30 мк. Этот процесс определяется температурными условиями и продолжительностью полимеризации.
3. Определены оптимальные условия второй стадии анионной полимеризации ϵ -капролактама (режима охлаждения), позволяющие получать поли- ϵ -капролактам с равномерной сферолитной структурой, которая обусловливает хорошие механические свойства, в том числе отсутствие разброса показателей ударной прочности по образцу.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
27 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. М. Фрунзе, Р. Б. Шлейфман, Т. М. Бабчиницер, В. И. Зайдев, В. В. Курашев, Высокомолек. соед., А13, 1103, 1971.
2. F. R. Anderson, J. Appl. Phys., 35, 64, 1964.
3. W. Grießl, Faserforsch. und Textiltechn., 7, 207, 1956.
4. А. Шарплез, Кристаллизация полимеров, изд-во «Мир», 1968.
5. И. И. Новак, Высокомолек. соед., 5, 1645, 1963.

INFLUENCE OF THE COOLING CONDITIONS ON THE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLY- ϵ -CAPROAMIDE OBTAINED BY ANIONIC POLYMERIZATION OF ϵ -CAPROLACTAM

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

S u m m a r y

A study has been made of the influence of the cooling conditions on the supermolecular structure and physico-mechanical properties of poly- ϵ -caproamide obtained by anionic polymerization of ϵ -caprolactam in the presence of an activator — N-methacryloylcapro lactam. The investigation of formation of the supermolecular structure of poly- ϵ -caproamide has shown that in the course of polymerization the nonhomogeneous structure containing large spherulites formed at initial stages undergoes gradual reorganization into a uniform structure with the mean size of spherulites 20–30 μ . This process depends on temperature and time of polymerization. The optimum conditions of the second stage of anionic polymerization of ϵ -caprolactam (cooling conditions) have been determined, which make it possible to obtain poly- ϵ -caproamide with a uniform supermolecular structure ensuring good mechanical properties, in particular the absence of variability of impact strength properties.
