

9. В. Н. Згонник, К. К. Калниныш, Е. Ю. Шадрина, Н. В. Смирнова, Н. И. Николаев, Высокомолек. соед., А16, 1867, 1974.
 10. W. H. Glase, J. E. Haniack, M. L. Moore, J. Chandhuri, J. Organomet. Chem., 44, 39, 1972.
 11. Р. В. Басова, Н. В. Ковалева, А. Р. Гантмахер, J. Polymer Sci., C 42, 281, 1973.
 12. Р. В. Басова, Н. В. Ковалева, А. Р. Гантмахер, V Международный конгресс по металлоорганическим соединениям, т. 1, Москва, 1971, стр. 90.
 13. Н. А. Коротков, А. Ф. Подольский, Каталитическая полимеризация виниловых мономеров, «Наука», 1973, стр. 231, 235.
 14. S. Bywater, D. J. Worsfold, G. Hollingsorth, Macromolecules, 5, 389, 1972.
-

УДК 541.64 : 539.22 : 547.466.1

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ ПОЛИКАПРОАМИДА НА ФОРМИРОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ В ПРОЦЕССЕ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КАПРОЛАКТАМА

Т. М. Фрунзе, Р. В. Шлейфман

Изучению влияния надмолекулярной структуры на прочностные свойства кристаллических полимеров посвящено много работ. Этот вопрос особенно важен в случае полимеров, получаемых методом «химического формования», когда надмолекулярная структура формируется в процессе синтеза и не подвергается изменениям при изготовлении изделий. Одним из таких случаев является анионная активированная полимеризация лактамов (АПЛ). Поэтому изучение надмолекулярной структуры продуктов АПЛ и ее формирования в процессе синтеза полимеров представляет значительный интерес. Ранее нами было показано влияние условий синтеза на надмолекулярную структуру и механические свойства поликапроамида (ПКА), получаемого этим способом [1,2], а также исследован процесс формирования морфологии ПКА в присутствии активатора — N-метакрилоилкапролактама [2]. Однако, как известно, морфологическая структура и прочностные свойства щелочных полиамидов, как и других полимеров, в значительной степени зависят от их молекулярного строения [3,4], которое для продуктов АПЛ в основном определяется функциональностью применяемых активаторов [5]. В связи с этим казалось интересным исследовать процесс формирования надмолекулярной структуры ПКА в зависимости от строения его макромолекул.

В данной работе изучали процесс структурообразования образцов ПКА как с линейными, так и с хаотично разветвленными макромолекулами, которые были получены в присутствии монофункционального активатора (N-ацетилкапролактама) и трифункционального активатора (N, N', N"-тримезиноил-тер-капролактама). Эти активаторы были выбраны потому, что в отличие от N-метакрилоилкапролактама они имеют четко выраженную функциональность и обеспечивают получение полимеров с наиболее четким линейным и разветвленным строением полимерных цепей [3,5]. С целью изучения различных стадий структурообразования полимеризацию проводили по ранее описанной методике [2] при температуре 140°, прерывая процесс через определенные промежутки времени (от 5 до 120 мин.) быстрым замораживанием полимерных блоков.

Исследование проводили методами оптической и электронной микроскопии с привлечением рентгеноструктурного анализа и малоуглового рассеяния поляризованного света. Оптические исследования надмолекулярной структуры ПКА производили с помощью микроскопа МБИ-6 в проходящем поляризованном свете на срезах толщиной 10—15 мкм. Электронно-микроскопические исследования проводили на электронном сканирующем микроскопе ISM-U3 (изучали поверхность сколов полимерных

блоков, напыленную серебром), а также на электронном микроскопе УЭМВ-100 методом угольно-платиновых реплик со сколов. Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре ДРОН-1. Малоугловое рассеяние поляризованного света изучали с помощью лазера на срезах толщиной 10–15 мкм.

Как видно из рис. 1, максимальная конверсия в случае получения линейного ПКА достигается быстрее, чем для разветвленного. По данным рентгеноструктурного анализа, степень кристалличности обоих полимеров к этому времени также достигает максимальных значений (для линейного ПКА ~ 60 %, для разветвленного — 47–50 %), которые с увеличением продолжительности реакции практически не меняются. Остается постоянным также значение большого периода, равное 115 Å (по данным малоуглового рассеяния рентгеновых лучей). Таким образом, можно считать, что к моменту достижения максимальной конверсии кристаллическая структура на рентгеновском уровне уже полностью складывается и в дальнейшем не претерпевает изменений.

При исследовании структуры ПКА с различным строением макромолекул на оптическом уровне отмечается иная картина, согласующаяся с наблюдениями, сделанными нами ранее для образцов ПКА, полученных в присутствии N-метакрилоилкапролактама [2]. Так, при исследовании в проходящем поляризованном свете морфологии образцов, выделенных на начальных этапах реакции (до достижения максимальной конверсии), обращает на себя внимание отсутствие сферолитов на общем фоне двулучепреломляющей поверхности (рис. 2, а). H_{ν} -дифрактограммы этих образцов представляют собой размытые диффузные пятна. Электронно-микроскопические исследования обнаруживают в структуре образцов палочкообразные элементы размером до 1 мкм, очевидно, являющиеся начальной стадией развития сферолитных структур (рис. 2, г). Подобные образования отмечались нами ранее в структуре образцов ПКА, полученных при быстром охлаждении полимерных блоков [2], а также Магиллом при изучении кристаллизации найлона-8 [6].

С увеличением продолжительности реакции на фоне кристаллической фазы начинается сферолитизация полимеров, выражаясь в появлении отдельных сферолитоподобных образований, характеризующихся большим многообразием форм. Размеры таких образований для ПКА линейного строения составляют 10–20 мкм, для разветвленного — 20–50 мкм. В основном это многогранные и овальные структуры, количество которых возрастает во времени. Сначала они образуют цепочки (рис. 2, б) а затем заполняют все поле зрения микроскопа. На рис. 1, где для наглядности представлена зависимость степени сферолитизации* от продолжительности реакции, можно видеть, что скорость сферолитизации ПКА линейного строения заметно выше, чем разветвленного. При исследовании морфологии частично сферолитизованных образцов ПКА различного молекулярного строения в электронном сканирующем микроскопе наблюдаются отдельно лежащие на поверхности скола структурные обра-

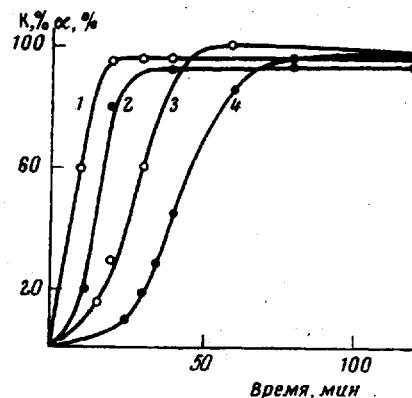


Рис. 1. Зависимость степени конверсии k к капролактаму (1, 2) и степени сферолитизации α (3, 4) поликаапролактама от продолжительности реакции

1, 3 — линейный, 2, 4 — разветвленный поликаапролактам

* Степень сферолитизации — условная величина, представляющая собой общую площадь, занимаемую сферолитами в поле зрения микроскопа при данном увеличении.

зования типа овоидов (рис. 2, δ). При большем электронно-оптическом увеличении видна ламелярная структура овоида; ламели расположены перпендикулярно радиусу овоида (рис. 2, e). H_{ν} -дифрактограммы этих образцов представляют собой картины рассеяния с размытыми нечеткими рефлексами.

Исследование структуры образцов, полученных при дальнейшем увеличении продолжительности синтеза (свыше 50—60 мин. от начала реакции), свидетельствует о заметном изменении морфологии ПКА. Для иллюстрации на рис. 2, c представлена оптическая микрофотография образца, выделенного через 120 мин. от начала синтеза, которая демонстрирует картину однородной сферолитной структуры, состоящей из плотно упакованных сферолитов. Средний размер сферолитов для линейного ПКА составляет 10—15 $\mu\text{м}$, для разветвленного — 30—40 $\mu\text{м}$. Наблюдения в электронном сканирующем микроскопе отмечают сферические образования, расположенные на поверхности скола. H_{ν} -дифрактограммы таких образцов представляют собой типичную для сферолитов картину рассеяния с четкими рефлексами. Размеры сферолитов, рассчитанные из H_{ν} -дифрактограмм, хорошо согласуются с данными оптической и электронной микроскопии.

Таким образом, можно считать, что формирование морфологической структуры ПКА с различным строением макромолекул имеет общий характер. На ранних этапах структурообразование определяется процессами возникновения и роста сферолитоподобных образований, которые носят промежуточный характер и, по всей видимости, могут быть классифицированы как эдриты и овоиды. На более поздних стадиях синтеза наблюдается дальнейшее развитие этих структур, приводящее к формированию более совершенной и стабильной сферолитной структуры. Этот процесс сопровождается некоторым (на 4—6° по данным термомеханических криевых) повышением температур плавления образцов, выделенных на различных этапах реакции. Поскольку, как уже было отмечено, степень кристалличности и большой период исследуемых образцов практически не меняются в течение всего процесса структурирования, можно считать, что наблюдавшиеся перестройка и развитие структурных элементов происходят в основном на оптическом уровне исследования.

Отмеченные зависимости, установленные для ПКА, полученных с моно- и трифункциональными активаторами, распространяются также на полимеры, синтезированные в присутствии других полифункциональных активаторов. Молекулярное строение ПКА оказывается лишь на скорости структурообразования и размерах структурных элементов.

Авторы выражают благодарность Р. В. Тальрозе за помощь при изучении малоуглового рассеяния поляризованного света и В. И. Петрову за предоставление возможности исследований на электронном сканирующем микроскопе.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
6 I 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. М. Фрунзе, Р. Б. Шлейфман, Т. М. Бабчиницер, В. В. Курашев, В. И. Зайцев, Высокомолек. соед., A13, 1103, 1971.
2. Т. М. Фрунзе, Р. Б. Шлейфман, В. И. Зайцев, В. В. Курашев, Т. М. Бабчиницер, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A14, 962, 1972.
3. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Р. Б. Шлейфман, Л. Б. Данилевская, Высокомолек. соед., 8, 519, 1966.
4. Т. М. Фрунзе, Р. Б. Шлейфман, В. В. Коршак, Т. М. Бабчиницер, Докл. АН СССР, 170, 608, 1966.
5. С. А. Павлова, Т. М. Фрунзе, Л. В. Дубровина, В. В. Курашев, В. И. Зайцев, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A16, 22, 1974.
6. J. H. Magill, J. Polymer Sci., 7, A-2, 123, 1969.

К статье Т. М. Фрунзе и Р. Б. Шлейфман

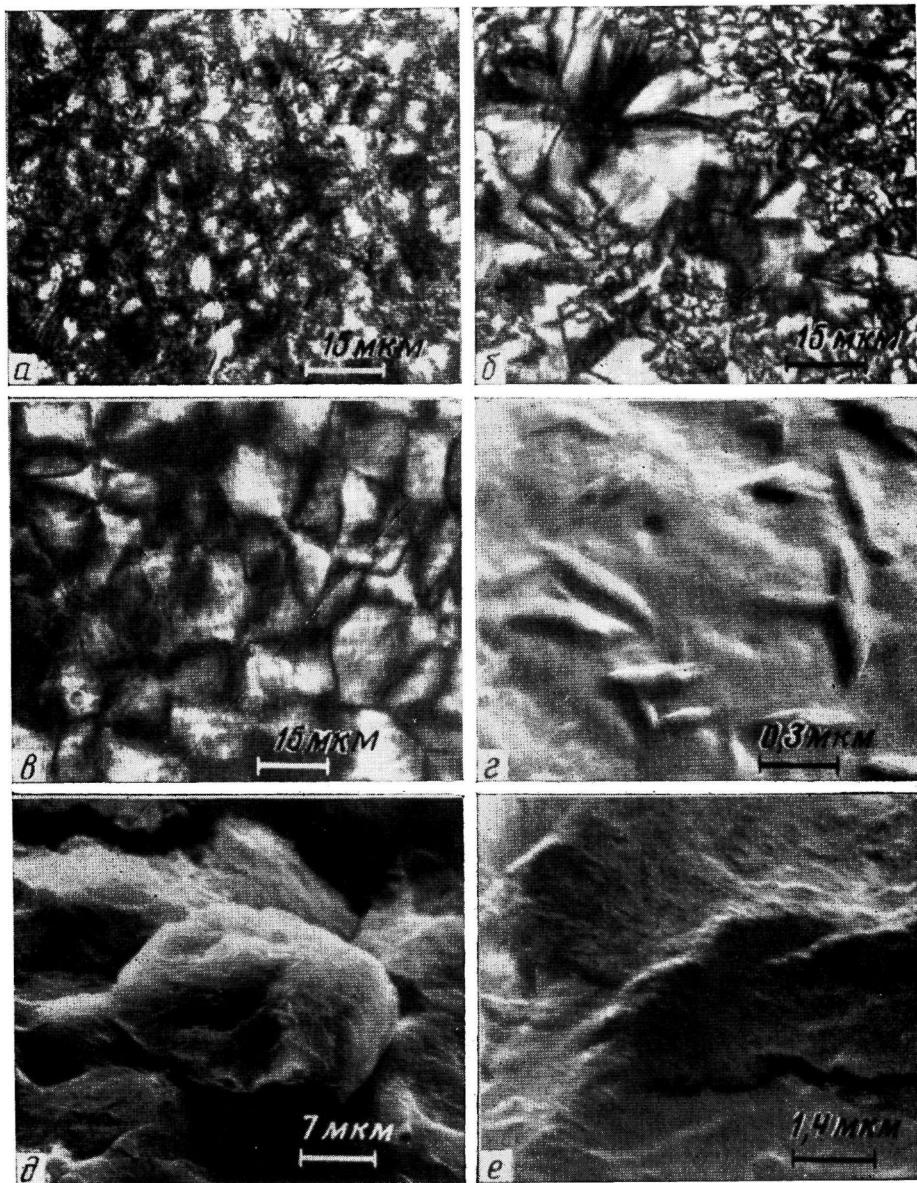


Рис. 2. Оптические (а — е) и электронно-микроскопические (з — е) микрофотографии структуры ПВА, полученного в присутствии активатора N,N',N"-тимезиноил-мер-капролактама. Продолжительность реакции, мин: а, з — 20, б, д, е — 40, в — 120