

УДК 541.64:547.466:539.2

СТРУКТУРА СОПОЛИМЕРОВ  $\omega$ -ДОДЕКАЛАКТАМА  
С  $\epsilon$ -КАПРОЛАКТАМОМ

Т. М. Фрунзе, А. Ш. Чердабаев, Р. Б. Шлейфман,  
В. В. Курасев, Д. Я. Цванкин

Методами рентгеноструктурного анализа и оптической микроскопии исследована структура сополимеров  $\omega$ -додекалактама с  $\epsilon$ -капролактамом, полученных анионной активированной полимеризацией в присутствии катализатора — Na-капролактама и активатора — N-ацетил- $\epsilon$ -капролактама. С помощью гидростатического метода определена плотность сополимеров и рассчитана их кристалличность, впервые проведена оценка плотности аморфного полидодеканамида ( $\rho_a=0,972 \text{ г/см}^3$ ). Показано, что с изменением состава сополимеров наблюдается структурный переход от гексагональной кристаллической модификации, характерной для полидодеканамида, к моноклинной, присущей поликапропилену. Этот переход осуществляется через промежуточную область, в которой отмечается сосуществование обеих кристаллических форм. Показано, что кристалличность сополимеров уменьшается по мере приближения к сополимерам эквимольного состава. Структурные изменения в сополимерах отмечаются и на оптическом уровне исследования и выражаются в изменении размеров и формы сферолитов.

В последние годы большое внимание исследователей привлекают полiamиды, получаемые методом анионной полимеризации лактамов [1]. Наиболее широкое применение из многочисленных описанных в литературе полiamидов, полученных этим способом, находит поликапропилен (ПКА), синтезированный на основе самого дешевого и доступного из лактамов —  $\epsilon$ -капролактама. Однако наряду с высокими эксплуатационными характеристиками ПКА имеет и существенный недостаток — большое водопоглощение (~10%), что ограничивает его применение, особенно в средах с повышенной влажностью. От этого недостатка практически свободен продукт полимеризации  $\omega$ -додекалактама полидодеканамид (ПДА), который характеризуется не только хорошими прочностными свойствами, но и повышенной хемо- и морозостойкостью и малым водопоглощением (~1%). Можно было предположить, что сополимеры указанных лактамов будут обладать интересными свойствами.

Настоящая работа посвящена исследованию структуры сополимеров, полученных в широком диапазоне соотношений исходных компонентов в присутствии в качестве катализатора натрий- $\epsilon$ -капролактама и в качестве активатора — N-ацетил- $\epsilon$ -капролактама.

Для структурных исследований были получены рентгенограммы и дифрактограммы как изотропных, так и ориентированных образцов. Все съемки рентгенограмм проводили на медном излучении. Малоугловые рентгенограммы были получены в специальной камере [2]. Дифрактограммы были сняты с изотропных образцов, полученных непосредственно при синтезе: рентгенограммы получены с ориентированных и отожженных образцов, причем отжиг каждого образца проводили в течение 3 час. при температуре на  $10-15^\circ$  ниже температуры плавления исследуемого сополимера.

Надмолекулярную структуру гомо- и сополимеров исследовали методом оптической микроскопии на микроскопе МБИ-6. Исследовали срезы полимерных блоков толщиной 10–15 мкм. Степень кристалличности сополимеров рассчитывали по плот-

К статье А. Ф. Алкенис и др.



Рис. 3. Дифрактограмма ОДЭГО

К статье Т. М. Фрунзе и др., к стр. 696

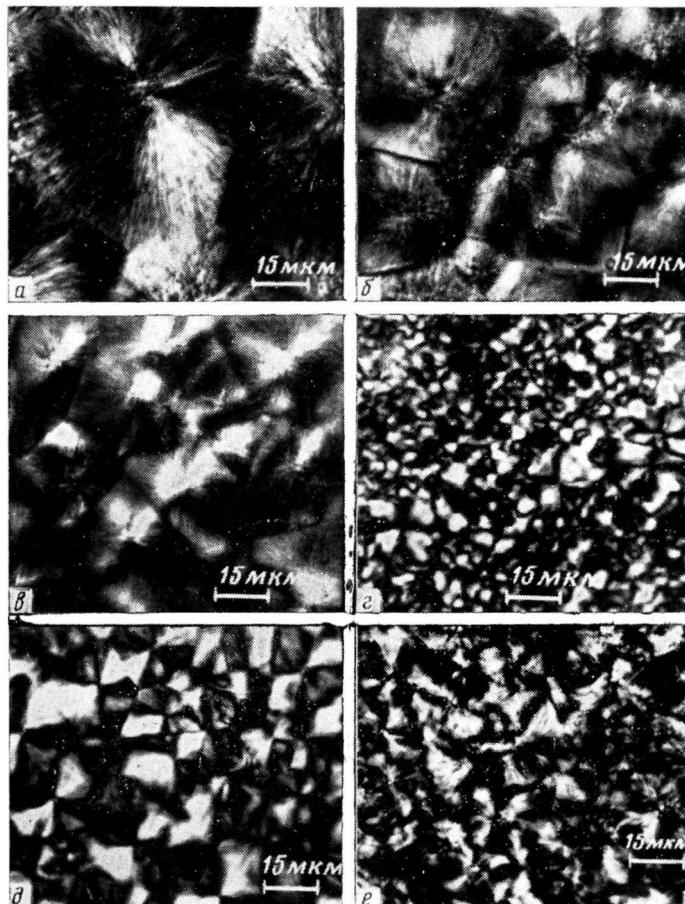


Рис. 5. Микрофотографии структуры гомо- и сополимеров  $\omega$ -додекалактама с  $\varepsilon$ -капролактамом, содержащих 100 (а), 93 (б), 75 (в), 42 (г), 30 (д) и 0 мол. % додекалактама

ности с помощью формулы

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

где  $K$  — степень кристалличности;  $\rho$  — экспериментальная плотность исследуемых образцов;  $\rho_k$  — плотность кристаллитов;  $\rho_a$  — плотность аморфных участков.

Для определения плотности сополимеров использовали гидростатический метод, применяя в качестве жидкостей разной плотности систему четыреххлористый углерод — ундекан, в которых не происходило набухания образцов.

**Структура полимеров.** Согласно рентгеноструктурным исследованиям в различных полиамидах встречаются три кристаллографические модификации:  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ , которые относятся к триклинической, моноклинной и гексагональной структурам соответственно [3—5]. Было установлено, что ПКА

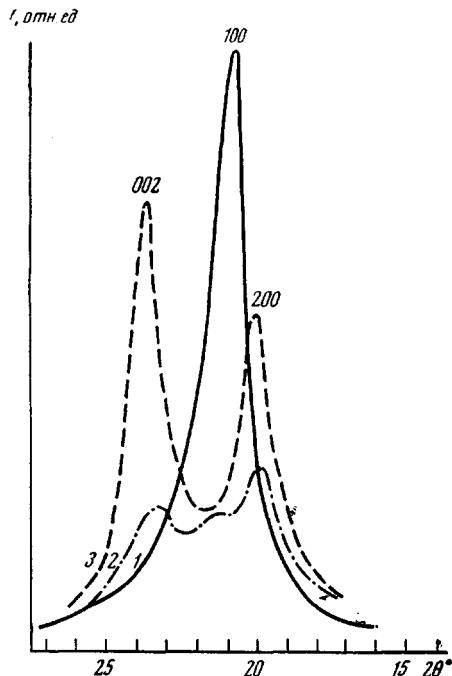


Рис. 1

Рис. 1. Дифрактограммы изотропных образцов ПДА (1), сополимера, содержащего 60 мол. %  $\omega$ -додекалактама (2) и ПКА (3)

Рис. 2. Изменение интенсивности основных рефлексов на рентгенограммах сополимеров  $\omega$ -додекалактама с  $\epsilon$ -капролактамом в гексагональной (1) и моноклинной формах (2) (интенсивности в относительных единицах). Здесь и на рис. 4 шт. — содержание  $\epsilon$ -капролактама в сополимере, мол. %

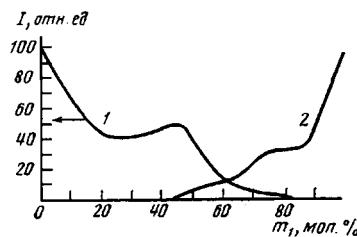


Рис. 2

в основном встречается в виде  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций. Гексагональная модификация ПКА соответствует малоупорядоченной структуре и образуется сравнительно редко. В противоположность этому, ПДА кристаллизуется с образованием только  $\gamma$ -формы и у него отсутствует переход  $\gamma \rightarrow \alpha$  [6, 7]. Наиболее характерные дифрактограммы изотропных образцов ПДА, ПКА и сополимеров приведены на рис. 1. Для гексагональной модификации ПДА характерен наиболее сильный рефлекс 100,  $d=4,15 \text{ \AA}$  (рис. 1). Параметры элементарной ячейки:  $a=4,80$ ,  $c=32,1 \text{ \AA}$ , плотность кристаллитов  $\rho_k=1,04 \text{ g/cm}^3$ . На дифрактограмме изотропного ПКА выделяются рефлексы 200 и 002 (рис. 1),  $d=4,39$  и  $d=3,73 \text{ \AA}$ . Параметры моноклинной элементарной ячейки:  $a=9,61$ ,  $b=17,2$ ,  $c=8,17 \text{ \AA}$ , плотность кристаллитов  $\rho_k=1,21 \text{ g/cm}^3$ . Из рассмотрения дифрактограмм, часть которых приведена на рис. 1, видно, что при уменьшении содержания  $\omega$ -додекалактама от 100 до 55 мол. % структура сополимеров остается полностью гексагональной. При дальнейшем уменьшении содержания додекалактама появляются линии моноклинной структуры. Интенсивность линий моноклинной структуры при увеличении содержания  $\epsilon$ -капролактама постепенно увеличивается

ется, а интенсивность гексагонального рефлекса — уменьшается. При содержании додекалактама <20 мол.% структура становится полностью моноклинной, т. е. характерной только для ПКА. Измерения показывают, что, несмотря на изменения интенсивностей рефлексов, положения центров линий остаются без изменений, не появляется также никаких новых рефлексов, кроме относящихся к гексагональной и моноклинной структурам. Отсюда следует, что все сополимеры кристаллизуются только с образованием структур, характерных для ПДА и ПКА, и никаких промежуточных структур при кристаллизации сополимеров не возникает.

Рис. 2 характеризует изменения интенсивности основных рефлексов обеих структур — моноклинной и гексагональной при изменении состава сополимеров. Общее уменьшение интенсивности всех линий при приближении к центру графика, соответствующего сополимеру примерно равного состава, характеризует соответствующее падение кристалличности. В средней части графика при содержании додекалактама 35—45 мол.% все кристаллические рефлексы довольно слабы и, очевидно, общая кристалличность образцов этого состава должна быть весьма малой. Следует отметить, что пока трудно объяснить происхождение максимума на кривой 1 при содержании додекалактама в количестве 57 мол.% и плато на кривой 2.

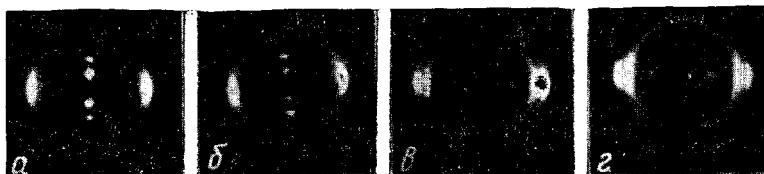


Рис. 3. Рентгенограммы ориентированных образцов ПДА ( $\alpha$ ), сополимеров  $\omega$ -додекалактама с  $\epsilon$ -капролактамом, содержащих 42 ( $\beta$ ) и 32 мол.% звеньев додекалактама ( $\gamma$ ) и ПКА ( $\delta$ )

Для более подробного изучения структурных переходов при изменении содержания компонентов в сополимере были изучены рентгенограммы ориентированных и отожженных образцов (рис. 3). Анализ экваториальных рефлексов, характеризующих боковую упаковку макромолекул показывает, что в ориентированных и отожженных образцах структурный переход происходит более резко. При содержании додекалактама от 100 до 37 мол.% ячейка остается гексагональной, а в интервале 37—0 мол.% — моноклинной. Переходный участок в области концентраций ~37 мол.% довольно узкий (по концентрации) и упаковка цепей в нем, очевидно, малоупорядочена. Меридиональные рефлексы на текстур-рентгенограммах характеризуют порядок вдоль оси макромолекулы. Из рентгенограммы следует, что при уменьшении содержания додекалактама в сополимере меридиональные рефлексы 002 и 004, относящиеся к его гексагональной структуре, постепенно слабеют и исчезают. Также постепенно образуются рефлексы 021, характерные для  $\alpha$ -моноклинной структуры ПКА. Очевидно, при промежуточных концентрациях компонентов в макромолекуле сополимера имеются сегменты, характерные для ПДА и для ПКА, а также с беспорядочным чередованием звеньев.

Таким образом, в ориентированных образцах при изменении содержания компонентов порядок вдоль цепи меняется постепенно, в отличие от боковой упаковки макромолекул, которая весьма резко переходит от гексагональной упаковки к моноклинной. Примерно при одинаковом весовом содержании компонентов (отношение додекалактам : капролактам ~37 : 63 мол.%) образуется малоупорядоченная структура типа аморфной текстуры. С помощью малоугловых рентгенограмм было прослежено также

изменение больших периодов в серии ориентированных образцов. ПДА имеет величину большого периода — 125, ПКА — 93 Å. Для сополимеров интенсивность малоуглового рефлекса, соответствующего большому периоду, уменьшается и рефлекс расширяется вдоль меридиана рентгенограммы. Эти изменения прежде всего объясняются уменьшением кристалличности сополимеров.

**Степень кристалличности полимеров.** Как отмечалось выше, плотность кристаллитов, определенная по размерам элементарной ячейки ПДА и ПКА, равна 1,04 и 1,21 г/см<sup>3</sup> соответственно. Отсутствие каких-либо сдвигов линий на дифрактограммах сополимеров (рис. 1) показывает, что у всех образцов параметры гексагональной и моноклинной ячеек точно такие же, что и у ПДА и ПКА. Из полученных параметров элементарных ячеек следует также, что площадь, приходящаяся на одну макромолекулу в сечении, перпендикулярном к осям макромолекул, примерно одинакова в обеих ячейках. Конформации макромолекул в этих структурах также почти не отличаются. Можно считать, что объем элементарной ячейки, приходящейся на одно «усредненное» звено макромолекулы сополимера, не меняется, в то время как масса такого звена меняется пропорционально составу данного сополимера. Отсюда непосредственно следует, что плотность кристаллитов у сополимеров должна меняться прямо пропорционально их составу. Поэтому  $\rho_a$  образцов определяли как ординату точки, соответствующей искомому содержанию лактамов, на прямой, соединяющей  $\rho_k$  гомополимеров — ПКА и ПДА (рис. 4).

Для определения плотности аморфных участков сополимеров была сделана попытка получить сополимеры в аморфном состоянии при комнатной температуре. Для этого образцы нагревали в калориметре в течение 30 мин. при температуре на 20° выше их точки плавления, а затем быстро охлаждали погружением в жидкий азот. Проверка с помощью рентгенограмм показала, что таким путем могут быть получены в аморфном состоянии сополимеры с содержанием додекалактама 25–58 мол. %

Все остальные образцы оказались частично закристаллизованными. Плотность аморфных сополимеров, аналогично плотности кристаллических сополимеров, также должна меняться линейно в зависимости от состава. Поэтому для трех сополимеров  $\rho_a$  было определено экспериментально, а для остальных образцов — аналогично  $\rho_k$ , с помощью экстраполяционной прямой, проведенной через три экспериментальные точки (рис. 4). Для гомополимеров таким путем были получены значения:  $\rho_a$  для ПКА — 1,090 и для ПДА — 0,972 г/см<sup>3</sup>. Оценка аморфной плотности для ПДА проведена впервые, что касается ПКА, то эта величина (1,090 г/см<sup>3</sup>) хорошо согласуется с оценками, проведенными различными методами [8].

Все кривые, характеризующие зависимости  $\rho$ ,  $\rho_k$ ,  $\rho_a$  и  $K$  от состава сополимеров, приведены на рис. 4, из которого видно, что величина  $K$  меняется весьма плавно в зависимости от состава. Максимальной кристаллич-

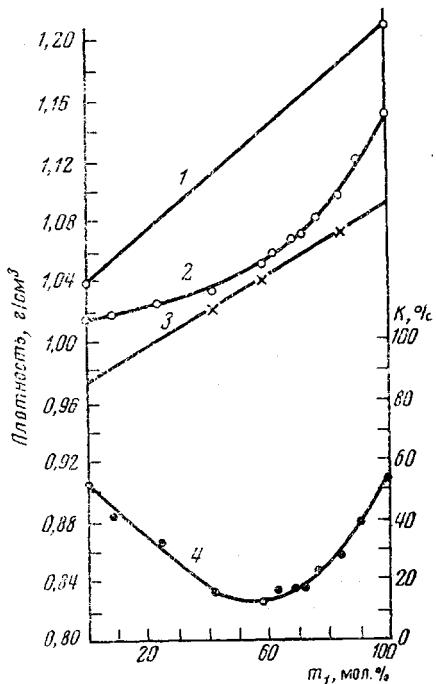


Рис. 4. Зависимости  $\rho_k$  (1),  $\rho$  (2),  $\rho_a$  (3) и  $K$  (4) от состава сополимеров

ностью (~55 мол. %) обладают гомополимеры ПДЛ и ПКЛ. По мере приближения к сополимерам примерно равного состава кристалличность уменьшается. Минимальной кристалличностью (~20 мол. %) обладают сополимеры с содержанием додекалактама 25–60 мол. %.

Все приведенные на рис. 4 данные относятся к образцам, полученным непосредственно после их синтеза и без какой-либо обработки. Измерение плотностей отожженных образцов как изотропных, так и ориентированных показало, что плотность их не увеличилась, и поэтому приведенные величины плотности и степени кристалличности являются максимальными. В то же время с помощью закалки кристалличность ряда сополимеров может быть уменьшена и образцы с кристалличностью ~20 мол. % могут быть получены в полностью аморфном состоянии.

**Микроскопическое исследование полимеров.** Исследование морфологии гомо- и сополимеров на оптическом уровне также показало наличие перехода в сополимерах от структуры, характерной для ПДА, к структуре характерной для ПКА. Этот переход в зависимости от состава сополимеров осуществляется постепенно, путем изменения размеров и формы структурных элементов. Для иллюстрации на рис. 5\* приведены оптические микрографии структуры ПДА, ПКА и ряда сополимеров. Как видно, надмолекулярная структура ПДА складывается из крупных, хорошо сформированных сферолитов радиального строения. Средний размер сферолитов 50–70  $\mu\text{м}$ . Сферолиты плотно уложены и имеют четкие границы раздела. Местами между сферолитами наблюдаются дефектные области.

Введение в полимер звеньев капролактама до определенного момента не сказывается на форме и характере упаковки сферолитов, однако сразу же приводит к заметному уменьшению их размеров. Так, размеры сферолитов в сополимере, содержащем всего лишь 7 мол. % капролактама (содержание додекалактама – 93 мол. %), составляет уже 40  $\mu\text{м}$ , а в сополимерах, содержащих 75 и 60 мол. % додекалактама – 25–30 и 17–20  $\mu\text{м}$  соответственно. При этом структура сополимера очень однородна. Сферолиты, имеющие форму многогранников, плотно примыкают друг к другу, дефектные области практически отсутствуют (рис. 5, б, в).

Последующее увеличение содержания капролактама в сополимерах сопровождается значительным изменением их морфологии, что для образцов, содержащих 40–42 мол. % додекалактама выражается в формировании неразрешимой в оптическом микроскопе мелкозернистой структуры с единичными сферолитными образованиями размером <10  $\mu\text{м}$  (рис. 5, г). Указанный состав сополимеров представляет собой как бы переходную область, после которой надмолекулярная структура сополимеров вновь становится сферолитной и приобретает некоторые признаки, характерные для ПКА. Так, морфология сополимера, полученного при содержании 38 мол. % додекалактама, уже характеризуется довольно однородными крупными сферолитами размером ~20–30  $\mu\text{м}$ . Сферолиты имеют радиальное строение с четко обозначенным малтийским крестом, однако их тонкая структура просматривается хуже, чем в случае ПДА и сополимеров, обогащенных додекалактамом. Упаковка сферолитов становится менее плотной, границы раздела между ними – менее четкими. Подобная картина (рис. 5, д) наблюдается при исследовании структуры образцов, полученных при концентрации додекалактама 15–38 мол. %.

При приближении состава сополимеров к чистому ПКА (концентрация додекалактама 0–15 мол. %) надмолекулярная структура исследуемых образцов становится типичной для ПКЛ [9, 10], отличаясь от структуры ПДА формой сферолитов, их более рыхлой упаковкой и отсутствием между ними четких границ раздела. Размеры сферолитов составляют величины порядка 15–20  $\mu\text{м}$  (рис. 5, е).

\* См. вклейку к стр. 536.

Таким образом все полученные структурные характеристики показывают, что структура сополимеров менее упорядочена, чем структура гомополимеров, причем минимальной степенью упорядоченности (минимальной кристалличностью) обладают сополимеры с примерно равным содержанием исходных компонентов. Наиболее очевидное объяснение этого обстоятельства состоит в том, что кристаллизоваться могут лишь достаточно длинные участки макромолекул, состоящие из одинаковых мономерных единиц. По мере приближения состава сополимеров к эквимольному количеству длинных однородных сегментов ПДА и ПКА, очевидно, уменьшается, что приводит к значительному изменению степени кристалличности, а в ряде случаев (для сополимеров с максимальной кристалличностью, не превышающей 20 мол. %) путем термической обработки удается получать полностью аморфные образцы.

На основании проведенных структурных исследований все изученные сополимеры могут быть условно разделены на 3 группы: 1) ПДА и сополимеры, обогащенные додекалактамом (60–100 мол. %), которые характеризуются гексагональной упаковкой макромолекул, однородной сферолитной структурой с высокой степенью совершенства и кристалличностью от 20 до 55%; 2) сополимеры, содержащие 20–60 мол. % додекалактама, для которых отмечается сосуществование гексагональной и моноклинной кристаллических структур, довольно однородная сферолитная структура, состоящая из сферолитов размерами 20–30 мкм, кристалличность ~20%; 3) ПКА и сополимеры, обогащенные капролактамом 100–85 мол. %, которые кристаллизуются в моноклинной решетке и имеют кристалличность от 20 до 55% и морфологию, типичную для ПКА.

Авторы выражают благодарность С. Л. Ивановой за предоставленные для исследования образцы сополимеров.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
17 VII 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. O. Vixterle, Я. Шебенда, Я. Краличек, Химия и технол. полимеров, 1961, № 7, 39.
2. В. И. Герасимов, Д. Я. Цвяникин, Приборы и техника эксперимента, 1969, № 2, 204.
3. D. R. Holmes, C. W. Bunn, D. J. Smith, J. Polymer Sci., 17, 159, 1955.
4. J. Kinoshita, Makromolek. Chem., 33, 1, 1959.
5. D. C. Vogelsang, J. Polymer Sci., A1, 1055, 1963.
6. K. Inone, S. Hoshino, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 1077, 1973.
7. G. Gojazzi, A. Fichera, C. Garbuglio, V. Malta, R. Zannet, Makromolek. Chem., 168, 289, 1973.
8. Ф. Х. Джейл, Полимерные монокристаллы, «Химия», 1968.
9. Т. М. Фрунзе, Р. Б. Шлейфман, В. В. Коршак, Т. М. Бабчиницер, Докл. АН СССР, 170, 608, 1966.
10. J. H. Magill, J. Polymer Sci., 7, A-2, 123, 1969.