

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

## СОЕДИНЕНИЯ

1977

№ 2

УДК 541.64 : 536.4

### СТЕКЛОВАНИЕ, ПЛАВЛЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СОПОЛИМЕРОВ $\omega$ -ДОДЕКАНЛАКТАМА И $\epsilon$ -КАПРОЛАКТАМА

*Ю. К. Годовский, И. И. Дубовик, С. Л. Иванова,  
В. В. Курашев, Т. М. Фрунзе, Г. Л. Слонимский*

На основании исследования температурной зависимости теплоемкости  $C_p$  сополимеров методом динамической калориметрии представлены данные по особенностям стеклования, плавления и кристаллизации  $\omega$ -додеканлактама (ДЛ) и  $\epsilon$ -капролактама (КЛ). Сделан вывод о том, что введение в гомополимер второго компонента приводит к монотонному изменению параметров стеклования, плавления и кристаллизации, причем наибольшие изменения наблюдаются у сополимеров состава (50±20%) ДЛ+КЛ.

Направленное нарушение химической регулярности макромолекул является мощным методом регулирования свойств полимеров. Статистическая сополимеризация двух мономеров, гомополимеры которых способны кристаллизоваться, приводит к существенной модификации их свойств. Введение малого количества инородных звеньев в кристаллизующийся гомополимер сопровождается понижением его температуры плавления и резким возрастанием дефектности кристаллитов. Последовательное повышение содержания второго компонента чаще всего приводит к полной потере кристаллизационной способности каждого из гомополимеров и к появлению достаточно широкой области составов, в которой сополимеры находятся в каучукоподобном состоянии. Наиболее известными и технически важными сополимерами такого типа являются статистические сополимеры этилена с пропиленом и фторсополимеры. В статистических сополимерах с близкой химической природой компонентов, гомополимеры которых способны к кристаллизации, полная аморфизация может наступить в области соотношений, близких к эквимолекулярным или вообще не наблюдаться, а сопровождаться образованием так называемых изоморфных структур [1, 2]. Изучение особенностей кристаллизации, плавления и стеклования в таких системах и характера изменения этих процессов при переходе от одного гомополимера к другому представляет значительный интерес. К такому классу сополимеров относятся сополиамиды, полученные анионной полимеризацией, обладающие к тому же малой влагопоглощающей способностью по сравнению с поликапроамидом [1, 2].

Данная работа посвящена изучению особенностей стеклования, плавления и кристаллизации сополимеров  $\omega$ -додеканлактама (ДЛ) и  $\epsilon$ -капролактама (КЛ) в широком диапазоне составов, включая гомополимеры — поликапроамид (ПК) и полидодеканамид (ПД).

Объектами исследования служили сополимеры  $\omega$ -додеканлактама и  $\epsilon$ -капролактама, полученные в широком диапазоне соотношений исходных компонентов в присутствии в качестве катализатора натрий- $\epsilon$ -капролактама и в качестве активатора N-ацетил- $\epsilon$ -капролактама. Параметры стеклования, неизотермической кристаллизации и плавления определяли на основании исследования температурной зависимости теплоемкости  $C_p$  методом динамической калориметрии по методике, описанной в работах [3, 4].

Исследовали как образцы, полученные непосредственно в процессе синтеза, так и подвергнутые кристаллизации вблизи  $T_{\text{пл}}$  в условиях монотонного охлаждения расплава со скоростью  $\sim 2$  град/мин, а также полученные закалкой расплава в жидком азоте.

Изотермическую кристаллизацию исследовали калориметрическим методом по методике, описанной в работах [5, 6].

Исследовали как кристаллизацию расплава вблизи  $T_{\text{пл}}$  после нагрева образцов на  $15^\circ$  выше  $T_{\text{пл}}$  и выдержки при этой температуре в течение 15 мин., так и кристаллизацию вблизи  $T_c$  после предварительной закалки подготовленного в указанных выше условиях расплава в жидком азоте.

**Стеклование.** Основные параметры стеклования полимеров приведены на рис. 1, а. Значения  $T_c$  гомополимеров близки между собой и находятся в области  $40^\circ$ , что хорошо согласуется с результатами других исследований [7]. Обогащение каждого из гомополимеров другим приводит к

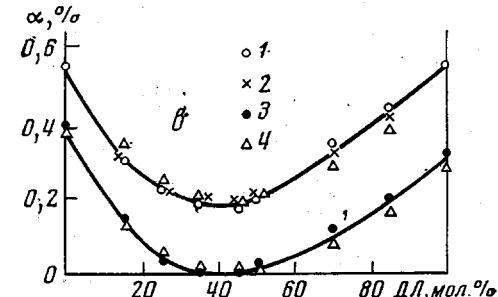
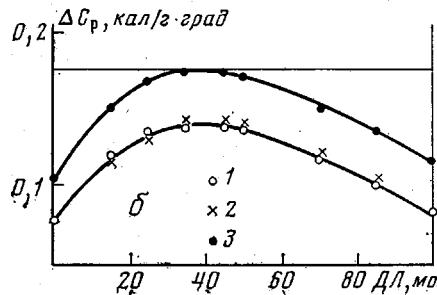
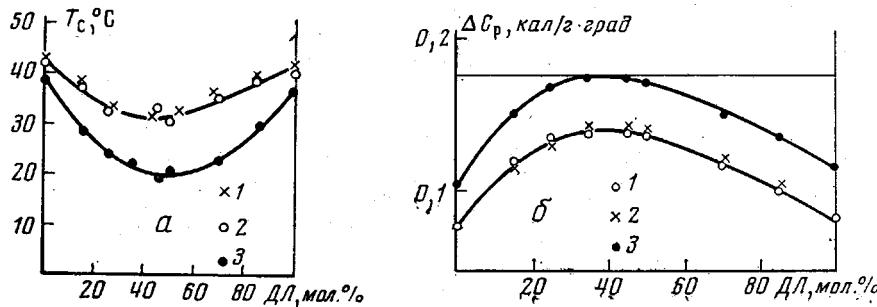


Рис. 1. Зависимость  $T_c$  (а),  $\Delta C_p$  (б) и  $\alpha$  (в) от состава сополимеров для исходных синтезированных образцов (1), подвергнутых медленной кристаллизации (2), и закаленных образцов (3). Для рис. в значения  $\alpha$  рассчитаны на основании уравнения (1) и данных рис. 1, б (1–3), а также теплот плавления сополимеров (4)

понижению  $T_c$ , так что в области соотношения компонентов, равного 1, наблюдается минимум  $T_c$ . При этом для закаленных образцов этот минимум существенно глубже. Кроме того значение  $T_c$  закаленных гомополимеров, за-кристаллизованных при медленном охлаждении и полученных в процессе синтеза, несколько различается. Известно, что на  $T_c$  кристаллических полимеров существенное влияние может оказывать степень кристалличности  $\alpha$  [8]. Рассмотрим с учетом этого полученные зависимости.

Приведенные ниже калориметрические данные, а также результаты структурного исследования сополимеров [9] показывают, что закалка сополимеров, близких по составу, приводит к их полной аморфизации.  $T_c$  таких образцов составляет  $20 \pm 1^\circ$ . С другой стороны, закалка гомополимеров и сополимеров, сильно обогащенных одним из компонентов, сопровождается их частичной кристаллизацией, глубина которой тем выше, чем состав сополимера ближе к гомополимеру. Степень кристалличности образцов, полученных в процессе синтеза, а также закристаллизованных при медленном охлаждении, минимальна для сополимеров примерно равного состава и увеличивается в направлении обоих гомополимеров. Таким образом, наблюдаемые зависимости  $T_c$  от состава сополимера обусловлены различием в степенях кристалличности образцов.

При степенях кристалличности, не превышающих значений 0,5–0,6, скачок теплоемкости  $\Delta C_p$  в области стеклования кристаллических полиме-

ров часто оказывается пропорциональным доле аморфной фазы, что может быть использовано для расчета степени кристалличности на основании значений  $\Delta C_p$  по соотношению [10]

$$\alpha = 1 - \frac{\Delta C_p}{\Delta C_{p_{\text{ам}}}}, \quad (1)$$

где  $\Delta C_{p_{\text{ам}}}$  — скачок теплоемкости в области стеклования полностью аморфного образца, а  $\alpha$  — степень кристалличности. Значения скачков теплоемкости  $\Delta C_p$  для сополимеров различного состава и различных условий термообработки приведены на рис. 1, б.

Величина скачка теплоемкости в области стеклования зависит от состава сополимера и условий получения образцов. Большие значения  $\Delta C_p$  наблюдаются в области сополимеров, близких по составу. По мере приближения к гомополимерам величина скачка монотонно уменьшается. Наибольший скачок, естественно, наблюдается у закаленных аморфных сополимеров состава ( $40 \pm 10\%$ ) ДЛ+КЛ. Он составляет  $\Delta C_{p_{\text{ам}}} = 0,17 \text{ кал/г}\cdot\text{град}$ .

В соответствии с правилом Вундерлиха [11] скачок теплоемкости у аморфных веществ в области стеклования  $\Delta C_{p_{\text{ам}}}$  не зависит от химической природы полимера и является постоянным (на моль наименьших в цепи макромолекулы структурных единиц, способных к движению, как единое целое, при внутреннем вращении) и равным  $\Delta C_p = 2,60 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ . В согласии с этим правилом экспериментальное значение  $\Delta C_{p_{\text{ам}}} = 0,17 \text{ кал/г}\cdot\text{град}$  соответствует скачку теплоемкости  $\Delta C_{p_{\text{ам}}} = 2,64 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$  (сополимер состава 50:50 содержит в повторяющемся звене 20 структурных единиц с молекулярной массой  $M = 15,5$ ). Как видно из этого расчета, экспериментальное значение скачка теплоемкости для аморфных образцов сополимера прекрасно совпадает со стандартным значением.

При изменении состава сополимера от одного до другого гомополимера средняя молекулярная масса структурной единицы в цепи практически не изменяется, так как их число и молекулярная масса повторяющегося звена изменяются симбатно.

Действительно, для капролактама  $M = 16,1$ , а для додекалактама  $M = 15,2$ . Поэтому скачок теплоемкости  $\Delta C_p$  для аморфных сополимеров всех составов, включая гомополимеры, можно считать постоянным и равным  $0,17 \text{ кал/г}\cdot\text{град}$ .

Таким образом, анализ зависимости скачков теплоемкости в области стеклования сополимеров ПК и ПД позволил впервые надежно определить скачок теплоемкости полностью аморфных гомополимеров ПК и ПД, которые в аморфном состоянии получить не удается из-за их высокой скорости кристаллизации.

На рис. 1, в приведены зависимости степени кристалличности сополимеров от состава, рассчитанные по уравнению (1) с использованием полученного значения скачка теплоемкости  $\Delta C_{p_{\text{ам}}}$ . Максимальная кристалличность  $\sim 55\%$  наблюдается для гомополимеров, полученных непосредственно в условиях синтеза или медленно охлажденных. Степень кристалличности закаленных гомополимеров существенно ниже ( $\sim 0,4$  для ПК и  $\sim 0,30$  — ПД). Для всех условий кристаллизации  $\alpha$  монотонно снижается при перемещении в область равных составов. Степень кристалличности сополимеров с содержанием ДЛ  $40 \pm 10\%$ , полученных в условиях синтеза и медленно охлажденных, составляет около 20%. Закаленные образцы этих же составов практически аморфны. Эти результаты очень хорошо согласуются с данными определения  $\alpha$  методом измерения плотностей [9].

Зависимость  $\alpha$  от состава сополимеров позволяет количественно оценить влияние кристалличности на  $T_c$ . Обобщенная зависимость  $T_c$  от  $\alpha$  для

всех составов и условий кристаллизации, полученная путем совместного анализа рис. 1, а и в, представлена на рис. 2. Повышение  $\alpha$  сопровождается нелинейным возрастанием  $T_c$ . В области малых значений  $\alpha$  наблюдается сильное повышение  $T_c$ , а затем по мере возрастания  $\alpha$  скорость роста  $T_c$  замедляется. Такая зависимость  $T_c$  от  $\alpha$  наблюдается наиболее часто [8] и объясняется возрастанием ориентации макромолекул в аморфных областях с увеличением  $\alpha$ . Полученная зависимость  $T_c$  от  $\alpha$  позволяет заключить, что температуры стеклования аморфных ПК и ПД составляют  $20 \pm 1^\circ$ .

Плавление и кристаллизация. Типичные зависимости теплопемкости сополимеров в области плавления приведены на рис. 3. Они демонстрируют известную для сополимеров тенденцию к понижению  $T_{\text{пл}}$  при обогащении одного гомополимера другим с одновременным расширением температурного интервала плавления. Кроме того, при этом наблюдается существенное снижение теплоты плавления  $Q_{\text{пл}}$ . Зависимость  $Q_{\text{пл}}$  от состава для медленно охлажденных и синтезированных образцов приведена на рис. 4. Теплота плавления сополимеров, близких по составу к эквимольным, на-

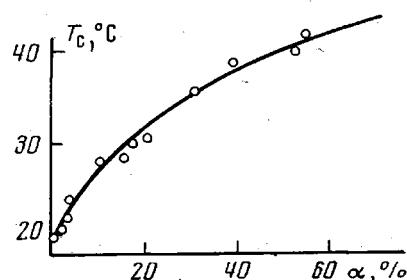


Рис. 2. Обобщенная зависимость  $T_c$  сополимера от степени кристалличности  $\alpha$

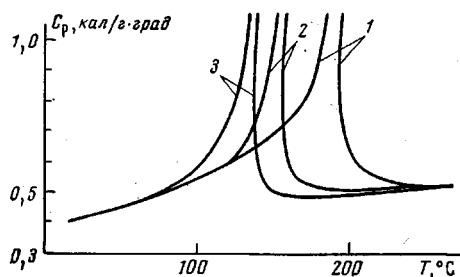


Рис. 3

Рис. 3. Типичная температурная зависимость теплоемкости сополимеров, содержащих 25 (1), 45 (2) и 70 мол. % ДЛ (3)

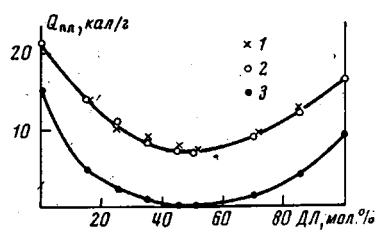


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость теплоты плавления от состава сополимеров для исходных синтезированных образцов (1) и образцов, подвергнутых медленной кристаллизации (2); разность между теплотой плавления и теплотой кристаллизации закаленных образцов (3)

ходится в пределах 7–9 кал/г, в то время как для ПД она равна 17,0, а для ПК – 21,7 кал/г. На этом же рисунке приведена зависимость разности между теплотой плавления и теплотой кристаллизации для быстро охлажденных образцов. В середине графика эта разность равна нулю, что свидетельствует об аморфном характере закаленных образцов этого состава.

Для образцов, обогащенных одним из компонентов, в процессе закалки достигается определенная кристалличность, что согласуется с рассмотренными выше данными по величине скачков теплоемкости в области стеклования и с оценками  $\alpha$  по плотности [9].

Для расчета  $\alpha$  на основании теплот плавления необходимо знать значение теплоты плавления полностью закристаллизованного полимера  $Q_{\text{пл}}^*$ . Для ПД такие данные отсутствуют, а для ПК это значение находится в пределах от 32 до 45 кал/г [12, 13]. Поэтому представлялось целесообразным определить теплоты плавления гомополимеров на основании

экспериментальных теплот плавления и соответствующих значений  $\alpha$ , рассчитанных по уравнению (1) с последующим использованием полученных значений  $Q_{\text{пл}}^*$  для расчета  $\alpha$  сополимеров. Определенные таким способом теплоты плавления гомополимеров составляют: ПД —  $Q_{\text{пл}}^* = -32,0 \text{ кал/г}$ , ПК —  $Q_{\text{пл}}^* = 39,5 \text{ кал/г}$ . Значение  $Q_{\text{пл}}^*$  для ПК попадает в приводимый в литературе интервал значений, а теплота плавления ПД оценена впервые.

Она несколько меньше теплоты плавления ПК, что может быть обусловлено менее плотной упаковкой макромолекул ПД в гексагональной решетке по сравнению с моноклинной решеткой ПК. Об этом свидетельствуют и соотношения плотностей гомополимеров [9]. Степени кристалличности сополимеров, рассчитанные исходя из теплот плавления, приведены на рис. 1, в. Они достаточно хорошо совпадают с данными, полученными другим методом.

Таким образом, использованный выше прием расчета кристалличности по экспериментальным теплотам плавления приводит к согласующимся результатам.

Изучаемые смешанные полиамиды относятся к таким сополимерам, в которых каждый из гомополимеров способен к кристаллизации с образованием характерной

Рис. 5. Зависимость  $T_{\text{пл}}$  (а) и отношения  $T_c/T_{\text{пл}}$  (б) от состава сополимера. I — Теоретическая прямая, полученная при использовании уравнения (2); II — экспериментальная прямая по данным [13] (I) и результатам этой работы (2)

для него кристаллической решетки. При этом изоморфизм в такого рода сополимерах обычно не наблюдается ввиду сильного различия в длине повторяющихся звеньев [1, 2]. Наличие сополимеров в полимерной цепи приводит к понижению  $T_{\text{пл}}$  гомополимеров, следствием которого является наличие состава, характеризующегося эвтектической температурой. Такая зависимость для сополимеров ПД и ПК приведена на рис. 5. Здесь же приведены имеющиеся в литературе данные по  $T_{\text{пл}}$  этих же сополимеров в ограниченном интервале составов. Они хорошо согласуются с нашими результатами. Минимальная температура должна наблюдаться для сополимера состава 35 : 65, что характерно для большинства смешанных полиамидов [1].

Согласно равновесной теории кристаллизации сополимеров Флори [14, 15], понижение  $T_{\text{пл}}$  гомополимера должно описываться уравнением

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T_{\text{пл}}^\circ} = - \frac{R}{\Delta H_{\text{пл}}} \ln X_A, \quad (2)$$

где  $\Delta H_{\text{пл}}$  — теплота плавления кристаллов гомополимеров,  $X_A$  — мольная доля мономера А в сополимере,  $T_{\text{пл}}$  — температура плавления сополимера и  $T_{\text{пл}}^\circ$  — температура плавления гомополимера.

Кривая I на рис. 5, а представляет теоретические данные, полученные при применении уравнения (2) к каждому гомополимеру с использованием определенных выше значений теплот плавления  $Q_{\text{пл}}^*$ . Экспериментальное понижение  $T_{\text{пл}}$  существенно больше, чем предсказывает теория. Это особенно касается ПД. Такое расхождение обнаруживается для многих сополимеров [15] и приводит к существенному занижению теплоты плавления, рассчитанной на основании экспериментальных результатов по соотношению (2).

Так, для ПД соответствующий расчет приводит к значению  $Q_{\text{пл}}^* = -15,0 \text{ кал/г}$ , а для ПК —  $Q_{\text{пл}}^* = 34,0 \text{ кал/г}$ . Хотя состав сополимера, соответствующий пересечению теоретических прямых и характеризующийся

минимальной  $T_{\text{пл}}$ , близок к экспериментально наблюдаемому, различие в  $T_{\text{пл}}$  составляет  $\sim 20^\circ$ .

Систематические отклонения экспериментальных данных от теоретических обусловлены скорее всего неравновесностью условий образования кристаллитов. Разработанная недавно кинетическая теория кристаллизации сополимеров в неравновесных условиях предсказывает более сильное понижение  $T_{\text{пл}}$  [16]. Однако для ее использования необходимы дополнительные данные.

Равенство  $T_c$  обоих гомополимеров приводит к характерному изменению соотношения температур стеклования и плавления в зависимости от состава (рис. 5, б). Повышение величины этого отношения в области эвтек-

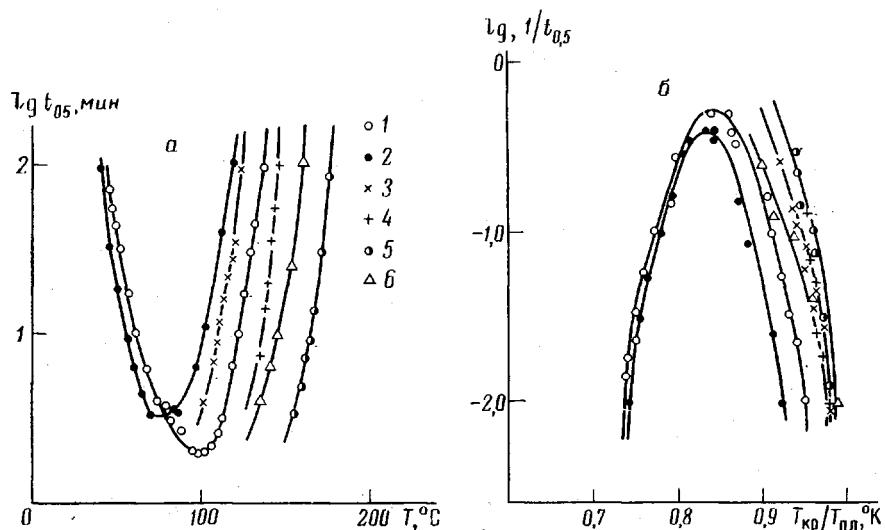


Рис. 6. Зависимость логарифма времени полукристаллизации (а) и скорости кристаллизации от относительной температуры  $T_{\text{кр}}/T_{\text{пл}}$  (б) для сополимеров, содержащих 45 (1), 50 (2), 70 (3), 85 (4), 25 (5) и 35 (6) мол.% ДЛ

тических температур вызывает существенное уменьшение возможного температурного интервала кристаллизации сополимеров указанных составов. Это может являться одной из причин того, что сополимеры именно этих составов удается получить быстрым охлаждением в полностью аморфном состоянии. Охлаждение расплавленных в калориметре образцов показывает, что при скорости охлаждения 2–3 град/мин кристаллизация наблюдается при переохлаждении 15–20°. При таких скоростях охлаждения до комнатной температуры образцы всех составов кристаллизуются практически до максимально возможной для них степени кристалличности. Таким образом, несмотря на сужение температурного интервала кристаллизации скорости кристаллизации сополимеров, близких к эквимольному составу, все еще высоки.

Результаты изучения изотермической кристаллизации представлены на рис. 6 в виде кривой температурной зависимости времени полукристаллизации (а) и зависимости скорости кристаллизации, выраженной через время полукристаллизации, от  $T_{\text{кр}}/T_{\text{пл}}$  (б). Для образцов состава 45 : 55 и 50 : 50 удается измерить время полукристаллизации в широком температурном интервале, полученные зависимости обладают экстремальными значениями времени полукристаллизации. Для сополимеров остальных составов соответствующие данные получены в области температур, относительно близких к  $T_{\text{пл}}$ , так как при больших переохлаждениях время полукристаллизации этих сополимеров таково, что не удается достичь необходимой температуры кристаллизации и образец начинает кристалли-

зоваться в процессе охлаждения. Левые ветви кривых для образцов состава 50 : 50 и 45 : 55 получены после предварительной закалки расплавленных образцов.

Нормирование  $T_{kp}$  по  $T_{pl}$  (рис. 6, б) приводит к характерным для всех кристаллизующихся полимеров колоколообразным кривым скорости кристаллизации, причем ее максимум для сополимеров, как и для большинства полимеров [17], наблюдается при отношении  $T_{kp}/T_{pl}=0,83$ , независимо от  $T_{pl}$ .

Таким образом, все полученные экспериментальные данные по стеклованию, плавлению и кристаллизации изученных сополимеров свидетельствуют о том, что введение в гомополимер второго компонента приводит к монотонному изменению способности гомополимера к кристаллизации, причем наибольшие изменения в кристаллизационной способности наблюдаются у сополимеров состава ( $50\pm20\%$ ) ДЛ+КЛ. Максимальная степень кристалличности таких сополимеров находится на уровне  $\sim 20\%$  и путем быстрого охлаждения их удается полностью аморфизировать.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
22 VII 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Синтетические гетероцепные полиамиды, Изд-во АН СССР, 1962.
2. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 638, 1964.
3. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, Пласт. массы, 1965, № 7, 57.
4. Ю. К. Годовский, Теплофизические методы исследования полимеров, «Химия», 1976.
5. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, Высокомолек. соед., 8, 395, 1966.
6. Ю. К. Годовский, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A10, 741, 1968.
7. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973, стр. 185.
8. R. F. Boyer, Rubber Chem. and Technol., 36, 1303, 1963.
9. Т. М. Фрунзе, А. Ш. Чердobaев, Р. Б. Шлейфман, В. В. Курашев, Д. Я. Цванжиц, Высокомолек. соед., A18, 696, 1976.
10. F. E. Karasz, H. E. Bair, J. M. O'Reilly, J. Phys. Chem., 69, 2657, 1965.
11. B. Wunderlich, L. D. Jones, J. Macromolec. Sci., B3, 67, 1969.
12. М. Дол, Химия и технология полимеров, 1, 3, 1962.
13. H. Kubota, J. B. Nowell, J. Appl. Polymer Sci., 19, 1521, 1975.
14. P. J. Flory, L. Mandelkern, J. Polymer Sci., 21, 98, 345, 1956.
15. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1965.
16. E. Helfand, J. I. Lauritzen, Makromolecules, 6, 631, 1973.
17. Ю. К. Годовский, Высокомолек. соед., A11, 2129, 1969.