

УДК 541(127+64) : 539.2

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА КИНЕТИКУ
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПОЛИКАПРОАМИДА В ПРОЦЕССЕ
АНИОННОЙ АДИАБАТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

***Фрунзе Т. М., Шлейфман Р. Б., Годовский Ю. К.,
Генин Я. В., Волкова Т. В., Котельников В. А.,
Курашев В. В., Дастан С. П., Цванкин Д. Я.***

Исследовано влияние начальной температуры синтеза на кинетику структурообразования поликаапролактама в процессе анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама, протекающей в адиабатических условиях. Установлен факт образования твердого раствора ϵ -капролактама в поликаапролактаме на начальной стадии процесса. Показано, что формирование морфологии протекает через промежуточную стадию, характеризующуюся формированием крупных сферолитных агрегатов.

При анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама (ААПК) структура полимера, определяющая свойства готового изделия, формируется в ходе синтеза. При этом получение крупногабаритных отливок из поликаапролактама (ПКА) протекает в условиях, близких к адиабатическим, что обуславливает интерес к изучению адиабатической кристаллизации ПКА.

Ранее было показано влияние условий синтеза на структуру полимеров, получаемых при адиабатической [1] и неизотермической [2, 3] ААПК. В настоящей работе изучали кинетику структурообразования, т. е. морфологию продуктов, выделенных на различных стадиях адиабатической ААПК, в сочетании с изучением кинетики тепловыделения. Исследование проводили при начальных температурах синтеза T_0 , взятых в интервале 110–150°, что, как известно [1, 4], позволяет осуществлять процесс в различных условиях: при совместном и раздельном протекании полимеризации и кристаллизации.

Подробная картина структурообразования ПКА была показана нами на примере ААПК, протекающей при $T_0=135^\circ$ [5]. В настоящей работе рассмотрены особенности процесса, определяемые T_0 , что необходимо для понимания кристаллизации в процессе ААПК в целом. Исследования выполнены методами адиабатической термометрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгенографии и оптической микроскопии.

Полимеризацию ϵ -капролактама проводили на адиабатической установке по методике работы [6]. Процесс осуществляли при $T_0=110, 125, 135, 140$ и 150° в присутствии эквимольных количеств катализатора (натрий — ϵ -капролактам) и активатора (N -ацетил- ϵ -капролактам), равных 0,0355 моль/л (0,35 мол.%). Реакцию прерывали быстрым охлаждением реакционной смеси жидким азотом. Выход полимера определяли после экстракции измельченного продукта реакции водой.

Разделение тепловых эффектов полимеризации и кристаллизации осуществляли гравиметрическим методом, описанным в работе [6]. Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН-1 на $Cu K_\alpha$ -излучении. Морфологию полимеров изучали с помощью микроскопа МБИ-6 в проходящем поляризованном свете на срезах толщиной 5–10 мкм. Калориметрические исследования осуществляли на дифференциальном сканирующем калориметре ДСК-2 («Перкин-Эльмер»). Плотность полимеров определяли методом гидростатического взвешивания в системе CCl_4 — ундекан.

На рис. 1 приведены кинетические кривые суммарного повышения температуры ΔT и повышения температуры за счет кристаллизации $\Delta T_{\text{кр}}$ при различных начальных температурах синтеза. Как видно из рисунка, кривые имеют S-образный характер и состоят из участков с различной скоростью повышения температуры. Изменение T_0 практически не меняет характера кривых, но влияет на величину и скорость повышения температуры и, следовательно, на кристалличность образующихся продуктов. Так, максимальное значение $\Delta T_{\text{кр}}$ уменьшается с возрастанием T_0 и составляет в случае ААПК с $T_0=110$ величину 36,4%; с $T_0=125-27,9\%$; с $T_0=135-24,3\%$ и с $T_0=140-20\%$. При $T_0=150^\circ$ кристаллизация в основном протекает при охлаждении

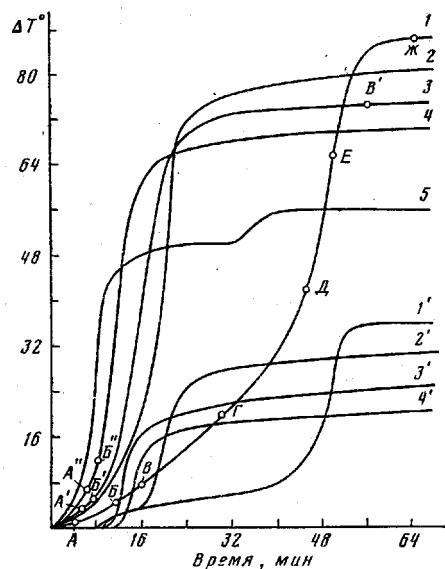


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые суммарного повышения температуры (1–5) и повышения температуры за счет кристаллизации (1'–5') в процессе ААПК при значениях $T_0=110$ (1, 1'), 125 (2, 2'), 135 (3, 3'), 140 (4, 4'), 150° (5). Здесь и на рис. 3, 5, 6 буквами обозначены образцы, выделенные из сферы реакции на различных стадиях превращения

Рис. 2. Зависимость степени кристалличности ПКА от времени синтеза при $T_0=110$ (1), 125 (2), 135 (3), 140° (4)

дении полимера и $\Delta T_{\text{кр}}$, фиксируемая в процессе синтеза, составляет всего 6–7%.

На рис. 2 приведены значения степени кристалличности K продуктов, выделенных по ходу реакции, рассчитанные из термометрических данных по формуле $K=\alpha_k/\alpha_n$, где α_k — глубина кристаллизации, а α_n — глубина превращения полимера. В свою очередь α_k рассчитывали, исходя из ее пропорциональности $\Delta T_{\text{кр}}^1$. Предварительно по экспериментальным значениям плотности была определена α_k для образцов с максимальной $\Delta T_{\text{кр}}$ и $\alpha_n \sim 97\%$.

Из рис. 2 можно видеть, что по данным адиабатической термометрии степень кристалличности продуктов уже в начале процесса довольно высока и составляет $\sim 20\%$. Для образцов с глубиной превращения более 80% степень кристалличности была также рассчитана, исходя из экспериментальных значений плотности². Она хорошо коррелирует с кристалличностью, полученной по термометрическим данным. Сложный характер изменения кристалличности во времени при $T_0=110$ и 125° определяется

¹ В адиабатических условиях синтеза повышение температуры прямо пропорционально количеству выделяющегося тепла [6].

² Плотность образцов с $\alpha_n < 80\%$ не удалось определить вследствие их набухания во флотационных жидкостях.

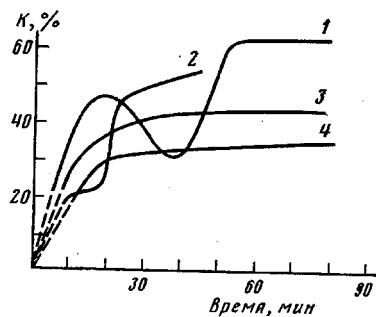


Рис. 2

различным соотношением скоростей полимеризации и кристаллизации в ходе процесса, что будет подробно рассмотрено в следующем сообщении.

На рис. 3 приведены рентгеновские дифрактограммы образцов, выделенных из сферы реакции при различной глубине превращения.

При анализе дифрактограмм обращает на себя внимание идентичный характер кристаллизации для ААПК, протекающей при $T_0=110-135^\circ$. В этих случаях можно отметить три стадии структурообразования: начальная стадия, которая характеризуется появлением аморфного гало, принадлежащего полимеру, и постепенным уменьшением интенсивности ли-

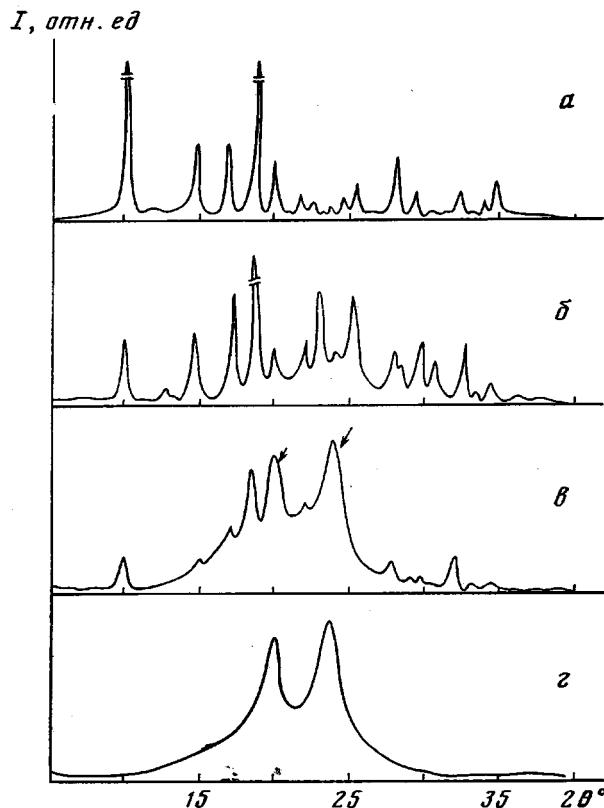


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы ПКА с различной глубиной превращения α_n : а — ε-капролактам, б — образец 1Б ($\alpha_n=11,3\%$), в — образец 1Д ($\alpha_n=52,9\%$), г — образец 1Ж ($\alpha_n=97,0\%$)

ний мономера (рис. 3, б); промежуточная стадия, которой соответствуют дифрактограммы, представляющие собой сумму дифрактограмм мономера и кристаллического полимера (рефлексы ПКА обозначены стрелками) (рис. 3, в); стадия завершения кристаллизации, которой соответствуют дифрактограммы, полностью аналогичные дифрактограммам кристаллического ПКА (рис. 3, г).

Продолжительность этих стадий определяется значением T_0 и для первой стадии составляет ~ 10 мин в случае ААПК с $T_0=135^\circ$ и ~ 30 мин в случае $T_0=110^\circ$. Глубина превращения полимеров на этой стадии $\sim 30\%$. Продолжительность второй стадии структурообразования соответственно равна 15 и 45–50 мин. Глубина превращения полимеров достигает 60–70%.

В случае ААПК с $T_0=140^\circ$ первая стадия структурообразования рентгенографически не отмечается, и дифрактограммы образцов, выделенных

в самом начале процесса (рис. 1, образец 4 А'), аналогичны рис. 3, в. В дальнейшем структурообразование протекает так же, как и при $T_0 = -110-135^\circ$.

При сопоставлении термометрических и рентгенографических данных обращает на себя внимание несоответствие между наличием тепловых эффектов кристаллизации и отсутствием кристаллических рефлексов полимера у ряда образцов, выделенных на начальной стадии кристаллизации.

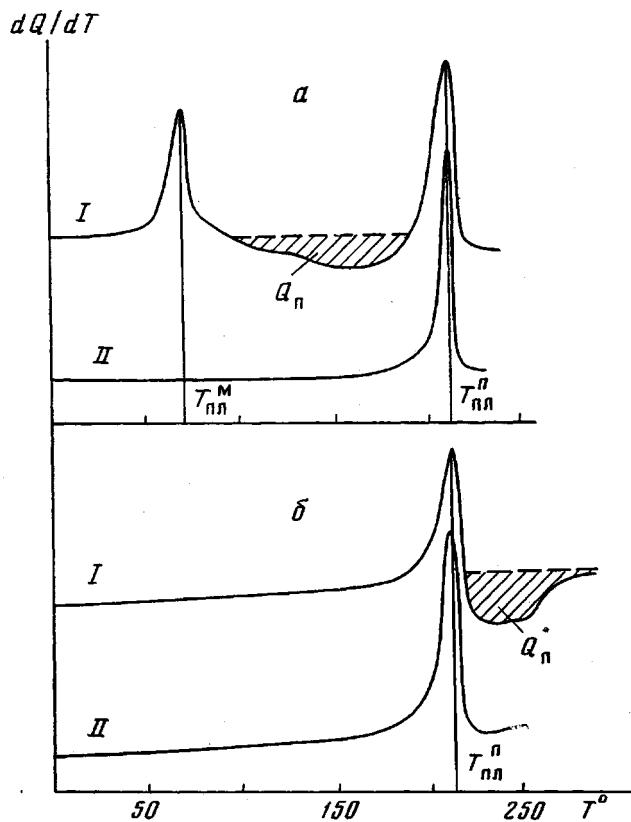


Рис. 4. Термограммы плавления ПКА с содержанием мономера 66,5 (а) и 30,4% (б), I – первое нагревание, II – второе нагревание (скорость нагревания 10–40 град./мин)

Для выяснения причин этого несоответствия образцы вакуумировали при температуре 20° в течение 6–10 ч при $1,33 \cdot 10^{-4}$ Па. Сравнение дифрактограмм образцов до и после вакуумирования показало, что после вакуумирования значительно увеличилась интенсивность аморфного гало, принадлежащего полимеру, и появились ранее не наблюдавшиеся рефлексы кристаллического ПКА. Линии кристаллического мономера наблюдали только на дифрактограммах образцов, содержание остаточного мономера в которых после вакуумирования превышало 40 вес.%, что составляло более 10% от первоначального веса образца. При меньшем содержании мономера в вакуумированных образцах кристаллические рефлексы мономера не отмечались, и дифрактограммы были полностью аналогичны рис. 3, г. Этот факт заставляет предположить, что на начальной стадии процесса мономер в количестве до 40% (от веса образовавшегося полимера) захватывается полимером при кристаллизации и присутствует в нем в виде твердого раствора в аморфной фазе полимера. Образованием твердого раствора ϵ -капролактама в ПКА, очевидно, можно объяснить и отсут-

ствие линий кристаллического мономера на дифрактограммах образцов, выделенных на третьей стадии структурообразования, в ходе которой содержание остаточного мономера убывает от ~40 до 3%.

Высказанное предположение подтверждается данными дифференциально-сканирующей калориметрии. На рис. 4 приведены термограммы плавления образцов, выделенных на начальной стадии кристаллизации и вакуумированных по приведенной выше методике. Характеристики образцов приведены в таблице. На термограммах всех исследованных образцов наблюдали пики плавления кристаллического ПКА Q_1 , расположенные в области $\sim 220^\circ$. При рассмотрении термограмм образцов с большим со-

Теплофизические свойства образцов ПКА

Образец *	Содержание в образце после вакуумирования, %		$Q_{\text{пл}}$ полимера (I нагревание), Дж/г	T_c полимера	$T_{\text{пл}}$ полимера	Содержание мономера, %		Q полимеризации мономера	
	полимера	мономера				определенное по $Q_{\text{пл}}$ мономера	растворенного в ПКА	Дж/г	кДж/ моль
1Б	35,5	64,5	—	50	212	29,0	39,5	—	—
3А'	33,5	66,5	66,0	50	215	24,0	42,5	—	—
1В	73,3	26,7	89,9	50	217	—	26,7	141,3	15,9
3Б'	81,0	19,0	84,5	57	217	—	19,0	145,9	16,5
4А''	69,6	30,4	73,9	52	219	—	30,4	142,5	16,1

* По рис. 1.

держанием остаточного мономера (таблица, образцы 1Б, 3А) при первом нагревании наблюдали тепловой эффект при 68° , соответствующий плавлению кристаллического ε -капролактама (рис. 4, а). Исходя из этого теплового эффекта и удельной теплоты плавления ε -капролактама ($Q_{\text{пл}} = 150,5$ Дж/г), было рассчитано количество кристаллического (свободного) лактама. Затем по разности общего содержания остаточного мономера и свободного лактама определено количество мономера, растворенного в ПКА. Как видно из таблицы, в ПКА может растворяться до ~40 вес.% ε -капролактама, что хорошо согласуется с рентгеновскими данными. При втором нагревании пик кристаллического мономера отсутствует, а теплота плавления полимера Q_2 возрастает пропорционально количеству свободного лактама, что свидетельствует о его полимеризации в процессе нагревания. Полимеризация протекает в достаточно широком температурном интервале, что фиксируется по равномерному отклонению кривой тепловой мощности от базовой линии.

Особый интерес представляют термограммы образцов, содержащих менее 40 вес.% мономера (таблица). На этих термограммах (рис. 4, б) пик кристаллического мономера не отмечается, а сразу за пиком плавления ПКА наблюдаются экзотермические эффекты, обусловленные полимеризацией мономера, растворенного в ПКА. Совместное рассмотрение тепловых эффектов плавления и полимеризации с учетом содержания мономера позволяет определить теплоту полимеризации. Данные расчетов приведены в таблице. Хорошая корреляция этих данных с литературными $Q_n = -15,2-16,5$ кДж/моль [7] свидетельствует о том, что зафиксированные экзопроцессы действительно обусловлены полимеризацией связанного (растворенного в ПКА) лактама, которая протекает после плавления полимера. При повторном нагревании образца пик, соответствующий полимеризации ε -капролактама, отсутствует.

При большом содержании мономера, когда в образце имеется как свободный, так и растворенный в ПКА лактам, четкие экзотермические пики полимеризации связанного мономера (после плавления ПКА) не наблю-

дали. Вероятно, в этом случае происходит частичное растворение ПКА в расплаве свободного лактама и полимеризация мономера, растворенного в ПКА, осуществляется постепенно, одновременно с полимеризацией свободного лактама.

Таким образом, при ААПК, сопровождающейся кристаллизацией образующихся продуктов, мономер, очевидно, присутствует в двух формах: в форме кристаллического вещества и в форме твердого раствора в ПКА. Образование твердых растворов низкомолекулярного вещества в полимере наблюдали на примере системы ферроцен – ПЭ [8].

При изучении морфологии полимеров, синтезированных в ходе адиабатической ААПК, протекающей при различных T_0 , можно отметить три

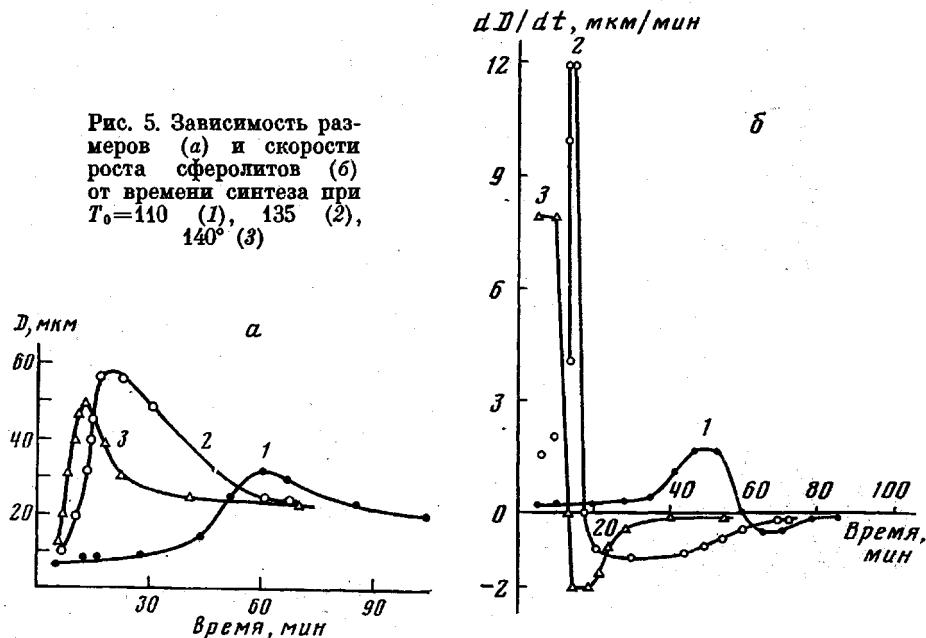


Рис. 5. Зависимость размеров (a) и скорости роста сферолитов (б) от времени синтеза при $T_0=110$ (1), 135 (2), 140° (3)

последовательные стадии структурообразования, характеризующиеся определенной надмолекулярной структурой выделяемых продуктов. Количественные изменения в морфологии полимеров показаны на рис. 5. Как видно, кривые имеют идентичный характер для всех рассмотренных значений T_0 . Во всех случаях изменение диаметра сферолитов проходит через максимум и затем плавно уменьшается, достигая средних значений 20–25 мкм. Размеры надмолекулярных образований на промежуточных стадиях структурообразования и продолжительность этих стадий определяются T_0 .

Первая стадия кристаллизации (зародышеобразования) соответствует участку с низкой скоростью повышения температуры на кинетических кривых (рис. 1) и появлению аморфного гало и первых признаков кристаллизации на рентгеновских дифрактограммах. Основными структурными элементами этой стадии являются отдельно расположенные двулучепреломляющие сферические частицы размером 3–10 мкм, степень кристалличности которых составляет ~20% (рис. 2). Ранее [5] нами был показан дендритный характер этих частиц. Как видно из рис. 5, б, скорость роста структурных элементов в период зародышеобразования при ААПК, протекающей с $T_0=110^\circ$, очень мала и длительное время остается постоянной. За этот период в системе образуется много новых структурных образований, а их размеры практически не меняются (рис. 5, а, б, а). При $T_0=$

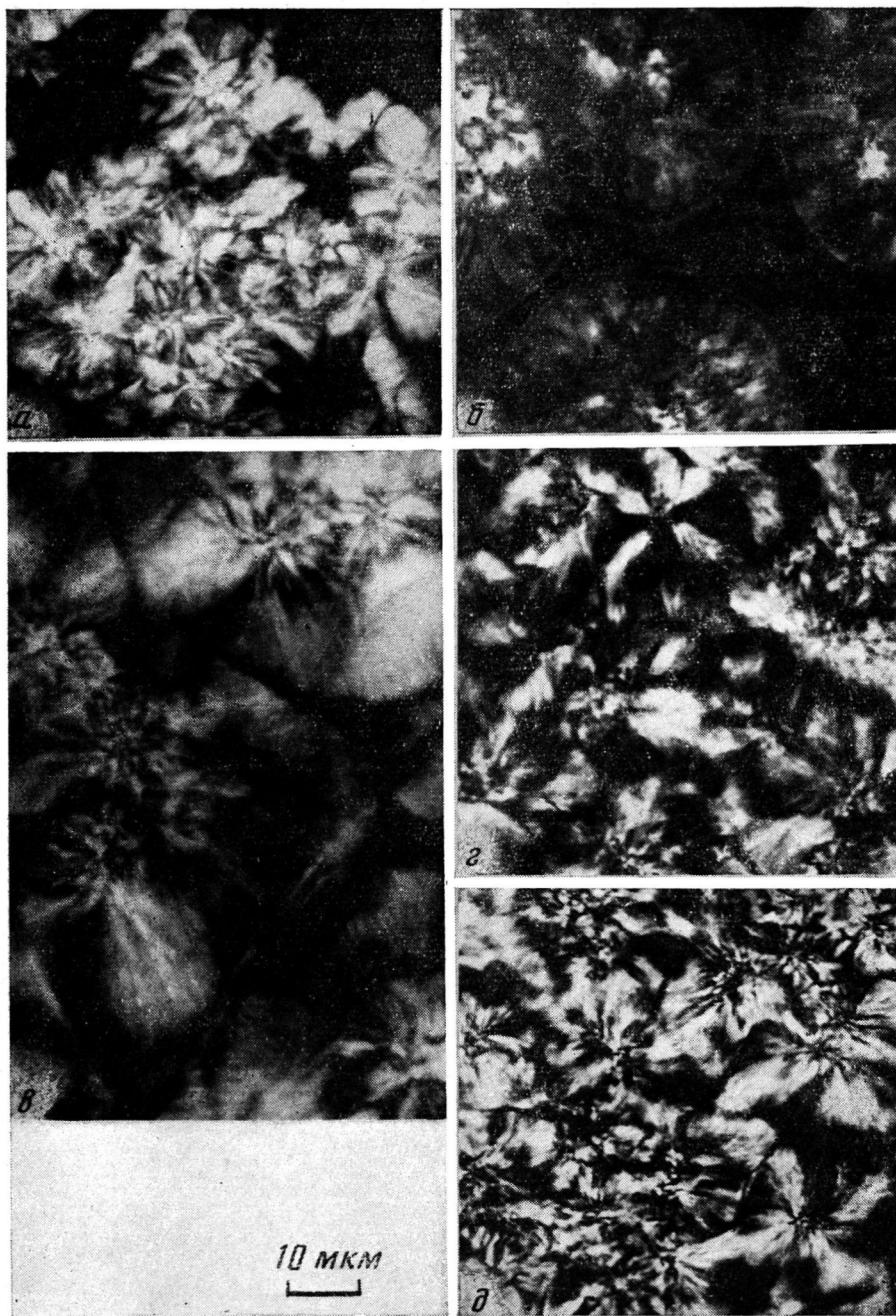


Рис. 6. Оптические микрофотографии образцов ПКА, полученных при разных T_0 :
 а — образец 1Г ($\alpha_{\text{п}}=25,2\%$), б — 4Б'' ($\alpha_{\text{п}}=23,3\%$), в — 1Е ($\alpha_{\text{п}}=76,1\%$), г — 3В' ($\alpha_{\text{п}}=96,7\%$), д — 1Ж ($\alpha_{\text{п}}=97,0\%$)

$=135^\circ$ зародышеобразование сопровождается некоторым ростом сферолитов, а при $T_0=140^\circ$ образующиеся частицы сразу же начинают расти с большей постоянной скоростью, а их количество почти не меняется (рис. 5, 6, б).

Вторая стадия структурообразования характеризуется большей скоростью повышения температуры (рис. 1) и быстрым ростом полимерных структур. Основными структурными элементами этой стадии во всех рас-

смотренных случаях являются наблюдавшиеся нами ранее на примере ААПК с $T_0=135^\circ$ [5] крупные, плотно примыкающие друг к другу сферолиты, центрами которых служат образовавшиеся ранее дендриты (рис. 6, в). Большая часть сферолитов имеет два и более центра, что, очевидно, может произойти в случае агрегации мелких сферолитов. Такая агрегация тем более вероятна, что реакционная смесь на данном этапе кристаллизации представляет собой неравновесную многокомпонентную систему, состоящую из кристаллической фазы, набухшей в остаточном мономере и еще не закристаллизовавшемся полимере. В работе [9] также отмечается рыхлый характер сферолитов на промежуточных стадиях кристаллизации. Максимальные размеры сферолитов (рис. 5, а) зависят от T_0 , что связано с различной скоростью роста полимерных кристаллов.

Третья стадия процесса (вторичная кристаллизация) соответствует пологому участку кинетических кривых (рис. 1). Эта стадия медленной докристаллизации и совершенствования надмолекулярной структуры полимеров. Как показывают микроскопические исследования, хорошо ограниченные структуры с четко выраженной центральной частью (рис. 6, в) в ходе вторичной кристаллизации превращаются в типичные для ПКА сферолиты размером ~ 20 мкм (рис. 6, г). Этот процесс, очевидно, осуществляется за счет докристаллизации аморфного материала, находящегося внутри сферолитов, что приводит к уменьшению размеров дендритных ядер и увеличению толщины ламелей [5].

В результате формируется мелкосферолитная структура, степень кристалличности и однородность которой определяется T_0 . Наименее однородная структура образуется в процессе ААПК, протекающей при $T_0=110^\circ$. В этом случае (рис. 6, д) в полимере наряду со сферолитами размером 20–25 мкм наблюдают много мелких образований размером ~ 10 мкм. Они отмечаются в морфологии образцов, выделенных из сферы реакции при температуре выше 190° , т. е. в процессе вторичной кристаллизации. Очевидно, их появление вызвано протекающей в этот период рекристаллизацией полимера, в процессе которой происходит плавление несовершенных сферолитов, образовавшихся ранее из олигомерных продуктов реакции, и их повторная кристаллизация при более высоких температурах.

Проведенные исследования позволяют установить закономерности адиабатической кристаллизации ПКА в процессе ААПК. Они показывают, что в адиабатических условиях развитие надмолекулярных структур имеет сложный характер и осуществляется путем кристаллизации полимера, образующегося при полимеризации свободного (кристаллического) мономера и мономера, присутствующего в форме твердого раствора в ПКА. Морфология ПКА в процессе синтеза претерпевает значительные изменения и определяется начальной температурой и продолжительностью реакции. Большую роль в формировании морфологии играет вторичная кристаллизация, в процессе которой происходит совершенствование сферолитов и образование однородной мелкосферолитной структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sebenda J., Pelzbauer Z., Tomka J. Alkalische Polymerisation des ε-Caprolactams. Einfluss der Reaktionsbedingungen bei der adiabatischen Polymerisation auf die morphologische Struktur von Poly-ε-Caprolactam.— Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1963, v. 28, № 2, p. 310.
2. Фрунзе Т. М., Шлейфман Р. Б., Бабчинцев Т. М., Курашев В. В., Зайцев В. И. Влияние температурных условий синтеза на надмолекулярную структуру и физико-механические свойства поликацроамида, получаемого анионной полимеризацией ε-капролактама.— Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 5, с. 1103.
3. Фрунзе Т. М., Шлейфман Р. Б., Зайцев В. И., Курашев В. В., Бабчинцев Т. М., Кураш В. В. Влияние режима охлаждения на структуру и механические свойства поликацроамида, получаемого анионной полимеризацией ε-капролактама.— Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 4, с. 962.
4. Wittmer P., Gerrens G. Über die Schnellpolymerisation von Caprolactam.— Makromolek. Chem., 1965, B, 89, s. 27.

5. Frunze T. M., Shleifman R. B., Belavtseva E. M., Genin Ya. V., Volkova T. V., Kotelnikov V. A., Radchenko L. G., Davtyan S. P., Kurashev V. V. Kinetic studies of structure formation during anionic adiabatic polymerisation of ϵ -caprolactam.— J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1980, v. 18, № 7, p. 1523.
6. Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Давтян С. П., Курашев В. В., Волкова Т. В., Котельников В. В., Шлейфман Р. Б. Кинетические особенности процесса анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама в неизотермических условиях.— Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 9, с. 1960.
7. Wichterle O., Tomka J., Sebenda J. Alkalische Polymerisation des ϵ -Caprolactams XII. Über die Polymerisation von ϵ -Caprolactam und die Kristallisation der gebildeten Polymeren unter adiabatischen Bedingungen.— Collect. Czechosl. Chem. Commun., 1964, v. 29, № 3, p. 610.
8. Чердобаев А. Ш., Цвяник Д. Я. Рентгенографическое изучение растворимости низкомолекулярных веществ в полимерах.— Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 6, с. 1237.
9. Komoto T., Iguchi M., Kanetsuna H., Kawai T. Formation of Spherulites During Polymerisation of Lactams.— Makromolek. Chem., 1970, B. 135, s. 145.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию
23.X.1980

Научно-исследовательский физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

**INFLUENCE OF CONDITIONS OF SYNTHESIS ON THE KINETICS
OF STRUCTURIZATION OF POLYCAPROAMIDE DURING ANIONIC
ADIABATIC POLYMERIZATION**

**Frunze T. M., Shleifman R. B., Godovskii Yu. K.,
Genin Ya. V., Volkova T. V., Kotel'nikov V. A.,
Kurashev V. V., Davtyan S. P., Tsvankin D. Ya.**

S u m m a r y

The influence of the initial temperature of synthesis on the kinetics of polycaproamide structurization during anionic activated polymerization of ϵ -caprolactam proceeding in adiabatic conditions has been studied. The formation of morphology through the intermediate stage characterized by the formation of big spherulite aggregates was shown. The formation of the solid solution of ϵ -caprolactam in polycaproamide on the initial stage of the process was found.