

УДК 541.64:532.78

## ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА КИНЕТИКУ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИКАПРОАМИДА

*Малкин А. Я., Болгов С. А., Бегичев В. П.*

Исследовано влияние дисперсных наполнителей на кинетику процесса анионной активированной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама. Показано, что скорость полимеризации в исследованном диапазоне концентраций практически не зависит от наличия наполнителя, но наполнитель оказывает существенное влияние на кинетику кристаллизации. Анализ экспериментальных данных проведен по уравнению Аврами и уравнению автокаталитического типа.

Одним из основных путей модификации свойств полимерных материалов является введение в них различных наполнителей, которые существенно изменяют физико-механические и температурные характеристики полимеров.

В последнее время особое развитие получило «полимеризационное наполнение», когда наполнитель вводят в полимер на стадии синтеза. Среди различных возможностей реализации полимеризационного наполнения особое место принадлежит так называемому «химическому формованию» — процессу образования полупрофилаката или конечного изделия путем полимеризации мономера в форме заданной конфигурации. До последнего времени таким способом обычно получали чистые полимеры, однако этот процесс особенно просто позволяет осуществить также полимеризационное наполнение, т. е. получать изделия из наполненных полимеров. Между тем в то время как выполнено довольно много работ, посвященных кинетике и механизму химического формования различных мономеров и прежде всего  $\epsilon$ -капролактама, работ, в которых бы изучался процесс получения конечного продукта, т. е. кристаллизация образующегося полимера в присутствии наполнителей, практически нет.

В связи с этим была поставлена настоящая работа. Интерес к кристаллизации в присутствии гетерогенных зародышей обусловлен не только теоретическими проблемами, связанными с изучением механизмов образования вторичных зародышей и их роста. Практическая сторона дела обусловлена стремлением создать мелкосферолитную структуру в полимерах для получения промышленных изделий с улучшенными механическими, оптическими, теплофизическими и другими свойствами [1].

Влияние наполнителей на кристаллизацию поликапроамида, получаемого по методу анионной активированной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама, изучали в изотермических условиях по тепловым эффектам, которые оценивались калориметрическим методом. Наполнителем служил дисульфид молибдена марки ДМ-1 и графит со средней величиной частиц порошка 0,63 мкм. Методика эксперимента практически не отличалась от описанной в работе [2]. В качестве активатора использовали 2,4-толуилидендиозонат. Процесс проводили при концентрации катализатора  $4,49 \cdot 10^{-2}$  моль/л (0,5 мол.%). Наполнители тщательно сушили при температуре не ниже 100° в течение 5–6 ч под вакуумом при остаточном давлении 5 мм рт.ст. Опыты проводили при 190°, когда процесс кристаллизации разделен во времени с полимеризацией, а полимеризация проходит с достаточно высокой скоростью, чтобы предотвратить неравномерное распределение частиц наполнителя по объему, которые вводили в реакционную смесь при концентрациях от 0,1 до 15 вес.%.

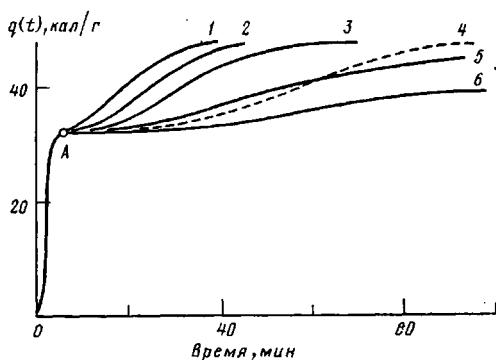


Рис. 1. Зависимость теплового эффекта процессов полимеризации и кристаллизации от времени при 190°. Степень наполнения 0,5 (1), 0,1 (2), 1,5 (3), 0,5 (4), 5 (5) и 10 вес.% (6)

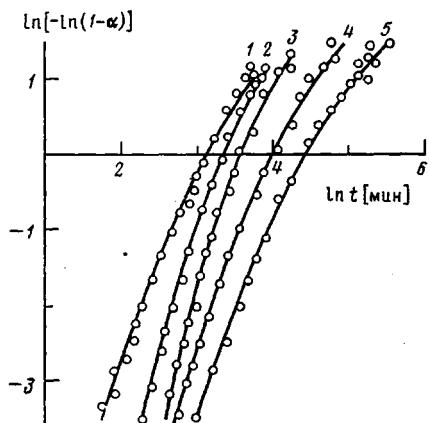


Рис. 2. Изотермы кристаллизации наполненного поликарбамида, перестроенные в координатах Аврами. Степень наполнения 0,5 (1), 1 (2), 1,5 (3), 5 (4) и 10 вес.% (5)

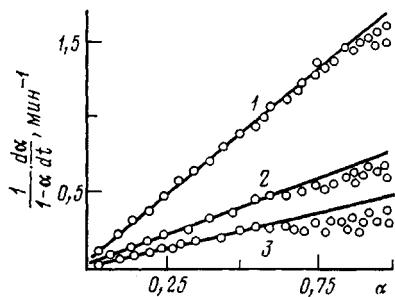


Рис. 3. Изотермы кристаллизации наполненного поликарбамида, перестроенные в координатах  $\frac{1}{(1-\alpha)} \cdot \frac{d\alpha}{dt} - \alpha$ .

Степень наполнения 0,5 (1), 5 (2) и 10 вес.% (3)

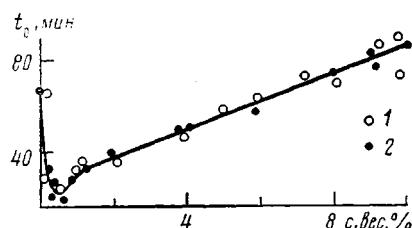


Рис. 4. Зависимость характерного времени процесса кристаллизации  $t_0$  от концентрации с наполнителем графита (1) и дисульфида молибдена (2)

Исходные экспериментальные данные приведены на рис. 1, где штриховой линией выделена кривая тепловыделений, полученная в процессе образования ненаполненного полимера. Как видно из рис. 1, зависимость тепловыделения  $q(t)$  делится на две части, первая из которых (область  $OA$ ) соответствует процессу полимеризации, а вторая — процессу кристаллизации. Ход процесса полимеризации практически не зависит от наличия наполнителя в исследованном диапазоне концентраций. Введение наполнителя приводит лишь к некоторому разбросу экспериментальных данных в области полимеризации. Совсем иная картина наблюдается в отношении влияния наполнителя на процесс кристаллизации. Результаты эксперимента на участке кристаллизации были обработаны двумя способами: в соответствии с обычным уравнением Аврами

$$\alpha = 1 - \exp[-(t/t_0)^n], \quad (1)$$

где  $t_0$  — характерное время процесса кристаллизации (время, по истечении которого степень завершенности теплового эффекта процесса кристаллизации  $\alpha$  достигает величины  $\alpha^* = 1 - e^{-1}$ );  $n$  — константа Аврами, и в соответствии с уравнением автокаталитического типа, которое было предложено авторами в работе [3] для описания кинетики кристаллизации полимеров. В изотермических условиях это уравнение может быть записано относительно завершенности теплового эффекта  $\alpha$  в следующем виде:

$$\frac{1}{(1-\alpha)} \cdot \frac{d\alpha}{dt} = K(1+C_0\alpha), \quad (2)$$

где  $K$  и  $C_0$  — константы.

Как показано в работе [2], изотермы кристаллизации ненаполненного полиамида описываются уравнением Аврами вплоть до глубоких степеней превращений. Для наполненных систем систематическое отклонение от прямолинейной зависимости в координатах Аврами  $\ln [-\ln (1-\alpha)] \sim \ln t$  (рис. 2) начинается при значениях  $\alpha \approx 0,3-0,4$ . Такое отклонение изотермы может быть обусловлено тем, что присутствие наполнителя способствует увеличению числа контактов растущих кристаллических структур при более низких степенях превращений. Дальнейший рост кристалличности связан с процессом совершенствования первичных структур, который уже не описывается уравнением Аврами. Если для ненаполненного полиамида значение константы  $n$  в широком интервале температур равно 3, что формально соответствует пространственной модели роста сферолитов, то для наполненных систем константа  $n$  изменяется по ходу процесса кристаллизации, а также зависит от концентрации наполнителя. Анализ константы Аврами по прямолинейным участкам кинетических кривых ( $\alpha \leq 0,3$ ) показывает, что она изменяется в пределах от 2 до 4. На этом участке вторичная кристаллизация явно не протекает, однако константа Аврами имеет дробные значения. По-видимому, это обусловлено одновременным ростом кристаллических структур на зародышах различного типа. Ими могут быть истинные полимерные зародыши флюктуационного характера, поверхность наполнителя или макроупорядоченные участки образующегося вблизи поверхности раздела полимер — наполнитель. Поэтому наблюдаемые данные по кинетике кристаллизации наполненного поликарбоната не удается описать уравнением Аврами с целочисленной константой  $n$ , имеющей определенный физический смысл.

На рис. 3 приведены результаты обработки изотерм кристаллизации наполненного поликарбоната в соответствии с уравнением (2). Калориметрический метод оценки глубины превращения процесса кристаллизации позволяет получать как интегральную характеристику процесса  $q(t)$ , так и дифференциальную характеристику  $dq/dt$ . Поэтому при обсуждении процесса кристаллизации в терминах автокаталитического уравнения (2) удобно рассматривать экспериментальные данные в координатах  $\frac{1}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dt} \sim \alpha$ . В частности, если представить уравнение Аврами в аналогичной форме

$$\frac{1}{(1-\alpha)} \cdot \frac{d\alpha}{dt} = \frac{n}{t_0} \left( \ln \frac{1}{1-\alpha} \right)^{\frac{n-1}{n}} \quad (3)$$

и сравнить его в указанных координатах с уравнением автокаталитического типа (2), то уже не прибегая к экспериментальной обработке, можно заметить, какое из рассматриваемых уравнений лучше отражает качественную картину явления. С одной стороны, как следует из выражения (3) при  $\alpha \rightarrow 1$ ,  $\frac{1}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dt} \rightarrow \infty$ , в то время как в выражении (2) величина  $\frac{1}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dt}$

имеет вполне определенное конечное значение. Это, несомненно, приведет к тому, что теоретические кривые, рассчитанные по уравнению автокаталитического типа на заключительной стадии процесса кристаллизации, всегда будут ниже кривых, рассчитанных по уравнению Аврами (при условии, что на первоначальных стадиях процесса кристаллизации численные расчеты как по уравнению (1), так и по уравнению (2) не выходят за рамки разброса экспериментальных данных [3]). С другой стороны, как показывает эксперимент (рис. 2), изотермы процесса кристаллизации наполненного поликарбоната на заключительной стадии

всегда идут ниже кривых, рассчитанных по уравнению Аврами, что является ярким свидетельством в пользу автокаталитического уравнения. Действительно, экспериментальные изотермы кристаллизации наполненного поликарбамида, перестроенные в предложенных координатах (рис. 3), хорошо укладываются на прямую линию вплоть до степени превращения  $\alpha \approx 0,6-0,8$ .

В качестве основного параметра, по которому проводили сравнение кинетики кристаллизации полимера в присутствии наполнителей, было использовано характерное время процесса кристаллизации  $t_0$ , определенное на основании рис. 1. На процесс кристаллизации полимеров в присутствии наполнителей должны влиять два основных фактора: взаимодействие полимера с наполнителем, вызывающее возникновение на поверхности раздела полимер — наполнитель напряженных участков, способствующих началу кристаллизации, а также само присутствие наполнителя в среде полимера, повышающего вязкость системы, что должно препятствовать протеканию кристаллизации [4].

Указанные факторы предопределяются природой поверхности наполнителя, формой частиц и их концентрацией. Как видно из рис. 4, при малых содержаниях наполнителя скорость кристаллизации увеличивается, поскольку частицы наполнителя играют роль зародышей кристаллизации. С увеличением же концентрации наполнителя происходит торможение этого процесса.

Надо отметить, что введение мелкодисперсных наполнителей отражается не только на кинетике кристаллизации поликарбамида, но и на кинетике кристаллизации большинства кристаллизующихся полимеров. Причем очевидно, что для каждой системы полимер — наполнитель существует некоторый интервал дисперсности, а также интервал концентраций наполнителя, вне которых нуклеирующее действие наполнителей не проявляется [1].

Количество наполнителя влияет не только на скорость кристаллизации, но и на величину конечной степени кристалличности. Как видно из рис. 5, с увеличением количества наполнителя наблюдается уменьшение величины полного теплового эффекта процесса кристаллизации. На первый взгляд такое уменьшение теплового эффекта можно объяснить уменьшением содержания полимера в навеске. Однако если отнести количество теплоты, выделяющуюся в процессе кристаллизации, не к массе образца (рис. 5, кривая 1), а к массе чистого полимера (рис. 5, кривая 2), становится ясно, что такое уменьшение теплового эффекта нельзя объяснить только уменьшением содержания полимера.

Изменения степени кристалличности при введении наполнителей могут быть связаны, как уже отмечалось выше, как с их влиянием собственно на процессы кристаллизации, так и с тем, что часть полимера, перешедшая в граничный слой вблизи поверхности наполнителя, не участвует в процессе кристаллизации. В первом случае возможно как увеличение, так и уменьшение степени кристалличности, тогда как во втором случае степень кристалличности может только снижаться. Следовательно, несмотря на то, обладает или не обладает наполнитель зародышеобразующим действием при малых концентрациях, при достаточно больших заполнениях наполнитель начинает накладывать кинетические и стericкие ограничения на процесс кристаллизации, а это неизбежно приведет к аморфизации полимера. Быть может это и является одной из основных причин наблюдаемого снижения величины теплового эффекта кристаллизации при увеличении количества наполнителя.

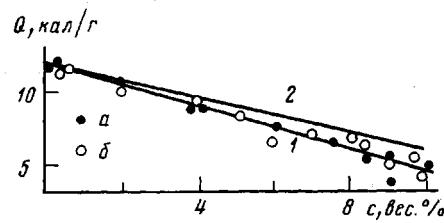


Рис. 5. Зависимость полного теплового эффекта процесса кристаллизации от количества наполнителя для графита (a) и дисульфида молибдена (b): 1 — тепловой эффект, рассчитанный на полную навеску образца; 2 — тепловой эффект, отнесенный к навеске чистого полимера

Таким образом, на процесс полимеризации в рассматриваемом случае наполнитель не оказывает существенного влияния, а кинетика кристаллизации наполненного поликарбамида лучше описывается с привлечением уравнения автокаталитического типа, нежели уравнением Аврами. Скорость кристаллизации проходит через максимум при малых степенях наполнения, а затем постепенно с увеличением количества наполнителя становится ниже скорости кристаллизации ненаполненного полимера.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Соломко В. П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. Киев: Наукова думка, 1980, с. 264.
2. Бегишев В. П., Болгов С. А., Малкин А. Я., Субботина Н. И., Фролов В. Г. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 9, с. 826.
3. Малкин А. Я., Кипин И. А., Болгов С. А., Бегишев В. П. Инженерно-физический журнал, 1983, т. 44, № 5, с. 823.
4. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977, с. 304.

Институт механики сплошных  
сред УНЦ АН СССР

Поступила в редакцию  
29.III.1983

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

#### INFLUENCE OF DISPERSED FILLERS ON KINETICS OF CRYSTALLIZATION OF POLYCAPROAMIDE

*Malkin A. Ya., Bolgov S. A., Begishev V. P.*

#### Summary

The influence of dispersed fillers on kinetics of anionic activated polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam has been studied. The rate of polymerization in the range of concentrations under study does not depend on the presence of filler, but the filler affects essentially the kinetics of crystallization. Experimental data are analysed with the of Avraami equation and equation of autocatalytic type.