

УДК 541.64:539.2,539.893

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПРИ СИНТЕЗЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИКАПРОАМИДА ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Павлов В. А., Грибанов С. А., Самодуров М. В.,
Павелко С. М., Краснов Е. П.

Исследован совмещенный процесс синтеза и кристаллизации поликаапролактама под высоким давлением. Рассмотрена взаимосвязь между молекулярной массой полимера и его термодинамическими свойствами. Основываясь на связи между структурой полимера и его механическими свойствами, обсудили вероятность получения изделий из поликаапролактама с экстремальной прочностью.

Экстремальные механические свойства линейных полимеров, как следует из природы макромолекул, достигаются в случае образования надмолекулярной структуры с одноосной ориентацией полностью распрямленных цепей. В настоящее время известны два способа и два класса полимеров, для которых задача создания такой структуры практически решена: ориентирование самопроизвольно образующихся в растворах агрегатов из распрямленных макромолекул жесткоцепных полимеров и принудительное распрямление протяженных макромолекул гибкоцепных полимеров со слабым межмолекулярным взаимодействием (полиэтилен, полипропилен). При этом, чтобы исключить чрезмерные механические препятствия со стороны соседних макромолекул, распрямление цепей ведется либо непосредственно из разбавленного раствора, либо после высаживания из раствора макромолекул в виде ламелярных кристаллов с ограниченным числом связующих молекул.

Такие широко распространенные полимеры, как поликаапролактам (ПКА) и ПЭТФ, отличаются от жесткоцепных высокой гибкостью, а от полиолефинов большим межмолекулярным взаимодействием и малой длиной макромолекул. Очевидно, именно эти отличия затрудняют формирование структуры параллельно уложенных выпрямленных макромолекул и достижение свойств, сопоставимых с достигаемыми на жесткоцепных полимерах и ПЭ.

Интересно отметить, что и жесткоцепные полимеры, и полимеры типа полиолефинов относительно легко образуют кристаллы из распрямленных цепей «самопроизвольно», без внешних растягивающих усилий за счет выбора температуры, концентрации раствора или внешнего гидростатического давления [1–3]. Имеются данные, что полиамиды при высоких давлениях также способны образовывать кристаллы из выпрямленных цепей [4–6].

С целью поиска дополнительных параметров, влияющих на формирование структуры при высоких давлениях, и более детального изучения условий получения кристаллитов из выпрямленных цепей, предпринято изучение совмещенного процесса синтеза и кристаллизации ПКА под высоким давлением.

Для получения расплавленной реакционной массы (ϵ -капролактам + вода) заполнили ампулу из фторопласта и помещали ее в металлический цилиндр с поршнем при заданной температуре. Давление создавали с помощью гидравлического пресса; по расчетам оно могло достигать 1500 МПа. Температуру цилиндра поддерживали с точностью $\pm 1^\circ$. Молекулярную массу образующегося полимера регулировали

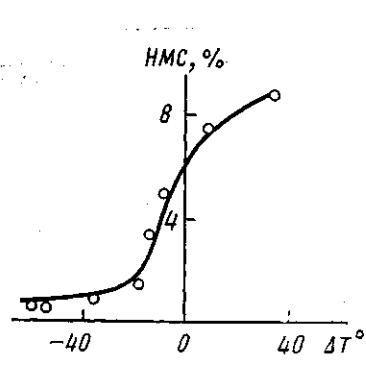


Рис. 1

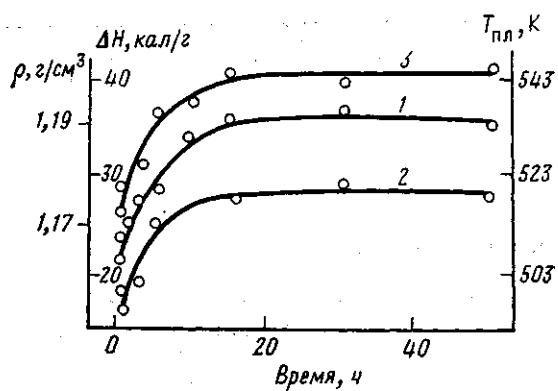


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость содержания НМС от разности между температурой синтеза и температурой плавления полимера при данном давлении ($\Delta T = T_{\text{син}} - T_{\text{пл}}$)

Рис. 2. Зависимость плотности ρ (1), температуры плавления (2) и теплоты плавления (3) полимера от времени выдерживания при 900 МПа и 563 К. Начальное содержание воды 1%

путем введения в реакционную смесь определенного количества воды и оценивали по характеристической вязкости. Количество низкомолекулярных соединений (НМС) определяли весовым методом с помощью водной экстракции. Плотность измеряли флотационным способом в смеси толуол – CCl_4 . Рентгенографический анализ образцов при больших и малых углах рассеяния осуществляли на установках ДРОН-3 и КРМ-1. Температуру и теплоту плавления определяли с помощью дифференциального калориметра DSC-2 при скорости нагревания 5 и 10 град/мин при массе образца 1–2 мг. За температуру плавления брали температуру вершины эндотермического пика плавления. Для высококристаллических образцов $T_{\text{пл}}$ практически не зависела от скорости сканирования. Для исследования поверхности скола образцов, полученных при температуре жидкого азота, использовали сканирующую и пропускающую электронную микроскопию. Реплики с поверхности скола – одноступенчатые, платино-углеродные.

Процесс синтеза поликапроамида проходит с высокими скоростями и в зависимости от изменения условий (давление в интервале 400–1500 МПа, температура 513–568 К и начальное содержание воды 0,1–3,0%) завершается за 5–60 мин. Содержание НМС зависит от условий синтеза. При низком давлении оно определяется температурой синтеза или температурой прогревания полимера. При высоких давлениях эта зависимость сохраняется. Если на оси абсцисс нанести величину ΔT , равную разности между температурой синтеза и температурой плавления полимера при данном давлении¹, то полученная зависимость (рис. 1) носит универсальный характер и является справедливой для широкого диапазона изменения температур и давлений, как показывают полученные результаты.

Во всех случаях к моменту завершения синтеза, достижения наибольших значений \bar{M}_n и минимального содержания НМС образующийся полимер характеризовался сферолитной структурой с несколько повышенными значениями плотности ($\rho = 1160 \text{ кг}/\text{м}^3$) и теплоты плавления ($\Delta H = -105 \text{ кДж}/\text{кг}$). Температура плавления и величина большого периода, измеренного с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния, были на уровне образцов, синтезированных и закристаллизованных в обычных условиях. Это фактически означает, что давление существенно не повлияло на структуру и свойства синтезированного полимера.

Значительные изменения структуры и свойств полимера наблюдаются при дальнейшем выдерживании полимера под высоким давлением и являются следствием более длительных процессов перестройки исходных структур.

Имеется ограничение, накладывающееся на условия синтеза и кристаллизации поликапроамида. Высокое давление, существенно повышая

¹ Температуру плавления поликапроамида при высоких давлениях определяли из зависимостей, приведенных в работе [6].

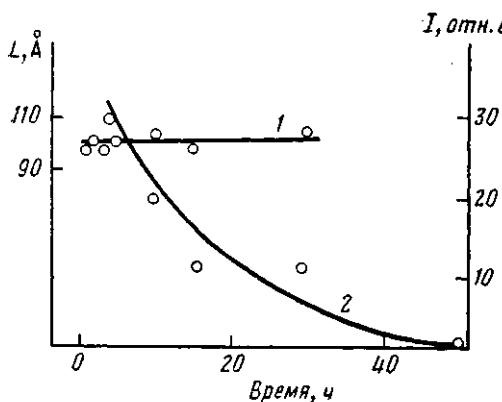


Рис. 3

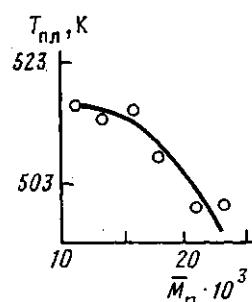


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость большого периода L (1) и интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (2) от времени выдерживания при высоком давлении

Рис. 4. Зависимость температуры плавления от молекулярной массы ПКА после 6 ч выдерживания при 890 МПа и 563 К

температуру плавления поликаапрамида, практически не влияет на протекание деструктивных процессов. Выше 573 К деструктивные процессы идут с заметной скоростью, поэтому при исследовании закономерностей кристаллизации во времени не использовали температуры выше 568 К.

Плотность, температура и теплота плавления полимера непрерывно возрастают со временем, достигают предельных значений и затем практически не изменяются. Зависимость этих характеристик от времени показана на рис. 2 для случая $P=900$ МПа, $T=563$ К, начального содержания воды 1%. Для этих же образцов наблюдается неизменность углового положения экстремума малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и непрерывное снижение его интенсивности так, что при времени отжига ~ 50 ч он исчезает (рис. 3). Рентгенографическое исследование под большими углами показало в пределах точности измерений постоянное угловое положение рефлексов, т. е. неизменность параметров решетки в процессе отжига и увеличение размеров кристаллитов (уменьшение их дефектности).

Для более точного измерения продольного размера кристаллитов, существующих в длительно отожженных под высоким давлением образцах полимера, был подвергнут отжигу образец предварительно вытянутой нити. Благодаря ориентации рефлекс (020) становится достаточно четким, чтобы позволить рассчитать продольный размер кристаллитов. После отжига в течение 50 ч при давлении 980 МПа, температуре 563 К средний размер кристаллита составлял $\sim 7,5$ нм, $T_{пл}=510$ К. Экстремальное малоугловое рассеяние сохранилось и соответствовало большому периоду ($\sim 9,5$ нм). Это обстоятельство связано, по-видимому, не только с тем, что в ориентированном ПКА экстремальное рассеяние проявляется более резко, но и с тем, что для такого полимера практически не достигались предельные значения $T_{пл}$, характерные для синтезированного при высоком давлении.

Необходимо отметить, что применение различных условий синтеза и кристаллизации (молекулярных масс, давлений и температур, кристаллизации из расплава и непосредственно при отжиге) не привели к существенному изменению большого периода, величина которого оставалась постоянно на уровне 10 нм.

Рельеф поверхности сколов образцов во всех случаях показывает сферолитную структуру. По мере увеличения времени отжига все более четко проявляется ступенчатый характер скола. При умеренных увеличениях ($(10-20) \cdot 10^3$ раз) эти ступеньки напоминают сколы пластинчатых кристаллов высотой несколько десятков или сотен нм. Исследование поверхности сколов при большем увеличении ($\sim 10^5$ раз) показало наличие более

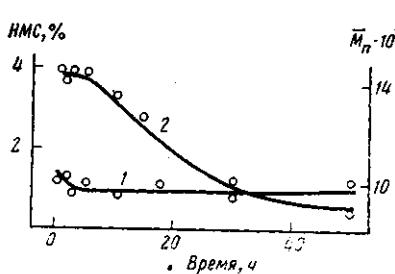


Рис. 5

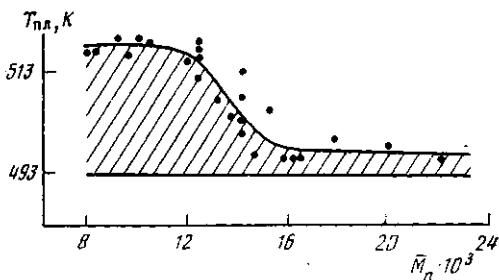


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость молекулярной массы полимера (1) и содержания в нем НМС (2) от времени выдерживания при высоком давлении

Рис. 6. Связь между $T_{пл}$ и \bar{M}_n образцов, полученных при различных условиях отжига и кристаллизации из расплава

мелких структурных единиц с периодом 10–20 нм, поэтому нет уверенности, что ступенька скола представляет собой скол одного монокристалла.

Отличительной особенностью процессов структурообразования при отжиге поликарбамида с применением высоких давлений является их зависимость от молекулярной массы (длины цепи) полимера. На рис. 4 приведена зависимость $T_{пл}$ поликарбамида от \bar{M}_n после 6 ч выдерживания полимера при 563 К и давлении 890 МПа. Естественное объяснение полученной зависимости состоит в том, что увеличение длины цепи макромолекулы понижает скорость рекристаллизации, и образец не успевает достичь более равновесного состояния. Действительно, увеличив время обработки образца с исходной $\bar{M}_n=25 \cdot 10^3$ до 50 ч, получили $T_{пл}=515$ К, однако при этом было замечено понижение \bar{M}_n до величины $<15 \cdot 10^3$. Более детальное изучение изменения молекулярной массы и содержания НМС с увеличением времени отжига показало, что после 5 ч молекулярная масса начинает непрерывно уменьшаться и после 30 ч выдерживания вновь перестает заметно изменяться (рис. 5). Следует отметить, что аналогично изменяется интенсивность рассеяния малоуглового экстремума (рис. 3). Содержание в полимере НМС при длительном его отжиге заметно не изменяется.

Если отжигу подвергнуть полимер с исходной молекулярной массой 10^4 , которая не превышает нижнего предела предшествующего опыта, то за 15 ч выдерживания молекулярная масса существенно не изменяется. Процессы рекристаллизации в этих образцах несколько ускоряются по сравнению с образцами с исходной массой $1,5 \cdot 10^4$, а экстремальное малоугловое рассеяние исчезает уже после 5–10 ч отжига. Величины большого периода для этих образцов остаются неизменными, близкими к 10 нм. При определении интенсивности малоуглового экстремального рассеяния этих образцов, а также и образцов с большими исходными молекулярными массами, наблюдался разброс по ее величине для различных мест образца, однако уменьшение с течением времени отжига является достоверным.

Наиболее наглядно взаимосвязь между молекулярной массой и термодинамическими свойствами полимера видна на рис. 6, где отражена связь между $T_{пл}$ и \bar{M}_n для образцов поликарбамида, полученных при различных условиях отжига и кристаллизации из расплава. Температуру обработки изменяли в пределах 513–568 К, давление – 750–1500 МПа, начальное содержание воды – 0,1–3% и время – 5–50 ч.

Экстремальные значения $T_{пл}$ достигаются при ММ до $1,2 \cdot 10^4$.

Анализируя закономерности синтеза и последующего изменения структуры и свойств полимера, можно описать протекающие процессы следующим образом. Синтез начинается из жидкой фазы капролактама, идет с большой скоростью и завершается в частично закристаллизованном полимере, если температура синтеза ниже температуры плавления полимера, при заданном давлении. Сразу после завершения синтеза полу-

ченный и закристаллизованный под высоким давлением полимер по надмолекулярной организации и степени совершенства кристаллитов мало отличается от синтезированного в обычных условиях. В дальнейшем идет усовершенствование кристаллической структуры в пределах исходной морфологии. Пока имеется достаточная подвижность полимерной системы за счет различного рода несовершенств структуры и дефектов, размер макромолекул не меняется, а величины ρ , $T_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{пл}}$ интенсивно возрастают. Затем необходимое для усовершенствования структуры перемещение частей макромолекул требует разрыва отдельных из них. После практически полного завершения межмолекулярного упорядочения, проявившегося в достижении экстремальных значений ρ , $T_{\text{пл}}$ и ΔH , продолжается процесс сближения кристаллитов, сопровождающийся разрушением препятствующих этому цепей и ведущий к падению интенсивности малоуглового экстремума. Такой механизм предполагает преимущественный разрыв цепей, связывающих различные кристаллиты, при этом не должны рваться участки цепей, образующие регулярные складки. Надо полагать, чем выше исходная молекулярная масса, тем больше цепей, связывающих кристаллиты, большее снижение \bar{M}_n при отжиге под высоким давлением и время достижения экстремальных показателей.

Приведенная интерпретация экспериментальных результатов не может в полной мере исключить предположение Гоголовски [6] об образовании кристаллитов из выпрямленных цепей при отжиге поликапрамида под высоким давлением за счет химических реакций. Однозначный выбор между этими моделями сделать трудно, поскольку приведенные экспериментальные данные позволяют объяснить ту и другую.

Таким образом, проведенное исследование показывает, что синтез ПКА при высоком давлении сопровождается кристаллизацией, создающей структуру, мало отличающуюся от структуры ПКА, закристаллизованного из расплава при обычном давлении.

Длительный отжиг при высоком давлении не приводит к появлению бездефектных кристаллов из выпрямленных цепей. Даже если образуются кристаллы, в которых содержатся цепи длиной до 70–100 нм в почти выпрямленном состоянии, то природа образования кристаллов иная, чем у ПЭ и фактически исключает получение бездефектных кристаллов.

Если предположить, что кристаллизация под высоким давлением является надежным тестом на способность гибкоцепного полимера создавать бездефектные кристаллы из выпрямленных цепей, и учесть, что экстремальная прочность достигнута на полимерах, которые относительно легко образуют такие кристаллы, то можно считать, что вероятность получения изделий с экстремальной прочностью из ПКА очень мала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pac K. D., Bhateja S. K. // Rev. Macromolec. Chem. 1975/76. V. 14a. P. 1.
2. Barrett D. S., Turner B. // Philos. Mag. 1974. V. 29. P. 925.
3. Takemura T. // Polymer Preprints. 1979. V. 20. № 1. P. 270.
4. Gogolevski S., Pennings A. I. // Polymer. 1973. V. 14. № 9. P. 463.
5. Gogolevski S. // Polymer. 1977. V. 18. № 1. P. 63.
6. Gogolevski S., Pennings A. I. // Polymer. 1977. V. 18. № 7. P. 647.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического волокна

Поступила в редакцию
8.X.1987

STRUCTURIZATION IN THE COURSE OF SYNTHESIS AND CRYSTALLIZATION OF POLYCAPRAMIDE UNDER HIGH PRESSURE

Pavlov V. A., Gribanov S. A., Samodurtsev M. V., Pavelko S. M.,
Krasnov Ye. P.

Summary

The process of simultaneous synthesis and crystallization of polycapramide under high pressure has been studied. The correlation between MM of the polymer and its thermodynamic properties is shown. On the basis of relation of polymer structure and mechanical properties the possibility to obtain the polycapramide articles having the extremal strength is discussed.