

УДК 678.01 : 53+678.675

## О СТРУКТУРООБРАЗОВАНИИ В РЕГУЛЯРНЫХ ПОЛИАМИДАХ

*М. Б. Константинопольская, Т. А. Корецкая,  
З. Я. Берестнева, В. А. Каргин*

Известно, что в полимерах, как и в низкомолекулярных веществах, широко развито явление полиморфизма. Один и тот же полимер может кристаллизоваться в различных кристаллографических модификациях, что приводит к возникновению кристаллов разной морфологии. В этом случае полимеры ничем не отличаются от низкомолекулярных веществ.

Однако у полимеров существуют специфические особенности в явлении полиморфизма, связанные со ступенчатым характером процесса кристаллизации, что резко отличает их от низкомолекулярных веществ. Специфика возникновения полиморфных кристаллических образований в полимерах определяется процессом возникновения вторичных структур при взаимной упаковке первичных структурных элементов — пачек цепей.

Известны два пути взаимной агрегации пачек: образование складчатых структур с возникновением плоскостей и прямая агрегация пачек, располагающихся параллельно друг другу с образованием фибрилл. Это приводит к различным типам высших форм кристаллизации — кристаллам. В первом случае возникают пластинчатые кристаллы со складчатой конформацией пачек, во втором образуются фибрillлярные кристаллы путем регулярной укладки фибрилл. Пластинчатые кристаллы получены в большинстве кристаллизующихся полимеров. Фибрillлярные же кристаллы начали изучать лишь в самое последнее время.

Ранее нами были получены фибрillлярные кристаллы сополимера полиамидов (найлон 6, 6-6, 6-10) из растворов последнего в этиленгликоле [1, 2]. Можно было ожидать, что и регулярные полиамиды в соответствующих условиях образуют фибрillлярные кристаллы. Поэтому в настоящей работе электронномикроскопическим методом были детально изучены процессы структурообразования в регулярных полиамидах (найлоне 6, 6-6, 6-10) в зависимости от температуры и природы растворителя.

В первую очередь исследовался найлон 6-10. Оказалось, что из растворов полимера в муравьиной кислоте при температуре приготовления образцов от комнатной до 50° получаются пластинчатые образования (рис. 1). На снимке хорошо видны отдельные пластины, большей частью свернутые. Повышение температуры приготовления образцов приводит к изменению электронномикроскопической картины (рис. 2): образуются исключительно сферолиты фибрillлярного строения. Смена растворителя неизбежно должна сказаться на структурообразовании полиамида. Действительно, из растворов найлона 6-10 в этиленгликоле при всех температурах приготовления образцов возникают только фибрillлярные образования (рис. 3). На снимках наблюдаются как отдельные фибриллы, так и кристаллы, грани которых построены из фибрилл.

Однако, если 0,001%-ный раствор полиамида в этиленгликоле поместить в запаянную ампулу и медленно охлаждать его в термостате от 180° до комнатной температуры со скоростью 2 град/час, получаются довольно крупные пластинчатые кристаллы порядка нескольких микрон (рис. 4). Эти наблюдения еще раз подтверждают, что образование тех или иных кристаллических модификаций для данного полимера определяется условиями кристаллизации. В случае растворов полиамида в муравьиной кислоте рост тех или иных структур обусловлен временем протекания процесса кристаллизации. При комнатной температуре время испарения растворителя достаточно для того, чтобы возникла складчатая конформация пачек с последующим образованием пластинчатых структур. Повышение температуры, т. е. быстрое испарение растворителя, приводит к росту структур сразу на многих зародышах путем прямой агрегации пачек с образованием фибрill.

В случае растворов найлона 6-10 в этиленгликоле длительность процесса кристаллизации также имеет существенное значение. В условиях медленного охлаждения раствора в течение нескольких суток образуются пластинчатые кристаллы. Однако при приготовлении образцов при повышенной температуре, т. е. в условиях быстрого протекания процесса структурообразования, возникают только фибрillлярные структуры, что можно объяснить наличием сильного взаимодействия полимера с растворителем.

Очень интересные результаты были получены при изучении процесса структурообразования найлона 6-6 из растворов в муравьиной кислоте. Известно, что в растворе найлона 6-6, в 90%-ной муравьиной кислоте образуются пластинчатые монокристаллы [4]. Однако уже небольшое добавление воды (85%-ная муравьиная кислота) приводит к изменению электронномикроскопической картины. Наряду с пластинчатыми кристаллами сосуществуют фибрillлярные структуры (рис. 5). Электронограмма подтверждает наличие отчетливой текстуры (рис. 6). Дальнейшее добавление воды приводит к образованию, главным образом, фибрillлярных структур (рис. 7). Все эти снимки были получены при приготовлении образцов при комнатной температуре. Повышение температуры приводит к росту сферолитов, аналогичных по своему строению со сферолитами, показанными на рис. 2.

Если образец найлона 6-6, нанесенный на подложку, нагреть до 272°, а затем медленно охлаждать без доступа воздуха, то в этом случае образуются фибрillлярные структуры (рис. 8). На рисунке видно, что в данных условиях сохраняются лишь контуры первоначальной структуры. Рекристаллизация идет с образованием только фибрillлярных структур.

Из крезольных растворов этого полиамида при всех температурах приготовления образцов возникают только фибрillлярные образования. Таким образом, в найлоне 6-6 удалось впервые наблюдать сосуществование двух кристаллических модификаций — пластинчатой и фибрillлярной, и проследить переход одной модификации в другую при прогреве образца. В этом случае в процессе последующей рекристаллизации пластинчатые образования переходят в фибрillлярные. Прямое возникновение фибрillлярных структур в найлоне 6-6 протекает в условиях, аналогичных условиям с найлоном 6-10. Только в этом случае уменьшение времени кристаллизации достигалось другим методом, а именно добавлением осадителя к раствору полимера, что приводило к уменьшению растворимости последнего и соответственно к более быстрому высаживанию его на подложку.

Аналогичный результат был получен на найлоне 6. Из растворов найлона 6 в муравьиной кислоте при комнатной температуре наряду с фибрillами возникают хорошо сформированные плоскости (рис. 9). Иногда можно рассмотреть зародыши плоскостей, стоящих на ребре (рис. 10). Небольшое повышение температуры приводит к изменению электронно-

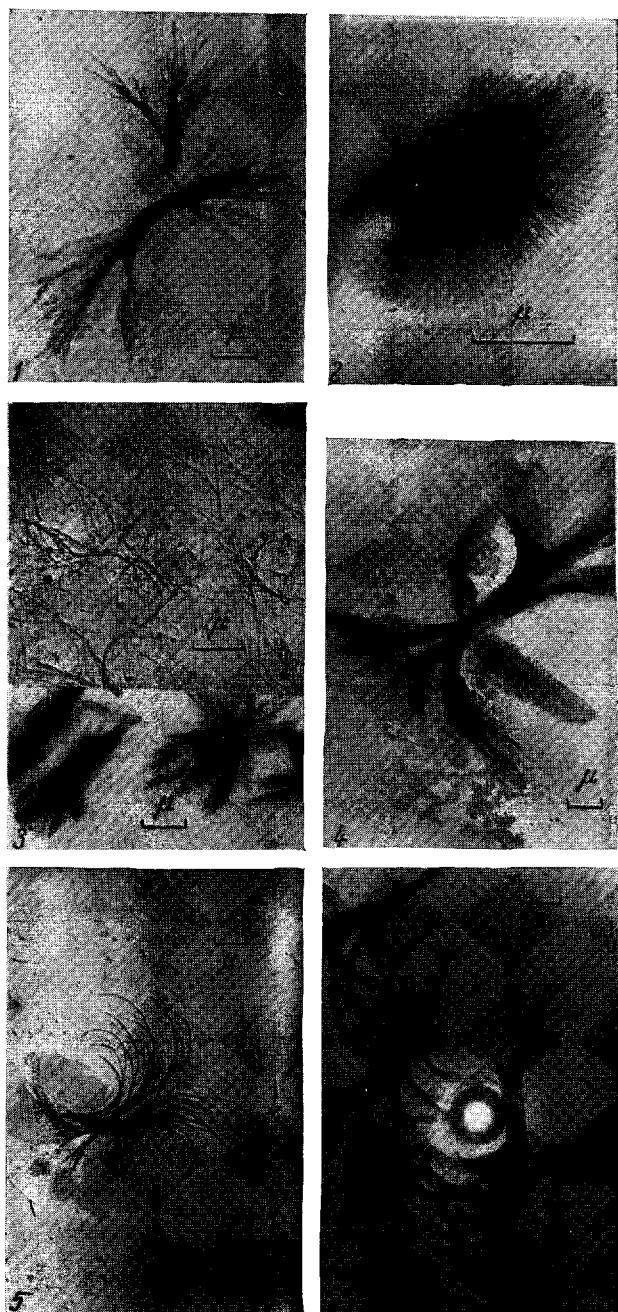


Рис. 1. Найлон 6-10, приготовленный из раствора в муравьиной кислоте при комнатной температуре

Рис. 2. То же при 50°

Рис. 3. Найлон 6-10, высаженный из раствора в этиленгликоле

Рис. 4. Кристаллы найлона 6-10, полученные в растворе полимера в этиленгликоле при медленном охлаждении

Рис. 5. Найлон 6-6, полученный из раствора в 85%-ной муравьиной кислоте

Рис. 6. Электронограмма, снятая с найлона 6-6, полученного из раствора в 85%-ной муравьиной кислоте

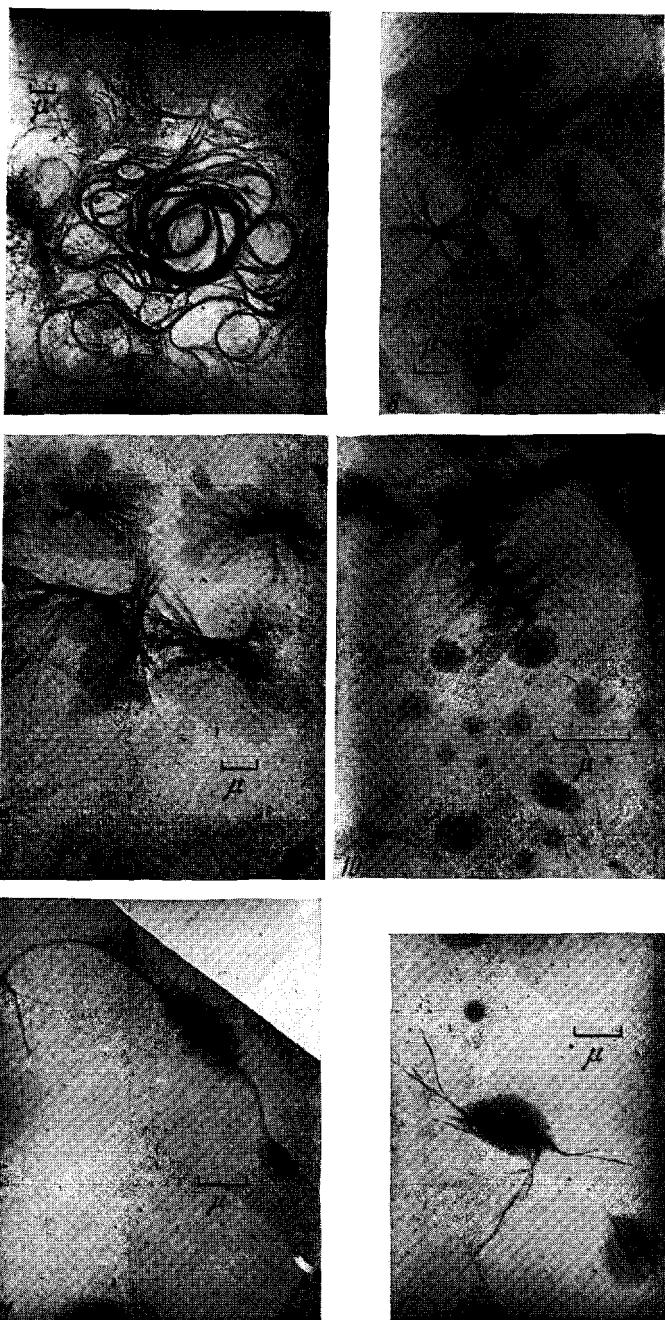


Рис. 7. Найлон 6-6, полученный из раствора в муравьиной кислоте при добавлении воды  
 Рис. 8. Найлон 6-6, нагретый до  $272^{\circ}$  и медленно охлажденный в расплаве  
 Рис. 9, 10. Найлон 6, полученный из раствора в муравьиной кислоте при комнатной температуре  
 Рис. 11, 12. Найлон 6, полученный из раствора в муравьиной кислоте при  $45^{\circ}$

микроскопической картины. При  $45^\circ$  вместе с фибриллярными сосуществуют ленточные структуры (рис. 11 и 12).

При повышении температуры приготовления образцов до  $50^\circ$  из растворов полиамида в муравьиной кислоте образуются только фибриллярные сферолиты.

Следовательно, и в найлоне 6 при условии быстрого формирования вторичных структур возникают фибриллярные образования. В условиях медленного протекания кристаллизации наряду с фибриллами сосуществуют пластинчатые кристаллы.

Таким образом, в регулярных полиамидах — найлоне 6, 6-6, 6-10 — удалось получить сосуществование двух типов структур — пластинчатых и фибриллярных — и проследить переход из одной структуры в другую. Для всех полиамидов оказалась общей способность образовывать как пластинчатые, так и фибриллярные кристаллы. Одним из основных условий возникновения пластинчатых кристаллов в регулярных полиамидах является медленное протекание процесса кристаллизации. Сокращение времени формирования вторичных структур приводит к росту фибриллярных образований. Это достигается несколькими путями: или уменьшением времени испарения растворителя, или добавлением осадителя, или рекристаллизацией полимера из расплава.

### Выводы

1. В регулярных полиамидах: найлоне 6, 6-6, 6-10 удалось получить сосуществование двух типов структур — пластинчатых и фибриллярных — и проследить переход из одной структуры в другую.

2. Одним из условий образования фибриллярных кристаллов является сокращение времени формирования вторичных структур. Это достигается несколькими путями: уменьшением времени испарения растворителя, добавлением осадителя рекристаллизацией полимера из расплава.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
16 XII 1964

### ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Константинопольская, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 151, 1108, 1963.
2. М. Б. Константинопольская, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 7, 420, 1965.

### STRUCTURATION IN REGULAR POLYAMIDES

*M. B. Konstantinopol'skaya, T. A. Koretskaya,  
Z. Ya. Berestneva, V. A. Kargin*

### Summary

Two coexisting structures, platelet and fibrillar, were obtained in regular polyamides (nylon 6, 6-6 and 6-10) and the transition from one to another was followed. The formation of both platelet and fibrillar structure was found to be a common property of all the polyamides. One of the main prerequisites for the formation of platelets in regular polyamides is the slow rate of the crystallization process. A shortening of the time of secondary structure formation leads to growth of fibrillar formations. This is achieved in a number of ways, namely, diminishing the evaporation time of the solvent, addition of precipitating agent, or recrystallization of the polymer from the melt on a substrate.