

УДК 678.01:53+678.675

## О СТРУКТУРООБРАЗОВАНИИ В СОПОЛИМЕРЕ ПОЛИАМИДОВ

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

Согласно современным представлениям процесс кристаллизации полимеров рассматривается как многоступенчатый процесс, первой стадией которого является образование закристаллизованных пачек цепных молекул. Исходя из имеющихся экспериментальных данных, можно полагать, что характер структурообразования будет определяться главным образом строением этих пачек, которые в свою очередь зависят как от строения самих цепей полимера, так и от характера межмолекулярного взаимодействия.

Так, в полиэтилене легко растут пластинчатые монокристаллы складчатой конформацией пачек. В полистироле, имеющем большое межмолекулярное взаимодействие, процесс кристаллизации значительно замедляется, однако структурообразование полимера заканчивается формированием пластинчатых кристаллов, аналогичных кристаллам полиэтилена.

Поэтому интересно было детально рассмотреть процесс кристаллизации полиамидов, в которых силы межмолекулярного взаимодействия определяются водородными связями. Известно, что в найлоне 6 легко возникают пластинчатые кристаллы [1]. Найлоны 6,6 и 6,10 характеризуются возникновением в них сферолитных структур [2, 3]. В сополимере полиамидов (найлоны 6; 6,6; 6,10) можно было ожидать большего разнообразия структур. Ранее из растворов сополимера в этиленгликоле нами были получены фибрillярные кристаллы [4].

В настоящей работе были изучены более детально процессы структурообразования в сополимере полиамидов (найлоны 6; 6,6; 6,10) в зависимости от различных факторов: молекулярного веса, природы растворителей и температуры.

Исследования проводили на электронном микроскопе JEM-5J. Образцы готовили нанесением горячего раствора сополимера на угольную подложку при различных температурах.

Прежде всего было исследовано влияние молекулярного веса на процесс кристаллизации сополимера. С этой целью сополимер фракционировали методом дробного осаждения. Молекулярный вес вычисляли по формуле [5] :  $[\eta] = 0,29 \cdot 10^{-6} M^{1,3}$ .

Было обнаружено, что молекулярный вес сополимера не оказывает существенного влияния на процесс структурообразования: фракции различных молекулярных весов дают аналогичные электронномикроскопические картины.

В отличие от полиолефинов, процесс структурообразования сополимера определяется не только температурой приготовления образцов, но и природой растворителя. Так, из крезольных растворов при температурах

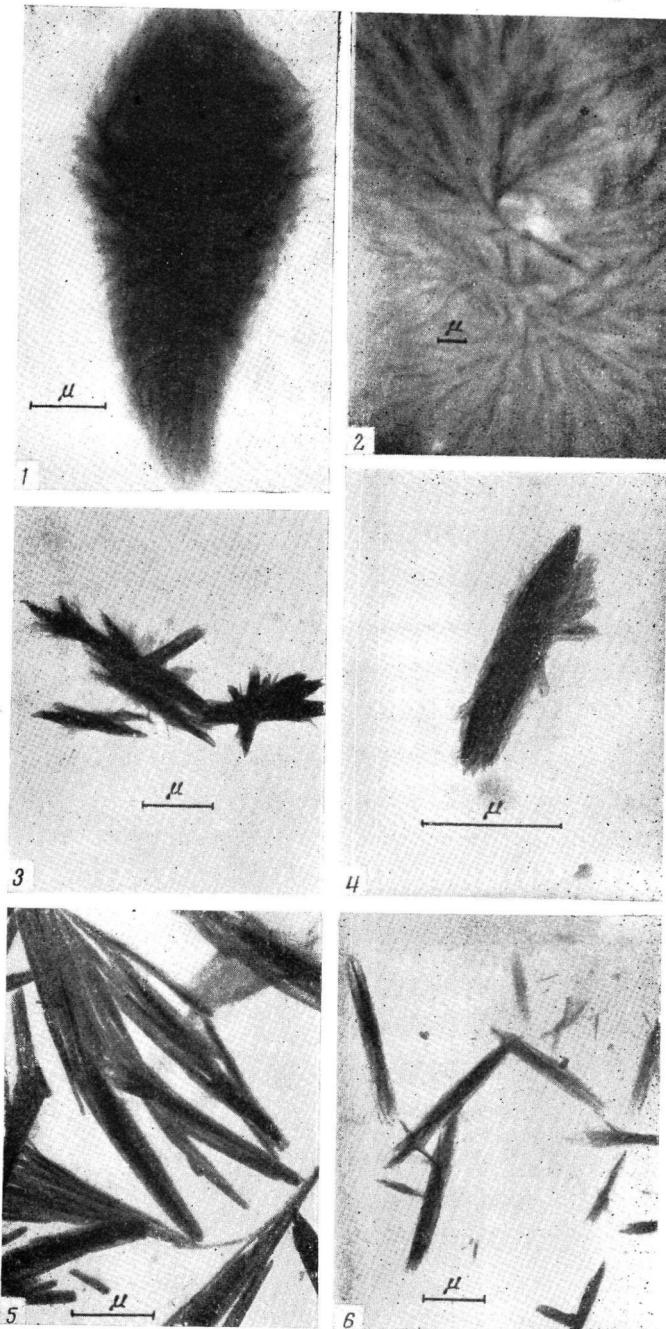


Рис. 1—6. Сополимеры полиамидов:

1 — приготовлен из крезольных растворов, 2 — из раствора в муравьиной кислоте, 3—5 — из раствора в этиленгликоле при  $90^\circ$ ,  
6 — из того же раствора при  $100^\circ$

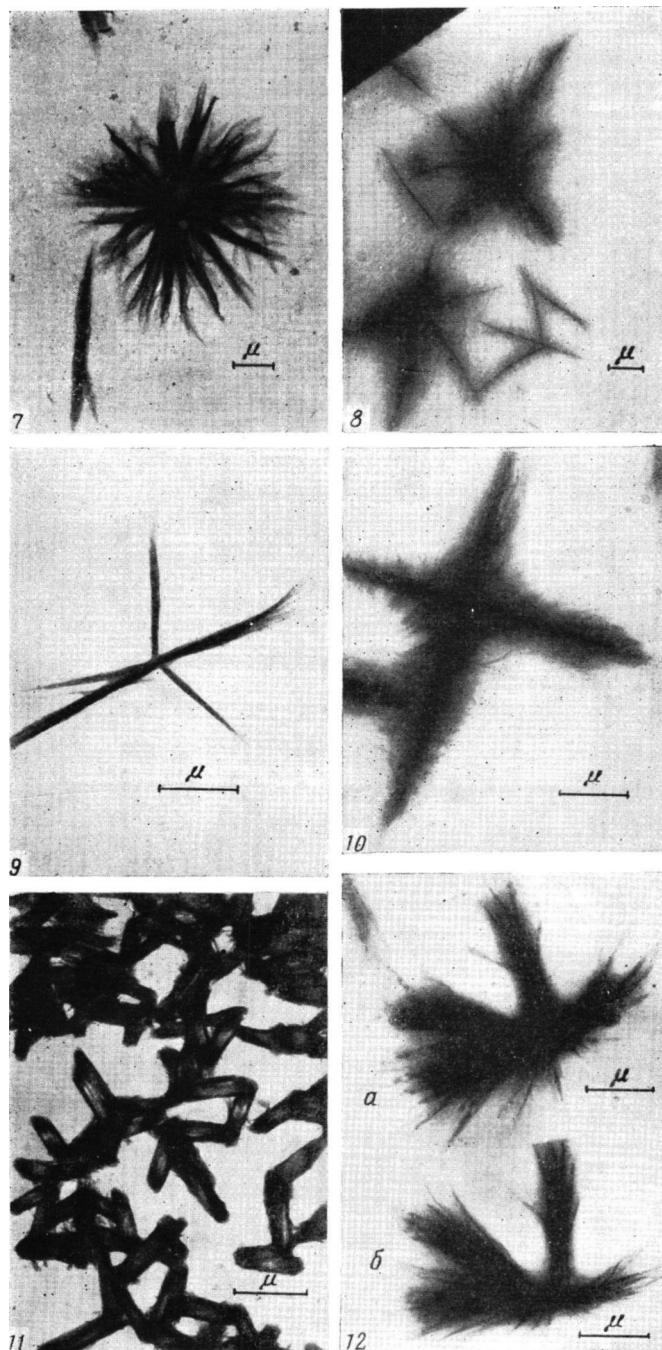


Рис. 7—10. Сополимеры полиамидов:

7 — из того же раствора при  $100^\circ$ , 8 — из того же раствора при  $120^\circ$ , 9, 10 — из того же раствора при  $150^\circ$

Рис. 11. Кристаллы сополимера после травления муравьиной кислотой

Рис. 12. а — Сферолит сополимера полиамидов, б — этот же сферолит после травления муравьиной кислотой

приготовления образцов от 30 до  $180^{\circ}$  возникают только сферолиты, имеющие фибрillлярное строение (рис. 1). Из растворов сополимера в муравьиной кислоте (90%) также образуются только сферолитные структуры (рис. 2).

Наиболее интересные структуры были получены из растворов сополимера в этиленгликоле.

Если приготовление образцов вести при  $90^{\circ}$ , то возникают кристаллы, имеющие фибрillлярное строение (рис. 3 и 4). На снимках очень хорошо видны отдельные фибрillы, укладывающиеся параллельно друг другу с образованием плоскостей и граней кристаллов. Иногда при этой же температуре образуются более крупные фибрillы, которые вследствие меньшей подвижности не могут уложиться в кристаллы и хаотично располагаются на подложке (рис. 5).

Небольшое повышение температуры подложки ( $\sim 100^{\circ}$ ), приводящее к более быстрому испарению растворителя и позволяющее прервать процесс структурообразования на одной из его стадий, ведет к получению плохо упакованных плоскостей, так что можно легко рассмотреть сформировавшие их фибрillы (рис. 6). Надо отметить, что, в отличие от полиолефинов, на микрофотографиях сополимера можно наблюдать плоскости очень небольших размеров. В этих же условиях наряду с плоскостями, построеннымми из фибрill, существуют структуры, по форме напоминающие сферолиты. На рис. 7 отчетливо видно, что сферолит состоит из тончайших свернутых плоскостей, каждая из которых в свою очередь построена из фибрill.

Однако дальнейшее повышение температуры ( $120^{\circ}$ ) способствует образованию сферолитных структур несколько иного вида (рис. 8). Эти сферолиты растут путем прямой подстройки фибрill, причем, по-видимому, слагающие их более мелкие фибрillы располагаются перпендикулярно направлению роста большой фибрillы.

При более высоких температурах ( $150^{\circ}$ ) удается проследить начальные стадии образования сферолитов, показанных на рис. 8. На рис. 9 можно рассмотреть, что рост сферолита идет, по-видимому, путем подстройки отдельных фибрill к зародышу. Надо добавить при этом, что часто на концах фибрill можно видеть и поперечно полосатое строение (рис. 10).

Для изучения характера структурных элементов всех описанных выше кристаллических образований проводили их травление муравьиной кислотой. Для получения образцов с заданной структурой последние готовили на платиновых сетках при соответствующих температурах и просматривали в электронном микроскопе. После этого на сетку наносили каплю муравьиной кислоты (10%) и по истечении 3 мин. снимали кислоту фильтровальной бумагой.

На рис. 11 приведена микрофотография фибрillлярных кристаллов сополимера после травления их муравьиной кислотой. Очень хорошо видны тончайшие фибрillы, формирующие кристаллы; толщина их  $\sim 100 \text{ \AA}$ .

Травление фибрillлярных сферолитных структур приводит к несколько иному результату. На рис. 12, а дана микрофотография исходного сферолита. На рис. 12, б представлен тот же сферолит после травления. Можно рассмотреть, что основные фибрillы, формирующие сферолит, как бы распадаются на составляющие их короткие фибрillы. Аналогичная картина получается в результате тепловой деструкции при кипячении раствора полимера. Таким образом, фибрillы, слагающие сферолиты в сополимере, состоят из небольших структурных элементов, расположенных вдоль направления роста фибрillы, и имеют поперечно полосатое строение (рис. 10).

Следовательно, в сополимере полиамидов (найлоны 6; 6,6; 6,10), в отличие от регулярных полиамидов, при всех температурах приготовления образцов удается получить лишь фибрillлярные образования вплоть до

фибриллярных кристаллов. Надо отметить, что плоскости и грани кристаллов образованы у этого сополимера путем прямой агрегации фибрill параллельно друг другу. По-видимому, имеющиеся в цепях сополимера нерегулярности в чередовании регулярно построенных блоков влияют на построение первичных структурных элементов — пачек, что определяет характер их последующей взаимной упаковки. Действительно, более рыхло упакованные пачки вследствие больших сил межмолекулярного взаимодействия агрегируются в фибрillы. Дальнейший процесс структурообразования идет путем регулярной укладки фибрill вплоть до возникновения фибрillлярных кристаллов.

Из полученных данных можно сделать вывод, что пластинчатая форма кристаллов со складчатой конформацией пачек, наблюдавшаяся и хорошо изученная в полимерах, не является единственной. Могут возникать и фибрillлярные кристаллы путем прямой агрегации пачек.

### Выводы

1. Изучен процесс структурообразования в сополимере полиамидов (нейлоны 6; 6,6; 6,10) из различных растворителей.
2. При всех температурах приготовления образцов возникают только фибрillлярные образования, в том числе и кристаллы имеют фибрillлярное строение.
3. Травление образцов муравьиной кислотой позволило выделить элементарные слагающие фибрillлярных образований размером  $\sim 100 \text{ \AA}^\circ$ .

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
6 V 1964

### ЛИТЕРАТУРА

1. D. V. Badanii, P. H. Harris, J. Polymer Sci., **41**, 540, 1959.
2. F. Khoury, J. Polymer Sci., **26**, 375, 1957.
3. A. Keller, J. Polymer Sci., **17**, 392, 1955.
4. М. Б. Константинопольская, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **151**, 1108, 1963.
5. В. В. Коршак, С. А. Павлова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1955, 1107.

### STRUCTURATION IN POLYAMIDE COPOLYMERS

*M. B. Konstantinopolskaya, Z. Ya. Berestneva,  
V. A. Kargin*

#### Summary

The structuration proceeding in polyamide copolymers (Nylon 6, 6,6 and 6,10) has been investigated as a function of the molecular weight, solvent species and temperature. It was found that independent of the solvent or molecular weight only fibrillar structures occur at all temperatures of preparation of the specimens, a fibrillar structure being possessed also by crystals. Etching of the specimens with formic acid made it possible to isolate elementary 100 Å wide components of the fibrillar formations.