

УДК 542.65:678.675

**КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛИАМИДА В СПИРТОВЫХ СУСПЕНЗИЯХ  
МИНЕРАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ**

**Е. Д. Яхнин, Ю. В. Егорова, Э. И. Евко,  
А. Б. Таубман, В. М. Лукьянович**

Работ, посвященных исследованию, кристаллизации полимеров в супензиях, опубликовано очень мало. Между тем такие системы широко распространены и их изучение представляет большой научный и практический интерес. Простейшая система такого типа представляет собой супензию пигментов (и наполнителей) в растворе полимерного связующего. При охлаждении системы или испарении растворителя полимер выделяется в виде новой аморфной и кристаллической фаз. Возникающая при этом структура из частиц полимера и пигмента определяет механические и многие другие свойства формируемого материала. Типичным примером систем, в которых выделение новой полимерной фазы и кристаллизация полимера играют большую роль, являются краски.

В данной работе изучали кристаллизацию промышленного образца полиамида 666 (60% гексаметиленадипамида и 40% ε-капролактама) с молекулярным весом 15 000 в спиртовых супензиях кварца, асбеста, сульфата бария, окисей железа, цинка, хрома и других дисперсных материалов [1, 2]. Во всех опытах концентрация спиртового раствора поламида составляла 2 %. Основные результаты были получены при помощи электронного микроскопа УЭМБ-100А. Образцы для исследования готовили методом теплового прикрепления [3], который позволял выделять и наблюдать кристаллические элементы, образующиеся в объеме системы, а не на подложке во время препарирования.

Изучение кристаллизации поламида из его спиртового раствора показало, что в данном случае имеет место гетерогенный механизм нуклеации. Следует отметить, что этот результат удалось получить только при электронно-микроскопическом исследовании кристаллизации. Изучение этого же процесса методом светорассеяния не позволяет вскрыть механизм зародышеобразования. Так, на полученных нами [4] кривых изменения мутности поламидного раствора (снятых на нефелометре Пульфриха) обнаруживается индукционный период, который обусловлен нечувствительностью метода по отношению к начальной стадии образования и роста кристаллов поламида в спирте. Первые кристаллические образования, возникающие в объеме раствора, которые удается зафиксировать методом электронной микроскопии через 1—3 мин. после начала опыта, представляют собой ламеллы с поперечным размером  $\sim 150 \text{ \AA}$ . В последующем они постепенно удлиняются до 1000—3000  $\text{\AA}$ , после чего начинается их агрегирование и срастание (рис. 1, а—г). Полностью сформировавшиеся поламидные кристаллы имеют спирообразный вид и достигают в длину 1—2  $\mu\text{m}$ . При этом в крупном выросшем кристалле сохраняется общая преимущественная ориентация всех ламеллей. Большинство ламеллей срастается бок к боку и конец к концу, причем отношение ширины кристалла к его длине остается все время приблизительно постоянным и равным 1 : 4. Изменение температуры сильно влияет на скорость роста кристаллов (рис. 2). В первый период она составляет: при  $31^\circ$  — 2, при  $20^\circ$  — 6,5 и при  $15^\circ$  —

12,5 мк/мин. При относительно высоких температурах кристаллизации (приблизительно от 20 до 40°) ламелли ориентируются более правильно, а возникающие кристаллы оказываются несколько суженными по концам. При пониженных температурах (ниже 0°) ориентация ламелей несколько нарушается, кристаллы становятся более разветвленными, веерообразными (рис. 1, *δ*). Рентгенографические данные указывают на то, что в крупных,

полностью сформировавшихся кристаллах, содержится до 30% аморфной фазы. Наряду с выделением кристаллов в системе наблюдается выделение полиамида в виде капель (рис. 1, *ε*), которые, вероятно, представляют собой аморфные образования набухшего в спирте полиамида (механизм их образования рассмотрен ниже). При охлаждении в этих каплях начинается процесс кристаллизации (рис. 1, *ж*).

Кристаллизация полиамида в суспензиях идет иначе, чем в растворе [1, 2]. В случае гидрофильных материалов при высокой (10—40 об. %) концентрации дисперсного наполнителя и не очень высокой концентрации полимера (не более 4%) практически все кристаллы полиамида, судя по электронно-микроскопическим снимкам, образуются на поверхности минеральных частиц (рис. 3, *а, б*). Кристаллы полиамида, образовавшиеся в объеме жидкости, обнаруживаются лишь в отдельных, единичных случаях.

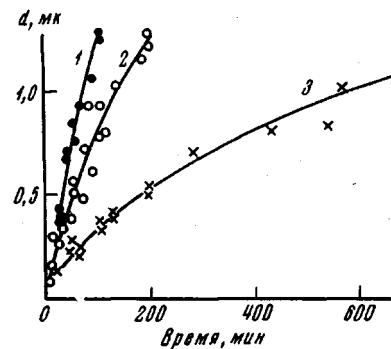
Рис. 2. Кинетика роста кристаллов полиамида в его 2%-ном спиртовом растворе (*д* — длина кристалла при 15 (1), 20 (2) и 31° (3))

Этот факт свидетельствует о том, что подавляющее число зародышей кристаллизации, на которых в последующем вырастают полимерные кристаллы, концентрируется на поверхности наполнителя. Не касаясь вопроса об истинных причинах этого явления, мы полагаем допустимым все связанные с ним наблюдения и рассуждения излагать в терминах зародышевой активности. Это означает, что выделение и рост кристаллов полимера на поверхности наполнителя может трактоваться как результат повышенной (по сравнению с объемом раствора) зародышевой активности поверхности твердых минеральных частиц.

Данная особенность процесса кристаллизации полимера в суспензиях (выделение и рост кристаллов на наполнителе) является решающей в генезисе систем рассматриваемого типа, поскольку кристаллы полимера, возникшие на разных частичках, срастаются, образуя единую, развитую по всему объему минерально-полимерную структуру. Фрагмент такой структуры из частиц кварца и выросших на них кристаллов полиамида показан на рис. 3, *а*.

Выросшие на поверхности наполнителя кристаллы полиамида в основном ориентируются длинными осями перпендикулярно его поверхности, что особенно хорошо видно на волокнах асбеста (рис. 3, *б*). Однако на микрофотографиях реплик с частиц кварца [4] можно видеть кристаллы полиамида, ориентированные параллельно его поверхности. Возможно, что это обусловлено различным эпитаксиальным действием различных граней кристаллического кварца [5].

Ранее было показано, что кристаллы полимера, выросшие в контактной зоне между частицами, увеличивают прочность связи между ними в 10<sup>3</sup>—10<sup>4</sup> раз [6]. Поэтому о ходе кристаллизации полимера в суспензии можно в определенной степени судить по кривым изменения каких-либо механических свойств системы, например по изменению прочности структуры. Кинетические кривые нарастания прочности структуры в суспензиях хорошо коррелируют с кинетическими кривыми выделения полимерной фазы из объема раствора. Так, из рис. 4 видно, что кинетика структурообразова-



772

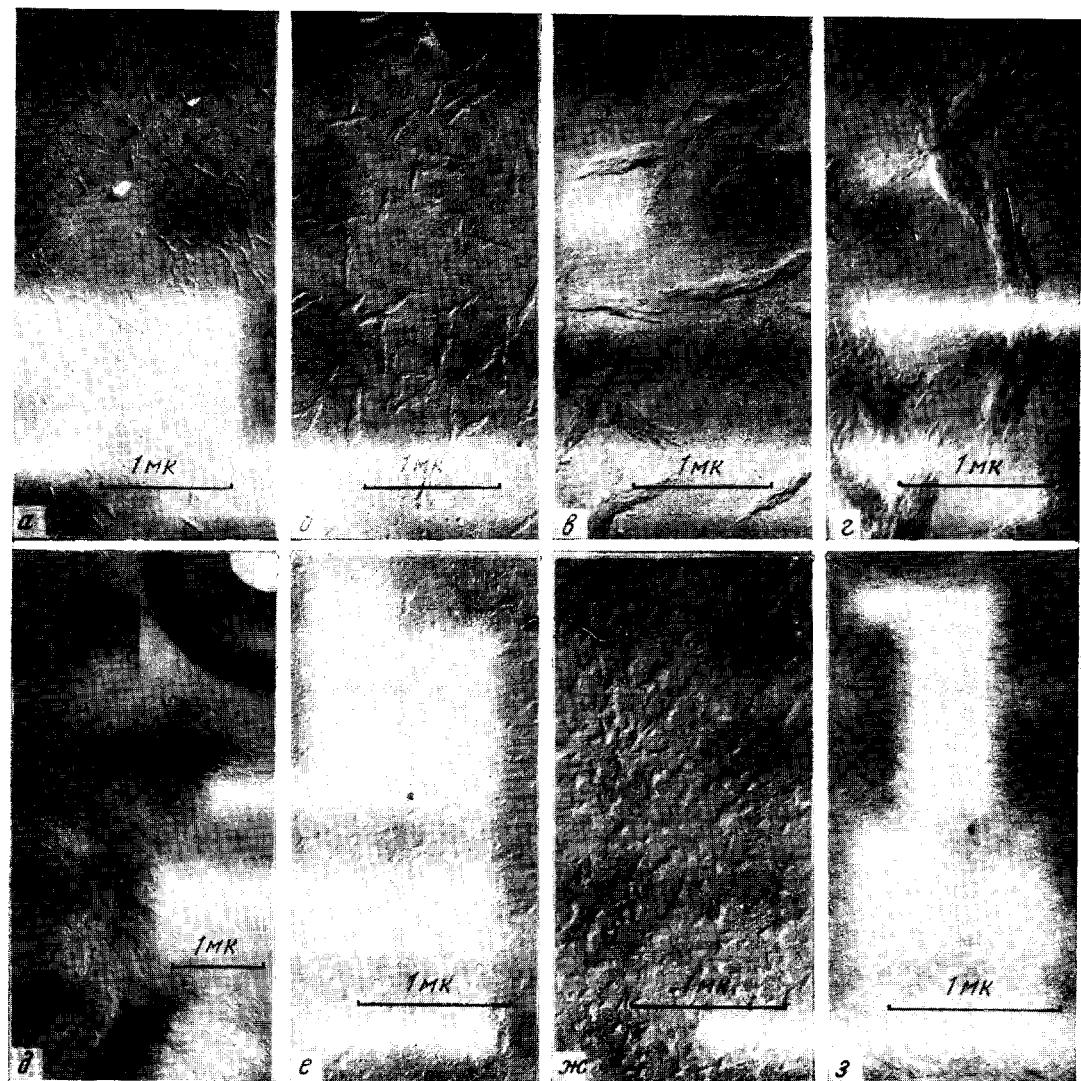


Рис. 1. Выделение кристаллов и аморфного полиамида из его 2%-ных спиртовых растворов. Образование ламелей и последовательный рост кристаллов (*a*—*e*) при 30°; кристаллы, образовавшиеся при 80°, в углу их рентгенограмма (*d*); капли аморфного полимера (*e*); начало кристаллизации в каплях аморфного полимера (*ж*); капли аморфного полимера, образовавшиеся в результате температурного расслаивания (*з*)

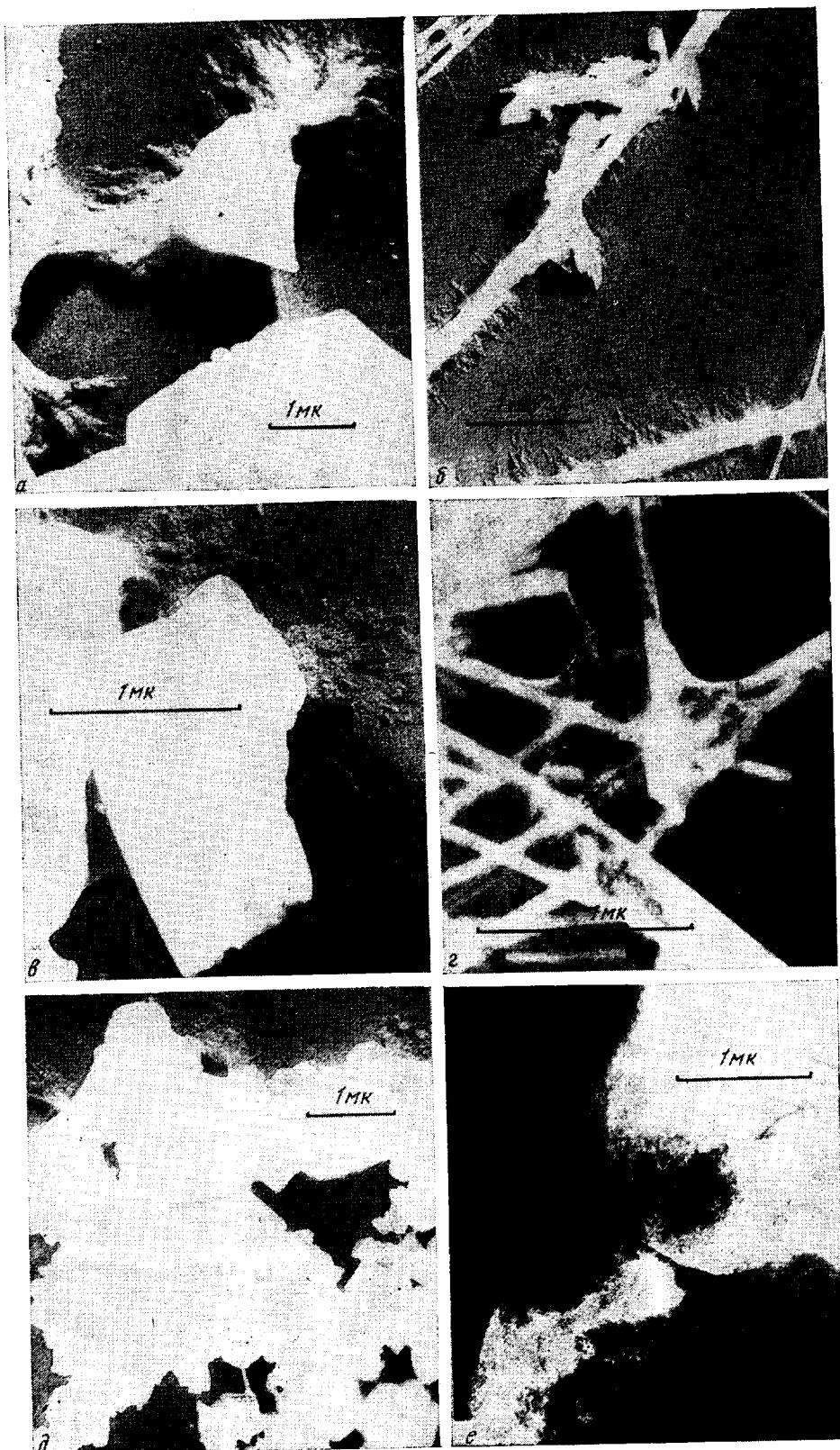


Рис. 3. Выделение кристаллов и аморфного полиамида в спиртовых суспензиях наполнителей на кварце (а, в, д), на асбесте (б, г) и на белой саже (е)

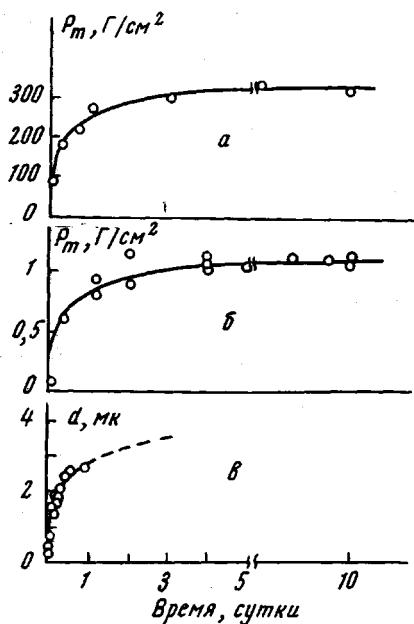
ния в сусpenзиях совпадает с кинетикой структурообразования в растворе полимера и согласуется с кинетикой роста кристаллов, определенной электронно-микроскопическим путем.

Зародышевое действие частиц наполнителей и пигментов зависит от активности их поверхности. Кристаллы полиамида образуются, в первую очередь, на наиболее активных участках поверхности, некоторая доля поверхности каждой частицы остается свободной от полимера. Особенно сильные различия в зародышевой активности наблюдаются для поверхностей разной физико-химической природы. Электронно-микроскопическое исследование кристаллизации полиамида [4] в сусpenзиях исходного (гидрофильного) и гидрофобизированного кварца показало, что зародышевая активность поверхности последнего в 2,5 раза снижена. Об этом свидетельствует резкое уменьшение числа кристаллов полиамида, образовавшихся на поверхности гидрофобизированных частиц, кристаллы полиамида в этом случае выделяются не только на поверхности кварца; но и в объеме раствора. Аналогичные наблюдения были сделаны [7] при исследовании кристаллизации полиамида в сусpenзиях окиси железа и сульфата бария (оба материала гидрофобизировались стеариновой кислотой).

Рис. 4. Сопоставление кинетических кривых: структурообразование в сусpenзиях кварца (а), структурообразование в 2%-ном спиртовом растворе полиамида при его кристаллизации (б), рост кристаллов полиамида по электронно-микроскопическим данным (в) ( $P_m$  — прочность)

заться на прочности структурированных сусpenзий. Действительно, прочность минерально-полиамидных структур, возникающих в сусpenзиях предельно гидрофобизированного кварца [8], по сравнению с сусpenзиями исходного (гидрофильного) кварца снижена в 2,5—3 раза [9]. Прочность структур, образующихся при кристаллизации полиамида в сусpenзиях графитированной сажи, в 5 раз ниже прочности аналогичных структур в сусpenзиях исходной (окисленной) черной сажи вулкан-3. Прочность минерально-полимерных структур в сусpenзиях талька (гидрофобного материала) в 3,5 раза ниже прочности структур в сусpenзиях мела (гидрофильного материала). Конечно, такое сопоставление возможно только в тех случаях, когда дисперсности наполнителей и объемные заполнения сравниваемых систем практически одинаковы [10]; в данном случае в сусpenзиях кварца, сажи, а также талька и мела эти условия были выполнены. Таким образом, различия в прочности минерально-полимерных структур можно использовать для первой приближенной оценки зародышевой активности наполнителей.

В сусpenзиях, как это уже отмечалось выше при рассмотрении кристаллизации полиамида в спирте (в отсутствие наполнителя), наряду с кристаллической фазой наблюдается выделение иной, бесструктурной фазы, которая возникает в виде тяжей [1, 11, 12] или пленок в узких зазорах между минеральными частицами (рис. 3, в, г). Можно полагать, что природа этих бесструктурных образований, капель в объеме раствора и пленок в зазорах между частицами, одинакова. Вероятно, и те и другие являются



результатом расслаивания системы на две существующие жидкие фазы [13]. Одна из этих фаз представляет собой обедненный раствор полимера в том же растворителе, другая — раствор растворителя в полимере, который можно рассматривать как предельно набухший при данной температуре аморфный полимер. К сожалению, доказать это однозначно при помощи микродифракции нам не удалось ввиду аморфизации заведомо кристаллического полиамида под электронным пучком в микроскопе.

Следует обратить внимание на необходимость соблюдения определенной осторожности при интерпретации получающихся электронно-микроскопических изображений. Как уже отмечалось, все объекты для электронного микроскопирования приготавлялись методом теплового прикрепления. Тем не менее внешний вид и расположение на подложке капель набухшего аморфного полимера (рис. 1, е) могут навести на мысль, что эти капли являются результатом концентрирования раствора вследствие испарения растворителя при препарировании и, таким образом, должны рассматриваться как артефакт. Действительно, при быстром испарении растворителя полимер не успевает кристаллизоваться и на подложке образуются капли, если, конечно, концентрация полимера в исходном растворе была достаточно малой (при большой концентрации полимера испарение приводит к покрытию подложки сплошной пленкой). Однако капли, возникающие вследствие концентрирования раствора, по природе и морфологии не должны отличаться от капель, возникающих вследствие охлаждения системы, поскольку механизм расслаивания в обоих случаях одинаков [13]. При структурировании реальных дисперсий наполнителей и пигментов, как правило, изменяются и температура и концентрация, вследствие чего расслаивание является результатом их совместного изменения. Таким образом, в данном случае независимо от того, какой механизм определяет расслаивание системы, т. е. независимо от того, возникло ли оно при охлаждении или при концентрации во время препарирования, наблюдаемые нами капли аморфного полимера соответствуют аморфному полимеру, образующемуся при структурировании реальных дисперсий.

Трудность надежного разделения этих двух случаев расслаивания связана с большой скоростью кристаллизации данного полиамида при температурах препарирования порядка 20–30°. В течение нескольких минут, которые обычно затрачиваются для приготовления препарата, выделившиеся капли успевают закристаллизоваться (рис. 1, ж). Выделение и наблюдение незакристаллизовавшихся капель удается осуществить путем температурного расслоения системы только из горячего спиртового раствора полиамида (при температурах выше 50°), когда скорость кристаллизации несколько снижена (рис. 1, з). Приведенные на рис. 1, з капли не могли появиться в результате концентрирования раствора при испарении растворителя, так как препарат многократно промывался чистым спиртом. Предварительно было установлено, что такая промывка (капля раствора полиамида, находящаяся на электронно-микроскопической сеточке, помещенной на фильтровальную бумагу, промывается большим числом капель чистого спирта) практически полностью вымывает из образца растворенный полимер и исключает таким образом какое-либо расслаивание системы в результате испарения растворителя.

Совмещение минеральной дисперсной фазы с раствором полимера происходило при 60°, вследствие чего возникали благоприятные условия для капиллярного расслаивания в узких зазорах между частицами — явления, открытого ранее для низкомолекулярных веществ [14]. Выделившиеся в узких зазорах капли аморфного полимера не подвергались кристаллизации (даже при последующем охлаждении системы) вследствие затрудненности переориентировки молекулярных цепей в таких условиях [15].

Из электронно-микроскопических данных следует, что в случае более высокодисперсных образцов наполнителя доля полиамида, выделившегося в виде набухшего аморфного полимера, увеличивается. Кристаллы поли-

мера в таких суспензиях образуются лишь на внешней стороне агрегатов частиц наполнителя, внутреннее пространство между частицами в агрегате заполнено пленочным, аморфным полимером. Так, в суспензиях относительно грубодисперсного кварца с удельной поверхностью ( $S_{\text{вет}}$ ), равной  $1,1 \text{ м}^2/\text{г}$  на частицах выделяется кристаллический полиамид, пленочная форма (в зонах контактов) встречается исключительно редко (рис. 3,  $\delta$ ). При использовании более дисперсных образцов (кварц с  $S_{\text{вет}} = 27 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с  $S_{\text{вет}} = 16 \text{ м}^2/\text{г}$ ) пленочная форма полиамида представлена значительно богаче (рис. 3,  $\delta$ ), при этом все наблюдавшиеся тяжи расположены между частицами, внутри агрегатов, кристаллы полиамида растут лишь на их внешней поверхности. В суспензиях белой сажи ( $S_{\text{вет}} = 270 \text{ м}^2/\text{г}$ ) кристаллический полиамид обнаруживается исключительно редко; на снимках видны агрегаты из большого числа частиц, все пространство между которыми заполнено пленочным полиамидом (рис. 3,  $\epsilon$ ). Этот факт преимущественного выделения полиамида в пленочной (аморфной) форме для суспензий высокодисперсных наполнителей объясняется тем, что в таких системах имеется большое число узких пор, в которых обычное расслаивание системы переходит в капиллярное расслаивание. В результате этого основная масса полимера выделяется в пространствах между частицами в виде аморфной набухшей фазы; полимерного материала в объеме раствора, необходимого для образования кристаллов, начинает недоставать.

### Выходы

1. Изучена кристаллизация полиамида 666 из его растворов в спирте. Сняты изотермы роста кристаллов полимера. Показано, что в данном случае нуклеация протекает по гетерогенному механизму. Выросшие кристаллы полиамида достигают в длину 2–3  $\mu\text{м}$  и представляют собой агрегаты из параллельно ориентированных ламелей толщиной 150 и длиной 1000–3000 Å. Отношение длины кристаллов к их ширине приблизительно постоянно и равно 4 : 1. Наряду с кристаллическим полиамидом в растворе обнаружены капли аморфного полиамида, набухшего в растворителе.

2. Изучена кристаллизация полиамида 666 в спиртовых суспензиях различных наполнителей и пигментов. Показано, что кристаллы полиамида образуются преимущественно на поверхности минеральных частиц. Кристаллы полиамида, образовавшиеся на разных частицах, срастаются, что приводит к возникновению в системе минерально-полимерной структуры повышенной прочности.

3. Показано, что кинетика кристаллизации полиамида в растворе совпадает с кинетикой структурообразования в суспензиях. Это позволяет новым простым методом, измеряя прочность суспензии в продолжение процесса структурообразования при кристаллизации в ней полимера, изучать сам процесс кристаллизации полимера в растворе.

4. Показано, что зародышевая активность частиц наполнителя зависит от природы его поверхности. По отношению к кристаллизации полиамида гидрофобные поверхности менее, а гидрофильные более активны. Прочность минерально-полимерных структур, возникающих в суспензиях гидрофобных наполнителей, ниже прочности структур, возникающих в суспензиях гидрофильных наполнителей, что позволяет в определенных случаях использовать измерения прочности для сравнительной оценки зародышевой активности поверхности наполнителей.

5. Установлено, что специфической особенностью роли высокодисперсности наполнителей в механизме процесса выделения новой полимерной фазы является то, что с увеличением дисперсности наполнителя доля полимера, выделяющегося в аморфном (пленочном) виде, растет, а выделяющегося в виде кристаллов — падает.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Д. Яхнин, Ю. В. Егорова, Э. И. Евко, Докл. АН СССР, 176, 385, 1967.
2. Ю. В. Егорова, Е. Д. Яхнин, Лакокрасочные материалы и их применение, 1968, № 3, 25.
3. С. Б. Стефанов, Биофизика, 7, 725, 1962.
4. Е. Д. Яхнин, Ю. В. Егорова, Э. И. Евко, Коллоидн. ж., 29, 606, 1967; Е. Д. Яхнин, Ю. В. Егорова, Коллоидн. ж., 29, 439, 1967.
5. H. Seifert, J. Phys. Chem., Solids, 28, 543, 1967.
6. Е. Д. Яхнин, Э. И. Авербах, А. Б. Таубман, Коллоидн. ж., 30, 788, 1968.
7. Е. Д. Яхнин, Э. И. Евко, Ю. В. Егорова, Высокомолек. соед., B11, 722, 1969.
8. Е. Д. Яхнин, Докл. АН СССР, 164, 1107, 1965.
9. Е. Д. Яхнин, Ю. В. Егорова, А. Б. Таубман, Э. Н. Школьникова, Коллоидн. ж., 30, 904, 1968.
10. Е. Д. Яхнин, А. Б. Таубман, Докл. АН СССР, 155, 179, 1964; Е. Д. Яхнин, Лакокрасочные материалы и их применение, 1965, № 2, 10.
11. С. С. Хамраев, Э. А. Арипов, К. С. Ахмедов, Коллоидн. ж., 25, 716, 1963; С. С. Хамраев, М. Р. Ядугаев, Э. А. Арипов, Коллоидн. ж., 27, 421, 1965.
12. Е. И. Реггу, J. Colloid. Sci., 14, 27, 1959.
13. С. П. Папков, Коллоидн. ж., 19, 333, 1957; З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Успехи химии, 24, 249, 1955.
14. О. М. Джигит, А. В. Киселев, К. Г. Красильников, Докл. АН СССР, 58, 413, 1947.
15. Ю. М. Малинский, Т. Т. Орловская, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 160, 1128, 1965.

---

### POLYAMIDE CRYSTALLIZATION IN ALCOHOL SUSPENSIONS OF MINERAL PARTICLES

*E. D. Yakhnin, Yu. V. Egorova, E. I. Evko, A. B. Taubman,  
V. M. Lukyanovich*

#### Summary

Crystallization of nylon 666 have been studied in alcohol and alcohol suspension of mineral particles by means of electron microscopy at different temperatures. Crystallization starts with rising of lamellae of  $150 \times 500$  Å and is completed in elongated crystals of 1,5–2,5  $\mu\text{m}$ . In suspensions the nylon crystals are formed mainly on the particle surface. It results ultimately in the developed mineral-polymeric structure. The strength of the structure is rather low due to low nucleating activity of the hydrophobic filler. After cooling of the solution the polymer is separated not only in crystalline but also in amorphous state, the amount of the latter is increased with dispersity of the filler.

---