

УДК 541. 64:53

О ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ В ПОЛИМЕРАХ

**В. А. Каргин, М. Б. Константинопольская,
О. А. Никитина, Н. А. Словохотова, З. Я. Берестнева**

Известно, что в полимерах широко распространено явление полиморфизма. Один и тот же полимер способен кристаллизоваться в различных кристаллографических модификациях. Так для полиэтилена известны моноклинная и триклинная модификации. Найлоны 6 и 6,6 кристаллизуются в α , β , γ -модификациях. Переход из одной модификации в другую носит характер фазового превращения. В то же время процессы кристаллизации полимеров имеют и свои особенности. В частности, в зависимости от условий возникновения кристаллической фазы в полимере могут возникать те или иные морфологические виды, часто возможно одновременное существование нескольких морфологических типов полимера. Морфологические виды одной и той же кристаллографической модификации с точки зрения термодинамики являются неравновесными структурами. Следовательно, в полимерах изменение морфологии может быть связано с фазовым переходом первого рода, т. е. с изменением кристаллографических параметров материала, либо не связано с ним. Иногда возможны и фазовые превращения без изменения внешней морфологии. Совершенно естественно возникает интерес к процессам полиморфных превращений, происходящим без фазового перехода. До сих пор неясно, осуществляется ли переход из одного морфологического типа в другой непрерывно, или имеет характер скачка.

В данной работе электронно-микроскопическим методом изучены переходы одной морфологии в другую при постепенном изменении условий кристаллизации. Изменение кристаллографических параметров контролировали методом ИК-спектроскопии и рентгенографией.

В качестве объекта исследования были выбраны полиамиды различных составов (найлон 6,6 и 6,10), поскольку их кристаллизация изучена достаточно детально [1, 2].

Наиболее подробно картина полиморфных превращений была изучена на найлоне 6,6. Были исследованы найлоны 6,6 двух молекулярных весов: 5000 и 50 000. В первую очередь изучали процессы структурообразования в низкомолекулярном найлоне в присутствии ортофосфорной кислоты. Ортофосфорная кислота была выбрана потому, что она должна образовывать прочный комплекс с исследуемым полимером, сама не кристаллизуется, нелетучая и сохраняется в полимере в условиях высокого вакуума при исследованиях в электронном микроскопе.

К раствору полимера в муравьиной кислоте (85%) добавляли ортофосфорную кислоту в рассчитанных количествах. Оказалось, что морфологическая структура полимера строго определяется соотношением найлона и ортофосфорной кислоты. Концентрация же исходного раствора найлона не влияет на последующие процессы его структурообразования.

Исходная структура низкомолекулярного образца, закристаллизованного из раствора в муравьиной кислоте, дана на рис. 1, а. Хорошо видно существование двух типов морфологии: пластинчатых и фибрillлярных. При добавлении к раствору полимера ортофосфорной кислоты в коли-

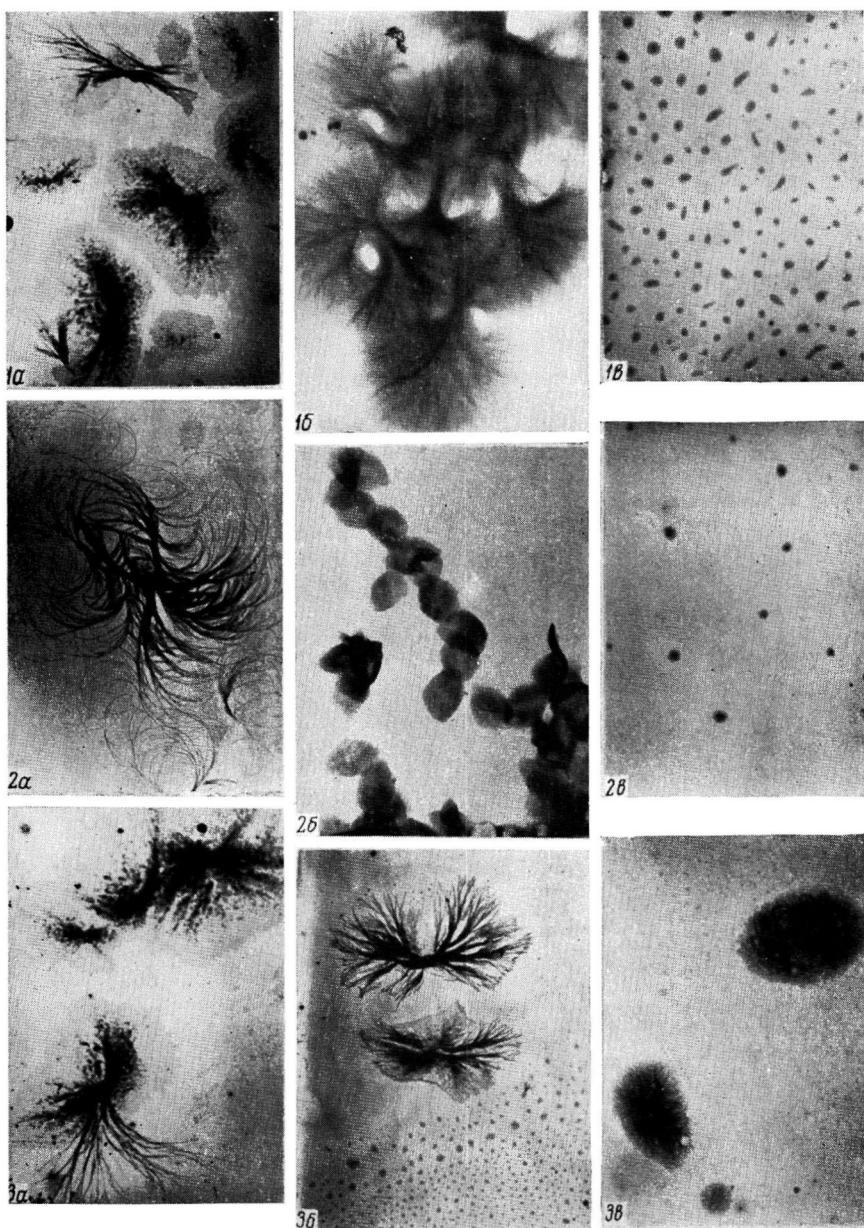


Рис. 1. Найлон 6,6 (мол. вес 5000), приготовленный из раствора в муравьиной кислоте (85%) с различным содержанием ортофосфорной кислоты при комнатной температуре:

a — исходный найлон 6,6; *b* — при весовом соотношении полиамид — кислота 60 : 1;
c — при весовом соотношении полимер — кислота 2,5 : 1

Рис. 2. Найлон 6,6 (мол. вес 50 000), приготовленный из раствора в муравьиной кислоте с различным содержанием воды при комнатной температуре:

a — исходный найлон 6,6; *b* — при объемном соотношении кислота — вода 3 : 1;
c — при объемном соотношении кислота — вода 2,5 : 1

Рис. 3. Найлон 6,10, осажденный при комнатной температуре из раствора в муравьиной кислоте с различным содержанием ортофосфорной кислоты:

a — исходный найлон 6,10; *b* — при весовом соотношении полиамид — кислота 3 : 1;
c — при весовом соотношении полимер — кислота 2 : 1

честве 61 : 1 (весовое соотношение) морфологическая картина остается неизменной. Однако при строгом соотношении найлона 6,6 к ортофосфорной кислоте 60 : 1 структура полимера изменяется скачком. Возникают только сферолиты радиального строения (рис. 1, б). Пластинчатые структуры полностью отсутствуют.

Следует подчеркнуть, что переход от одной структуры найлона 6,6 (рис. 1, а) к картине, представленной на рис. 1, б, происходит в очень узком интервале весовых соотношений между полиамидом и ортофосфорной кислотой (вне зависимости от их концентрации в растворе). Дальнейшее увеличение содержания фосфорной кислоты в растворе не меняет процесса структурообразования полимера вплоть до соотношения 2 : 1. При достижении этого соотношения полимер кристаллизуется с трудом, так что на электронно-микроскопических снимках видны только глобулы, вероятно, аморфного строения (рис. 1, в).

Обратный скачкообразный переход от одной морфологии (сферолит) к другой (монокристалл) наблюдался нами на найлоне 6,6 высокого молекулярного веса (50 000).

Структура исходного найлона 6,6, приготовленного из раствора в муравьиной кислоте (85 %) при комнатной температуре, дана на рис. 2, а. Микродифракция показывает, что это поликристалл, морфологический тип — радиальный сферолит.

При добавлении к раствору полимера воды в качестве осадителя в количестве (3,5 : 1) (объемное соотношение муравьиная кислота — вода) морфологическая картина остается неизменной. Однако при соотношении муравьиная кислота — вода 3 : 1 структура полимера изменяется скачком. Возникают только пластинчатые монокристаллы (рис. 2, б).

Уже незначительное изменение соотношения растворитель — осадитель ведет к аморфизации образца (рис. 2, в).

На найлоне 6,10 удалось проследить промежуточную стадию перед полиморфным превращением. Чистый найлон 6,10, так же как и низкомолекулярные найлоны 6,6, кристаллизуется с образованием пластин и фибриллярных структур (рис. 3, а). Добавки ортофосфорной кислоты к раствору полимера в количествах, не превышающих весовое соотношение полимер — кислота 3 : 1, не меняют структуру полимера. При соотношении 3 : 1 картина несколько меняется (рис. 3 б). Края плоскостей как бы обнажаются и становятся ясно видны более тонкие фибриллы, исходные же структуры остаются без изменения. Уже незначительное дальнейшее изменение соотношения в сторону увеличения содержания ортофосфорной кислоты (2 : 1) резко меняет картину — возникают только сферолиты (рис. 3, в).

Таким образом, в регулярных полиамидах (найлонах 6,6 и 6,10) переход из одной морфологии в другую при добавлении низкомолекулярной добавки происходит скачком. Существует четкая граница перехода, лежащая строго в определенных пределах либо соотношения полимер — кислота, либо — растворитель — осадитель.

В случае низкомолекулярных полизамидов наблюдаемые факты можно объяснить, по-видимому, следующим образом: в результате взаимодействия низкомолекулярного найлона 6,6 с ортофосфорной кислотой возникает комплекс. Вследствие возникших стерических напряжений процесс кристаллизации полимера сильно затруднен, и в результате вместо пластинчатых структур растут менее упорядоченные структуры — сферолиты. Этот процесс аналогичен кристаллизации сополимера, синтезированного на основе жесткоцепного полимера, когда уже небольшие добавки второго компонента резко ухудшают процесс кристаллизации.

Для подтверждения этого предположения, а также для контроля за изменением конформации полимерной цепи в присутствии ортофосфорной кислоты параллельно с электронно-микроскопическим исследованием снимали ИК-спектры с пленок найлона 6,6. Пленки готовили из раствора в

муравьиной кислоте с добавкой различных количеств ортофосфорной кислоты.

При малом содержании ортофосфорной кислоты в исследуемых пленках наилона 6,6 невозможно определить непосредственно характер взаимодействия ортофосфорной кислоты с цепью полиамида, ибо любые смещения полос в спектре перекрываются полосами поглощения, относящимися к колебаниям групп в полимере, не возмущенных взаимодействием с кислотой. Поэтому были измерены дифференциальные спектры пленок наилона 6,6, содержащих ортофосфорную кислоту по отношению к более тонким пленкам чистого полиамида. Из этих спектров видно (рис. 4), что в области $3300-2000 \text{ см}^{-1}$ — области валентных колебаний OH- и CH-групп — не происходит существенных изменений. В области 1650 и 1550 см^{-1} , где расположены

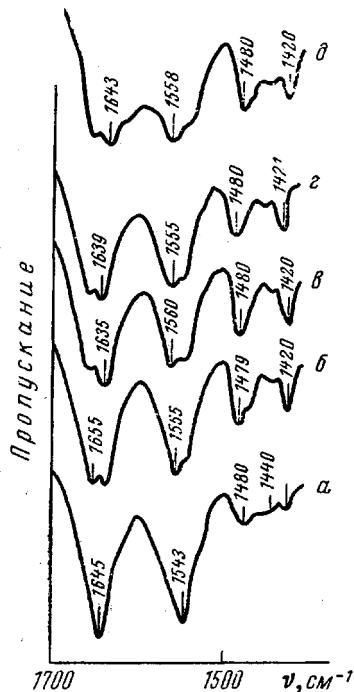


Рис. 4

Рис. 4. Дифференциальные спектры пленок наилона 6,6 с различными добавками ортофосфорной кислоты:

а — чистый наilon 6,6; *б* — весовое соотношение полимер — кислота 50 : 1; *в* — 60 : 1; *г* — 70 : 1; *д* — 10 : 1

Рис. 5. ИК-спектры метилацетамида с различным содержанием ортофосфорной кислоты:

а — спектр жидкого метилацетамида, *б* — весовое соотношение полимер — кислота 3 : 1, *в* — весовое соотношение полимер — кислота 4 : 1

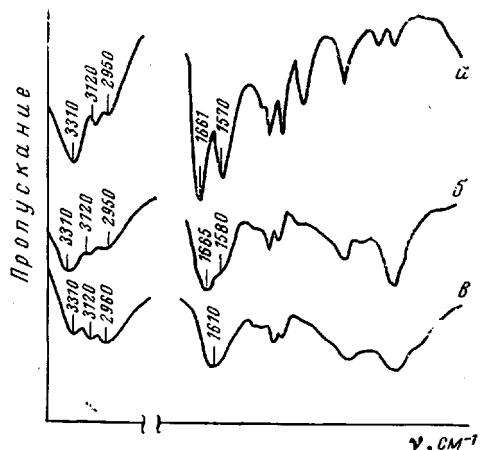


Рис. 5

ны полосы поглощения амида I, относящиеся к валентным колебаниям карбонильной группы, а амида II, относящиеся, главным образом, к деформационным колебаниям N—H, наблюдаются смещения полос: амид I сдвигается в более низкочастотную область к 163 см^{-1} , а полоса амида II расщепляется на две компоненты. Это свидетельствует об образовании комплекса между амидными группами полимера и гидроксильными группами ортофосфорной кислоты за счет водородной связи. Для подтверждения этого заключения были получены спектры комплекса модельного соединения метилацетамида с ортофосфорной кислотой (рис. 5) при мольных соотношениях, равных 4 : 1, 3 : 1, 2 : 1. В области $3300-2000 \text{ см}^{-1}$ спектры комплексов состава 4 : 1 и 3 : 1 почти не отличаются от спектра чистого полиамида: широкая полоса с максимумом в области 3300 см^{-1} групп амида и групп OH-кислоты, связанных водородной связью. При избытке кислоты в комплексе состава 2 : 1 наряду с этой полосой появляется широ-

кая полоса с максимумом $2800-2900 \text{ см}^{-1}$, которая соответствует максимуму полосы в спектре чистой кислоты и относится к группам OH в избыточных молекулах кислоты, связанных водородной связью друг с другом.

В области полос амида I и амида II в спектре комплекса наблюдаются заметные изменения, аналогичные изменениям, происходящим в спектре комплекса найлона 6,6 с ортофосфорной кислотой: вместо двух интенсивных полос 1655 и 1579 см^{-1} в спектре чистого амида в спектре комплекса состава $3:1$ появляется одна интенсивная полоса с максимумом 1630 см^{-1} и плечом, примерно, в области 1580 см^{-1} , т. е. происходит смещение полосы амида I в более низкочастотную область и полосы амида II в высокочастотную область; эти смещенные полосы сливаются в одну. Кроме того, в спектре комплекса исчезает полоса амида V 725 см^{-1} ; по-видимому, она смещается в более низкочастотную область, которую мы в данном случае не исследовали.

Таким образом, спектр модельного комплекса метилацетамида с ортофосфорной кислотой подтверждает заключение о том, что комплексообразование идет за счет водородной связи между гидроксильными группами кислоты и амидными группами амида. Это взаимодействие ортофосфорной кислоты с метилацетамидом ведет к еще большему смещению полосы валентного колебания карбонильной группы в низкочастотную область, но сравнимо с величинами смещения этой полосы за счет водородной связи между амидными группами полимера.

Следовательно, при кристаллизации найлона 6,6 из раствора, в присутствие ортофосфорной кислоты, взаимодействующей с амидными группами полимера, должны возникать сильно дефектные кристаллические структуры.

Кроме того, из спектров пленок найлона 6,6, содержащих различные количества ортофосфорной кислоты, следует, что вплоть до весового соотношения найлона 6,6 к ортофосфорной кислоте, равного $10:1$, в них сохраняется основная вытянутая конформация цепи полимера, соответствующая так называемым α - и β -формам, и γ -форма. Полосы, относящиеся к α -форме 1420 и 690 см^{-1} [3, 4], наблюдаются в спектрах всех пленок до весового соотношения найлона 6,6 к ортофосфорной кислоте, равной $10:1$. Полосы спектра, относящиеся к γ -форме найлона 6,6, не столь твердо установлены, как для найлона 6; так как до сих пор не удалось получить найлон 6,6 только в γ -форме без примеси α -форм. Но по аналогии с отнесением полос в очень хорошо изученном спектре найлона 6 можно отнести компоненту дублета в области 1463 см^{-1} к γ -форме, а вторую компоненту 1473 см^{-1} — к α -форме найлона 6,6. Так как полоса 1463 см^{-1} наблюдается в спектрах всех изученных пленок найлона 6,6 с ортофосфорной кислотой, можно заключить, что γ -форма присутствует в них наряду с α -формой. Но из-за сильного наложения указанных полос по ним нельзя определить количественно соотношение этих форм при различных концентрациях ортофосфорной кислоты в найлоне 6,6.

Таким образом, на основании анализа ИК-спектров можно утверждать, что и исходные кристаллические структуры чистого найлона 6,6 и структуры, возникшие после добавки определенных количеств ортофосфорной кислоты, построены из полимерных цепей, имеющих одну и ту же конформацию. Следовательно, скачкообразный морфологический переход одних структур в другие обусловлен исключительно энергетическими условиями кристаллизации. Количество мономерных звеньев, входящих в прямой участок складки цепи полимера, оценивается в $12-16$ единиц. Это примерно соответствует количеству мономерных звеньев, приходящихся на единицу группу OH ортофосфорной кислоты в момент перехода одного типа морфологических структур в другой (весовое соотношение $60:1$). При таком соотношении полимера с кислотой процесс кристаллизации вследствие стерических напряжений сильно затруднен и вместо плос-

костных структур образуются только менее совершенные кристаллические формы — сферолиты.

Неизменность кристаллографических параметров исходных структур и структур, возникающих после добавки ортофосфорной кислоты, была подтверждена также рентгенографически.

Для высокомолекулярного нейлона 6,6 были проведены аналогичные исследования, которые также подтверждают идентичность кристаллографических параметров и неизменность конформации цепи полиамида независимо от условий его кристаллизации.

Таким образом, резкое, скачкообразное видоизменение морфологии структуры в нейлоне 6,6 имеет, с одной стороны, вид фазового превращения; существует четкая граница перехода, лежащая в пределах стехиометрического соотношения полимер — кислота. С другой стороны, этот переход не сопровождается существенным изменением конформации цепи и кристаллографических параметров ячейки, а определяется, главным образом, условиями кристаллизации.

Выводы

1. Установлено, что в нейлоне 6,6 (мол. вес. ~ 5000) при добавлении строго определенных количеств ортофосфорной кислоты происходят резкие скачкообразные морфологические превращения, имеющие вид фазового перехода.

2. В нейлоне 6,6 (мол. вес ~ 50000) аналогичный переход наблюдается при добавлении воды.

3. ИК-спектры и рентгенограмма, снятые с пленок нейлона 6,6, показали, что в условиях морфологического превращения конформация цепей и кристаллографические параметры решетки полимера не меняются.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
18 XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. I. J. Roldan, H. S. Kaufman, J. Polymer Sci., B1, 603, 1963.
2. J. F. Schmidt, H. A. Stuarts, J. Naturforsch., A13, 222, 1958.
3. H. Urimoto, J. Polymer Sci., A2, 2283, 1964.
4. B. Schneider, B. Schmitat, Collect. Czechosl. Chem. Communic., 27, 1749, 1962.

POLYMORPHOUS TRANSFORMATIONS IN POLYMERS

V. A. Kargin, M. B. Konstantinopolskaya, O. A. Nikitina,

N. A. Slovokhotova, Z. Ya. Berestneva

Summary

Sharp, uneven changes in the structure morphology of nylon 6,6 take place which look like phase transitions during the addition of definite quantities of low molecular weight additives. These changes are not due to changes in chain conformation or the crystallographic parameters of the cell.