

УДК 541.64:539.2

**СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ СМЕСЕЙ  
НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДОВ**

***Шилов В. В., Гомза Ю. П., Липатов Ю. С.***

Проведены рентгеноструктурные исследования смесей полиамид-6 – полиамид-12 и полиамид-6 – полиамид-6,6, полученных литьем под давлением. Показано, что для обеих систем в области малых добавок второго компонента наблюдается инициирование  $\gamma$ -фазы полиамида-6. Для системы полиамид-6 – полиамид-12 характерно наличие ориентации полиамида-6 в поверхностном слое образцов. В области малых количеств полиамида-12 это находит объяснение в рамках существования вытянутых включений полиамида-12 в изотропной матрице полиамида-6. Для системы полиамид-6 – полиамид-6,6 показана возможность образования совместных структур в аморфной фазе. На основании полученных результатов делается вывод о наличии в смесях исследуемых полиамидов интенсивных межкомпонентных взаимодействий, которые находят отражение в совместной ориентации компонентов при вытяжке.

Несмотря на известный прогресс в понимании основных закономерностей смешения полимеров, структурные аспекты этого явления во многом не ясны [1, 2]. К наиболее существенным из них относится связь уровней совместимости компонентов с их индивидуальными характеристиками [3, 4].

Проведенные нами исследования гетерогенной структуры смесей полиэтилена с полиоксиметиленом [5–7] показали, что для таких сравнительно различных по своей природе полимеров характерны: отсутствие совместимости компонентов вплоть до самых малых концентраций, слабость адгезионных взаимодействий и их локализация в межкомпонентных областях малой толщины наличие взаимопроникающих полимерных матриц в широком диапазоне концентраций.

К числу наиболее распространенных полимеров относятся полиамиды. До настоящего времени вопросам их совместимости в смесях не удалено должного внимания. Известно [8, 9], что в результате обменных реакций в расплавах таких полимеров возможно образование совместных цепных структур. Однако для осуществления этого процесса необходимо длительное пребывание в расплаве (порядка нескольких часов) [9]; в этом случае происходит образование сополимеров. Для изучения полимерных сплавов представляют интерес скорее особенности межмолекулярных взаимодействий в системе. Как известно, характер последних, обусловленный развитой системой водородных связей и их конкуренцией с вандерваальсовыми взаимодействиями метиленовых групп, для большинства полиамидов одинаков.

Поэтому изучение гетерогенной структуры и степени взаимного влияния компонентов в смесях на основе полиамидов необходимо не только для определения уровня совместимости в конкретных полимерных системах, но и для нахождения общих закономерностей формирования смесей близких по своей природе компонентов.

В настоящем сообщении изложены результаты структурного исследования полимерных смесей поликапронамид (П-6) – полиамид-6,6 (П-6,6) и поликапронамид – полиамид-12 (П-12).

Для получения смесей полиамидов использовали промышленные образцы: П-6 – ОСТ 6.06.14.70; П-6,6 – ОСТ 06.369.74; П-12 – ТУ 05.081.142.72.

Образцы готовили\* на литьевой машине со шнековой пластикацией. Температуру расплава задавали по минимальной температуре переработки высокоплавкого компонента; она была постоянной для образцов всех составов системы; температура формы  $40^{\circ}$ . Время выдержки образцов в форме автоматически поддерживали постоянным для всех составов. Образцы представляли собой стандартные лопатки толщиной 3 мм. Вытяжку образцов проводили до разрыва со скоростью 50 мм/мин при комнатной температуре.

Учитывая различие режимов кристаллизации во внутренней части лопатки и в поверхностном слое, для структурных исследований из средней части лопатки вырезали поверхностный слой толщиной 0,4 мм и центральную часть толщиной 0,6 мм.

Рентгеноструктурные исследования проводили посредством съемки образцов в камере с плоской кассетой, устанавливаемой на аппарате УРС-55, и получения дифрактограмм на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2,0 с пропорциональным детектором рентгеновского излучения. Для дифрактометрических исследований образцы усредняли измельчением и помещали в кювету со стенками из бериллия толщиной 0,1 мм. Последние, как показали специально проведенные эксперименты, давали пренебрежимо малый вклад в общую картину рассеяния в диапазоне исследуемых углов дифракции. Во всех случаях для фильтрования излучения медного анода использовали никелевый фильтр.

На рис. 1 приведены наиболее характерные рентгенограммы смесей системы П-6 – П-12. На рис. 2 показаны рентгенограммы смесей системы П-6 – П-6,6. На рис. 3 – дифрактограммы поверхностных слоев и центральной части исходных образцов обеих систем. На рис. 4 показаны дифрактограммы вытянутых образцов системы П-6 – П-6,6, полученные при съемке в меридиональном направлении. На рис. 5 даны концентрационные зависимости интегральной интенсивности максимумов П-6 и П-6,6, рассчитанные по дифрактограммам рис. 4, а на рис. 6 – концентрационные зависимости степени кристалличности системы П-6 – П-6,6, рассчитанные по методу Метьюза [10] с применением объективной методики аппроксимации профиля аморфного рассеяния [5]. На этом же рисунке приведена концентрационная зависимость содержания  $\gamma$ -фазы П-6 в данной системе.

Из рентгенограмм (рис. 1, а) и дифрактограмм (рис. 3, а) чистого П-6 следует, что кристаллизация этого полимера происходит по-разному в поверхностном слое и в центральной части образца. Это находится в полном согласии с предельно выраженной чувствительностью П-6 к режимам кристаллизации, отмечаемой различными авторами [10–19].

Как известно, для отожженных высококристаллических образцов П-6 характерны две кристаллические модификации –  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазы [19]. Для закаленных образцов, полученных при быстрой кристаллизации из расплава, наблюдаются паракристаллические структуры с непрерывно изменяющимся в зависимости от режимов кристаллизации набором параметров решетки [12, 19]. Было установлено, что все подобные структуры являются искаженными вариантами двух основных модификаций П-6 [19].

Характерной особенностью  $\alpha$ -фазы является образование водородных связей между молекулярными цепями, идущими в противоположных направлениях, и сдвигом соответствующих ассоциатов на  $\frac{3}{14}$  периода идентичности. Молекулы в этом случае принимают полностью выпрямленную конформацию. Для  $\gamma$ -фазы характерно образование водородных связей между параллельными молекулами, идущими в одном направлении. Это приводит к несколько скрученной конформации молекул, а следовательно, и к уменьшению периода идентичности. Считается [19], что  $\alpha$ – $\gamma$ -полиморфизм П-6 связан со своеобразным «пограничным» положением этого полимера: для полиамидов, в которых число метиленовых групп между амидными группами больше шести, доминируют вандерваальсовы взаимодействия, определяя образование  $\gamma$ -фазы, а вандерваальсовы взаимодействия более коротких последовательностей метиленовых групп недостаточны

\* Образцы были приготовлены Е. В. Лебедевым.

К статье Шилова В. В. и др.

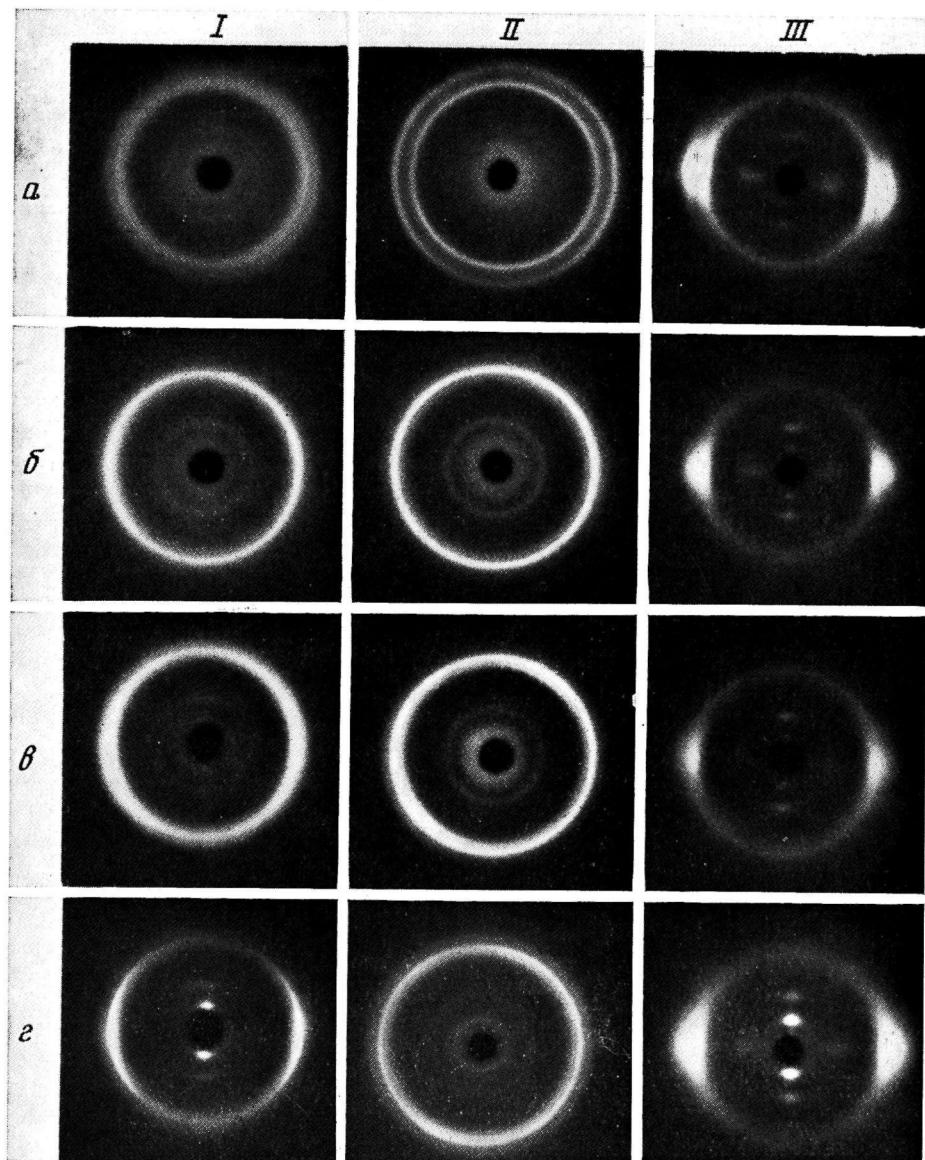


Рис. 1. Рентгенограммы смесей системы П-6 – П-12

Количество П-12 в смеси, вес.%:  $\alpha$  — 0,  $\beta$  — 1,  $\gamma$  — 5,  $\delta$  — 40,  $\vartheta$  — 60,  $\varepsilon$  — 90,  $\varkappa$  — 100; I — поверхностный слой, II — центральная часть образцов, III — предельно вытянутые образцы

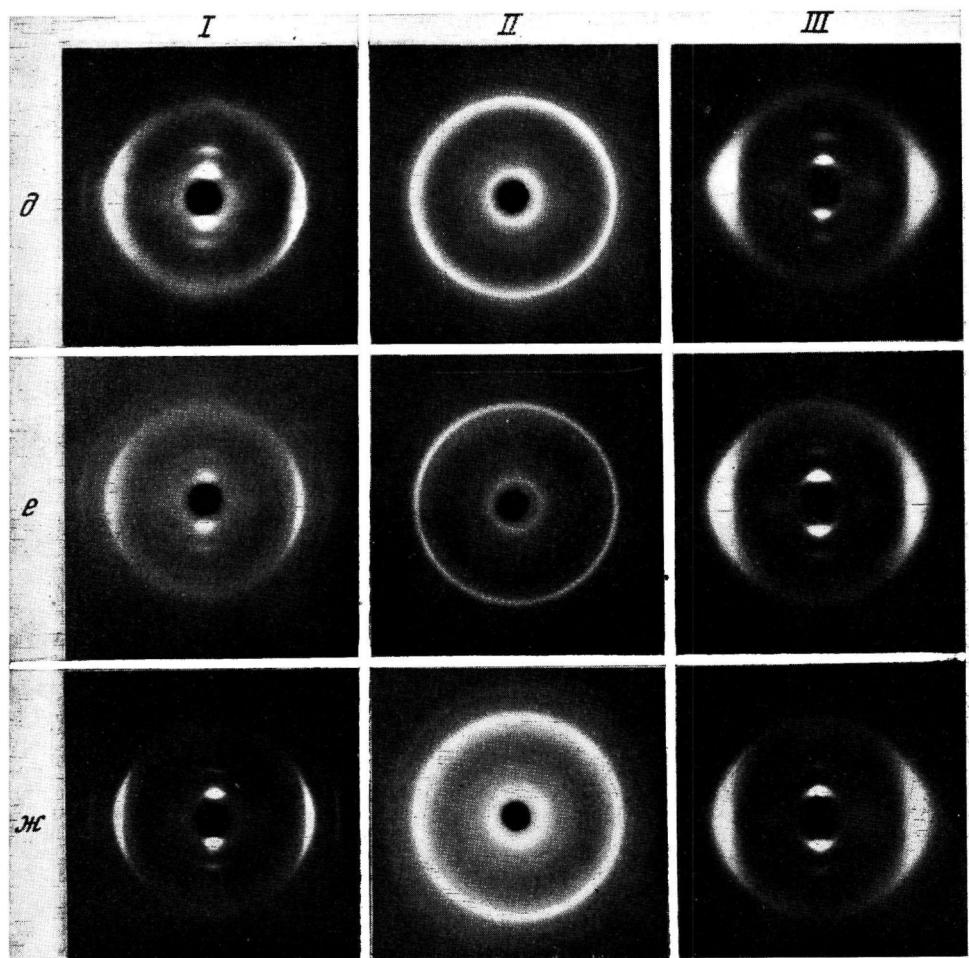


Рис. 1 $\partial$ ,  $e$ ,  $\mathcal{M}$

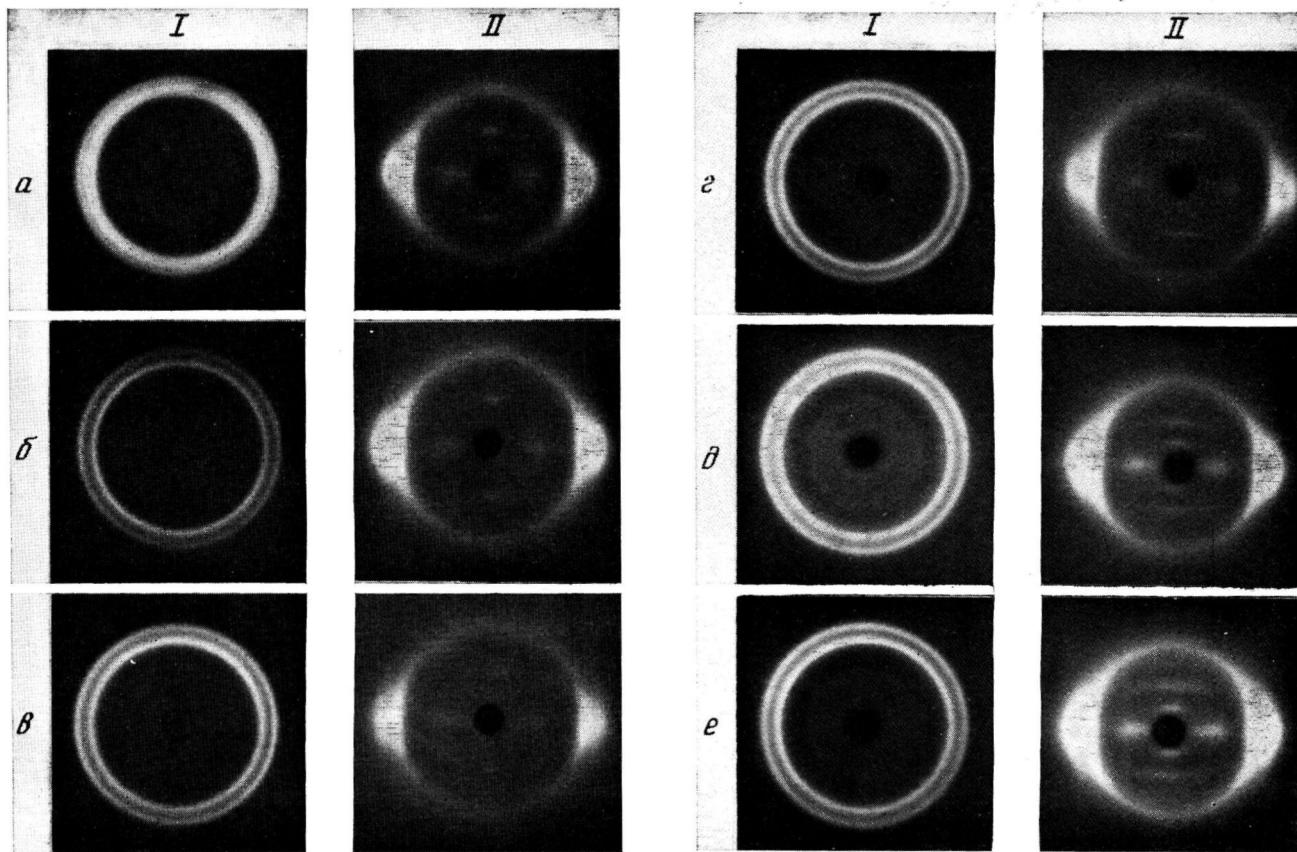


Рис. 2. Рентгенограммы смесей системы П-6 — П-12  
Количество П-6 в смеси, вес.%: *a* — 3, *b* — 10, *c* — 40, *d* — 60, *e* — 100; I — исходный, II — ориентированный образец

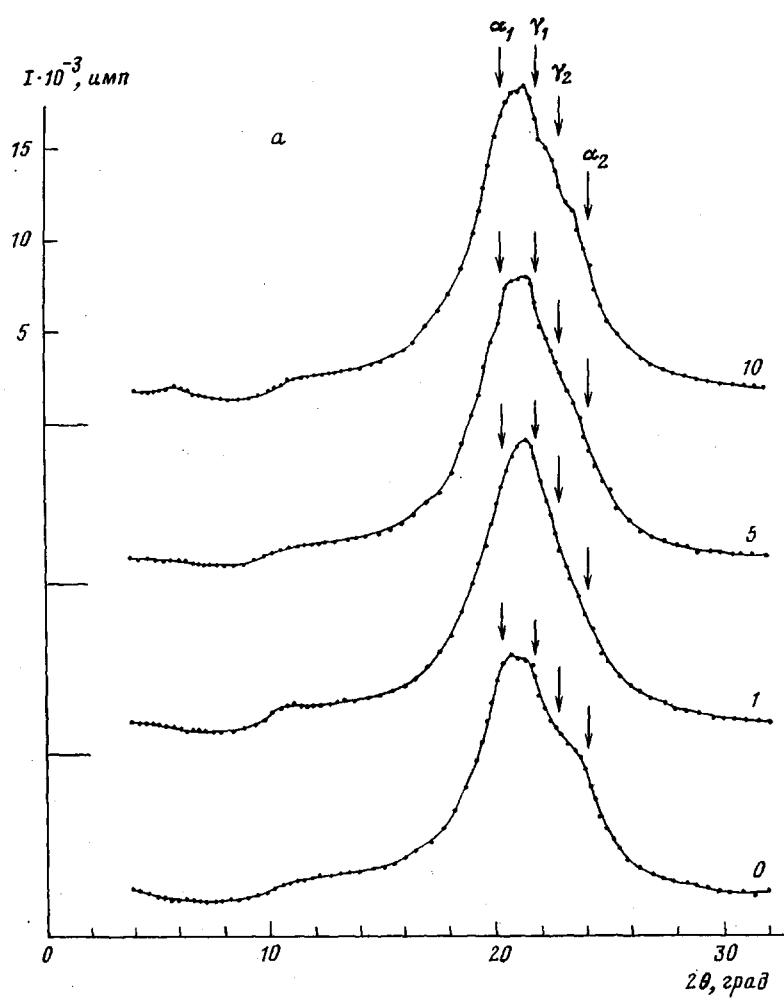


Рис. 3, а, б

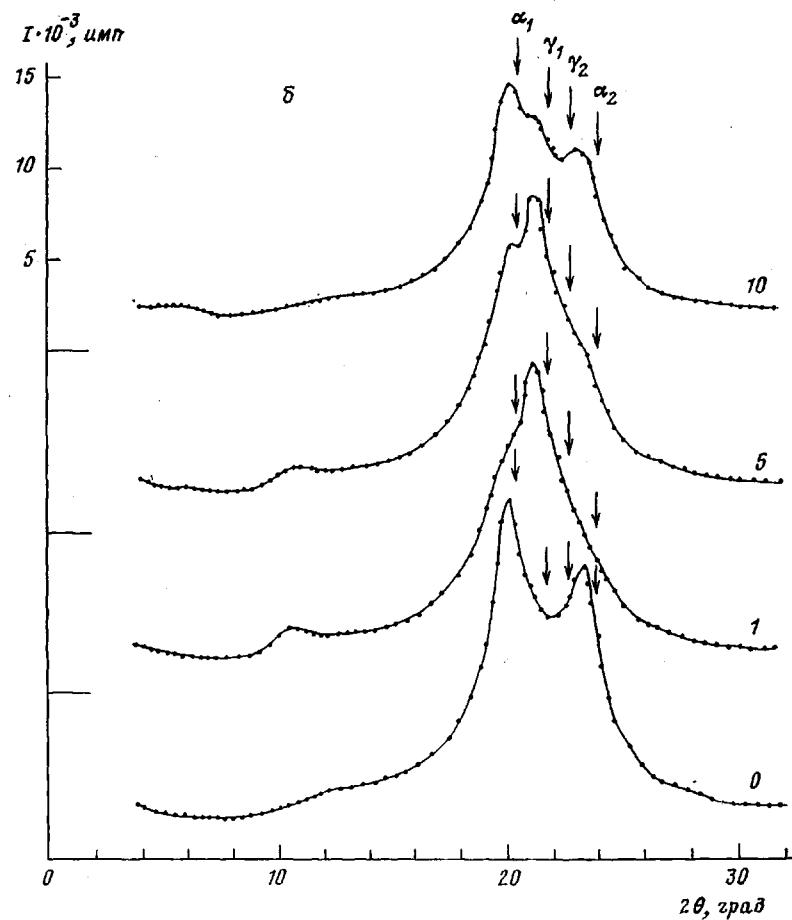


Рис. 3. Дифрактограммы смесей полиамидов II-6 – II-12 (а–е) и II-6 – II-6,6 (г–е)

Цифры у кривых — количество II-12 (а–е) и II-6,6 (г–е) в смеси; а, г — поверхностные слои; б — центральная часть образцов; е, е — полное сечение образцов. Стрелками показаны положения максимумов  $\alpha$  и  $\gamma$  фаз

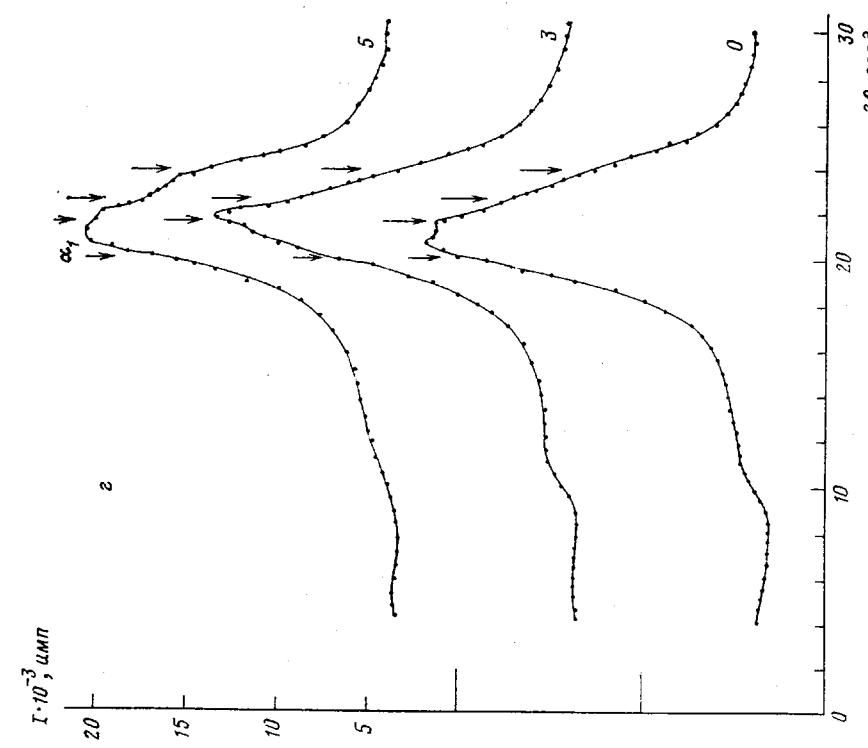
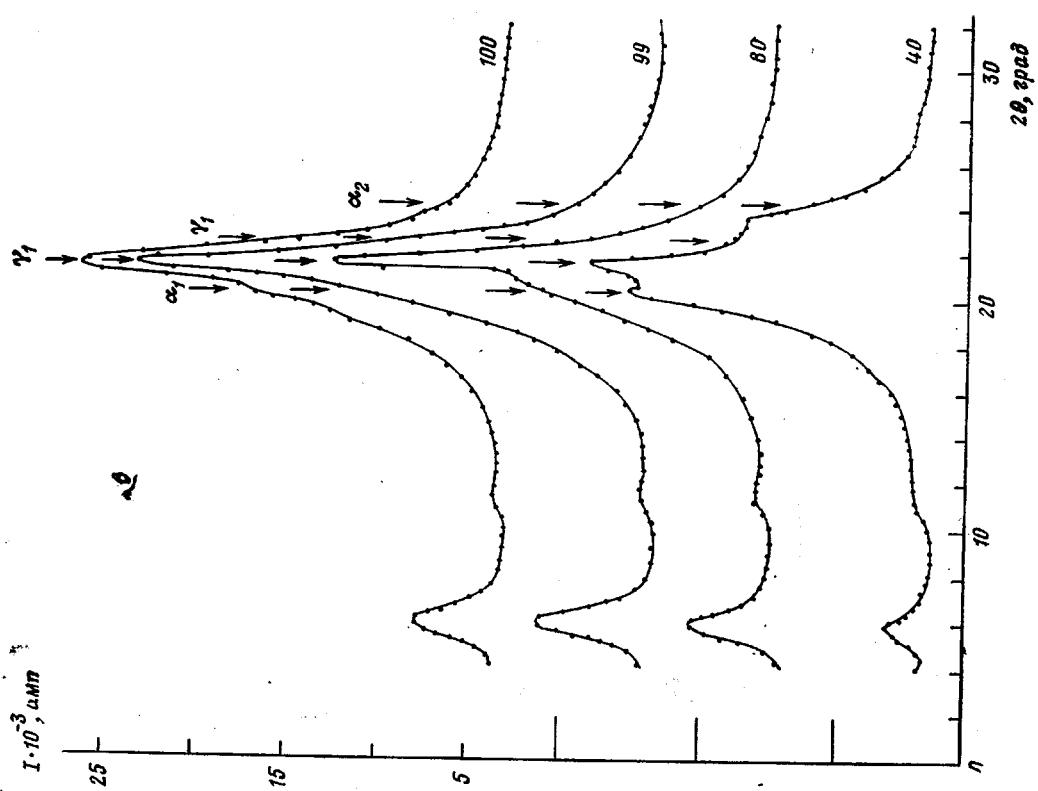


Рис. 3, 6, 2



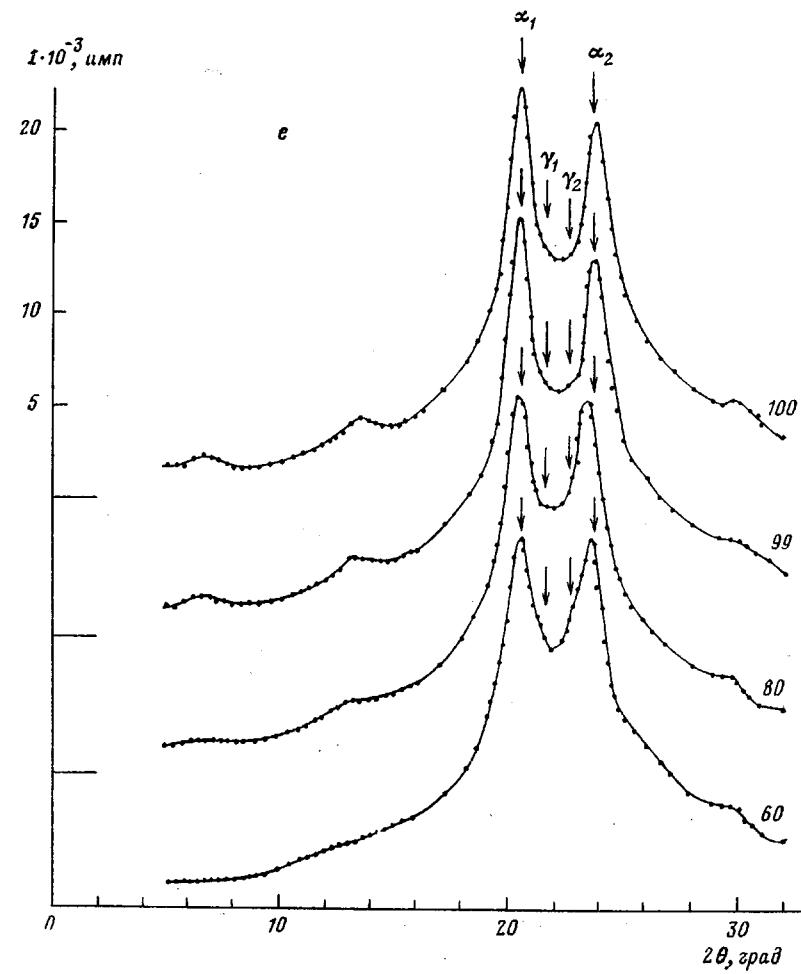
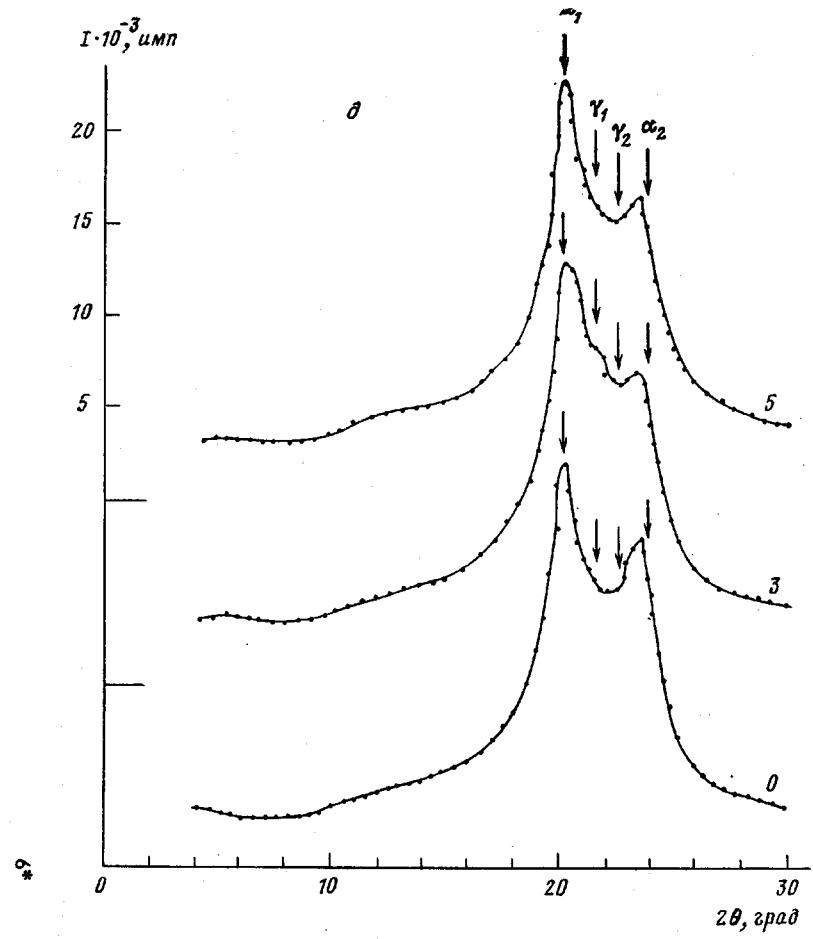


Рис. 3,  $\delta$ ,  $e$

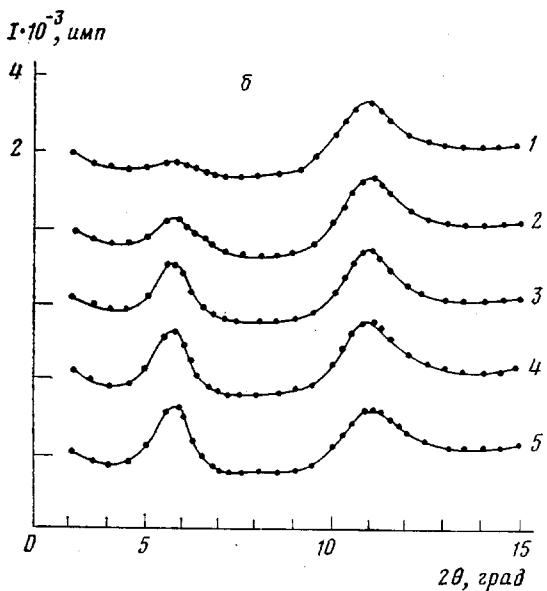
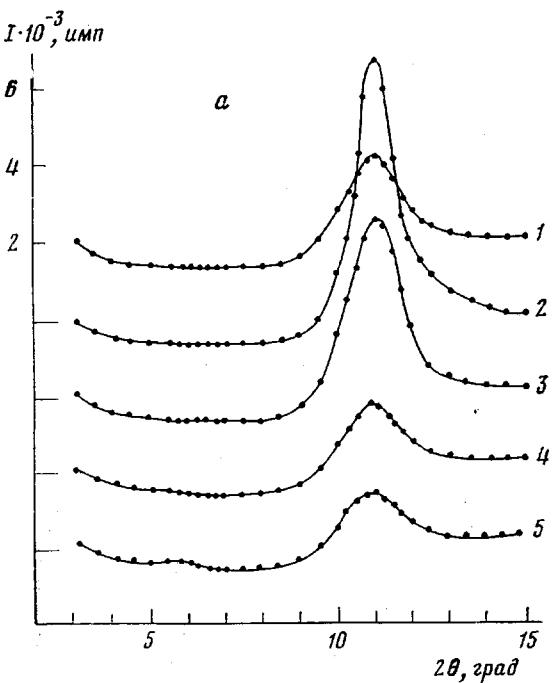


Рис. 4. Дифрактограммы ориентированных образцов смесей систем П-6 – П-6.6 при меридиональном сканировании счетчика. Количество П-6.6 в смеси, вес. %: а: 1-0, 2-3, 3-5, 4-10, 5-40; б: 1-60, 2-80, 3-90, 4-97, 5-100

для искажения водородных связей. В П-6 соотношение метиленовых групп и водородных связей таково, что инициирование той или другой конформации макромолекул (и, соответственно, той или иной кристаллической модификации) почти равновероятно.

Два других компонента исследуемых смесей характеризуются либо наличием одной стабильной кристаллической модификации ( $\gamma$ -фаза П-12),

либо крайне незначительными отличиями модификаций ( $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы П-6,6, различающиеся последовательностью сдвигов друг относительно друга «листов» макромолекул, связанных водородными связями) [20–22]. В соответствии с этим можно ожидать, что условия кристаллизации оказывают меньшее влияние на особенности кристаллической структуры данных полимеров (в сравнении с П-6) и приводят к меньшим изменениям картин рентгеновской дифракции (рис. 1, ж, 2, е, 3, в и е). Очевидно, кристаллическая структура П-6,6 близка к  $\alpha$ -фазе П-6, а структура П-12 — к  $\gamma$ -фазе П-6. Сходными ока-

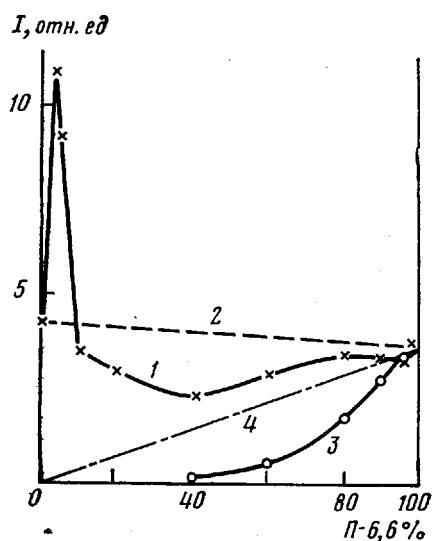


Рис. 5

приводят к меньшим изменениям картин рентгеновской дифракции (рис. 1, ж, 2, е, 3, в и е). Очевидно, кристаллическая структура П-6,6 близка к  $\alpha$ -фазе П-6, а структура П-12 — к  $\gamma$ -фазе П-6. Сходными ока-

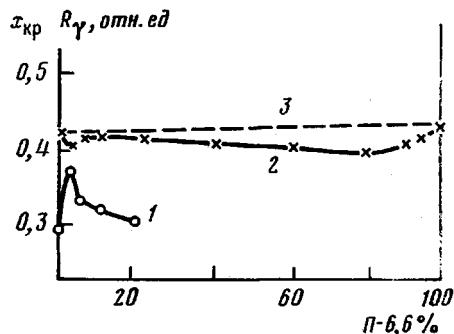


Рис. 6

Рис. 5. Концентрационная зависимость интенсивности максимума 020 П-6 + 002 П-6,6 (1) и их аддитивные величины (2) и максимума 001 П-6,6 (3) и соответствующие аддитивные величины (4)

Рис. 6. Концентрационная зависимость относительного количества  $\gamma$ -фазы П-6 в смеси П-6 – П-6,6 (1) и концентрационная зависимость индекса кристалличности  $x_{\text{кр}}$  смесей системы П-6 – П-6,6 (2, 3); 2 – эксперимент, 3 – аддитивные величины

зываются и соответствующие рентгенограммы. Наиболее интенсивные максимумы на рентгенограмме  $\alpha$ -фазы П-6 связаны с расстояниями между листами ассоциированных молекул (002+202) и с расстояниями между цепями в листах (200). На рентгенограмме П-6,6 им соответствуют рефлексы 010 и 100. В случае  $\gamma$ -фазы П-6 и П-12 расстояния между такими плоскостями близки и соответствующие максимумы на рентгенограммах сливаются, давая один интенсивный пик [19, 20].

Наиболее заметным различием рентгенограмм П-6,6 и  $\alpha$ -фазы П-6 является наличие на одной из них довольно интенсивного максимума в интервале углов рассеяния  $2\theta=5-6^\circ$ . Таким же максимумом отличается картина рассеяния П-12 от рентгенограммы  $\gamma$ -фазы П-6.

Точные положения наиболее характерных максимумов П-12, П-6,6 и  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз П-6 отмечены на дифрактограммах рис. 3 стрелками. Из этого рисунка видно, что в центральной части образец П-6 кристаллизуется в основном в  $\alpha$ -модификации. Положение максимума 200 практически совпадает с литературными данными для высококристаллического образца [19]. Однако максимум 002+202 несколько сдвинут в сторону меньших углов рассеяния, что свидетельствует об увеличении расстояний между листовыми ассоциатами цепей. Рентгенограммы поверхностного слоя чистого П-6 свидетельствуют о паракристаллическом характере структуры.

Для рентгенограммы ориентированного П-6 характерны экваториальные рефлексы 200 и 002  $\alpha$ -фазы и интенсивный меридиональный рефлекс 020 (рис. 1, а). Из этой рентгенограммы видно, что практически весь поли-

мер (поверхностный и центральный слой) переходит в кристаллическую  $\alpha$ -модификацию в результате предельной вытяжки. Подобные явления отмечены в литературе [23].

При добавлении 1% П-12 на рентгенограмме поверхностного слоя и центральной части образца линии  $\alpha$ -фазы становятся практически незаметными (рис. 1, б). Это находит отражение и на дифрактограммах данных образцов (рис. 3, а). Можно отметить значительное увеличение интенсивности рефлекса 020 на картине рассеяния для этой смеси, причем его интенсивность на дифрактограмме центральной части образца выше, чем на дифрактограмме поверхностного слоя. Единственный максимум на дифрактограммах в интервале углов 20–24° имеет одинаковое угловое положение в случае поверхностного слоя и центральной части образца. Однако в последнем случае этот максимум значительно уже.

Положение наиболее интенсивного максимума на дифрактограмме смеси, содержащей 1% П-12, очень близко к соответствующему максимуму  $\gamma$ -модификации П-6. Сопоставив дифрактограммы поверхностного слоя и центральной части образца, полученные для чистого П-6 и смеси, содержащей 1% П-12, можно отметить некоторое сходство первых и большие отличия последних (рис. 3, а, б): для поверхностных слоев характерно наличие одного диффузного максимума в интервале 20–24°, тогда как в центральной части для чистого П-6 наблюдается два рефлекса  $\alpha$ -фазы, а для смеси — один максимум  $\gamma$ -фазы. Как отмечалось, для поверхностного слоя чистого П-6 характерна паракристаллическая структура  $\alpha$ -типа. Очевидно, в поверхностном слое смеси содержится материал с паракристаллической структурой  $\gamma$ -типа. Известно, что такие структуры могут давать сходные рентгенограммы [19]. Из рентгенограммы вытянутого образца смеси, содержащей 1% П-12, видно (рис. 1, б), что, несмотря на переход части П-6 в  $\alpha$ -фазу, между двумя экваториальными рефлексами этой модификации (200 и 002) наблюдается отражение  $\gamma$ -фазы, степень ориентации материала которой ниже.

Интересной особенностью рентгенограммы ориентированного образца является наличие на ней точечного меридионального рефлекса 020 П-12, отсутствующего на рентгенограммах неориентированного образца смеси. Характер этого рефлекса свидетельствует о высокой степени ориентации включений П-12 в матрице П-6.

При увеличении содержания П-12 в смеси до 5% на рентгенограмме центральной части образца (рис. 1, в) находит отражение существование  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз в матрице П-6. На рентгенограмме поверхностного слоя смеси данного состава при полной изотропности отражений П-6 наблюдается ярко выраженный меридиональный характер рефлекса 020 П-12. Этот интересный факт свидетельствует о наличии в изотропной матрице П-6 высокоориентированных включений П-12. В то же время в центральной части образца оба компонента изотропны.

На дифрактограммах центрального слоя этой смеси в районе максимума 200  $\alpha$ -фазы проявляется заметное плечо. В случае поверхностного слоя этот эффект выражается в уширении вершины основного максимума. Очевидно, влияние П-12, инициирующее образование  $\gamma$ -фазы П-6 при содержании 5% П-12, слабее, чем при 1%-ном. Уменьшение подобного влияния с увеличением концентрации П-12 хорошо проявляется на дифрактограммах смеси, содержащей 10% П-12 (рис. 2, а, б). Отражения 200 и 002  $\alpha$ -модификации при этой концентрации становятся заметными, несмотря на значительный вклад П-12 в интенсивность максимума  $\gamma$ -фазы.

Ориентация П-12 в поверхностном слое наблюдается при всех концентрациях вплоть до чистого П-12. Однако в смесях, содержащих до 40% П-12 (рис. 1, г), материал второго компонента в поверхностном слое изотропен, тогда как в результате вытяжки наблюдается совместная ориентация компонентов.

На рентгенограмме поверхностного слоя смеси, содержащей 60% П-12

(рис. 1,  $\delta$ ), становится заметной ориентация П-б (более слабая, чем ориентация П-12).

На рентгенограммах центральной части неориентированных образцов при содержании П-12 40 и 60% можно отметить слабые рефлексы  $\alpha$ -фазы П-б. Это свидетельствует о том, что при средних концентрациях компонентов большая часть П-б кристаллизуется в  $\alpha$ -фазе.

Рентгенограммы смесей П-б — П-12 в области малых добавок П-б не позволяют отметить заметного модифицирования структуры полимера-матрицы. Это видно, в частности, из сопоставления рентгенограмм и дифрактограмм смеси, содержащей 90% П-12, с соответствующими данными для чистого П-12. Наличия максимумов кристаллической фазы П-б на рентгенограммах этой смеси не удается отметить ни в исходном, ни в ориентированном образце. Очевидно, это связано с маскирующим влиянием отражений П-12.

Для системы П-б — П-б, б также характерно образование  $\gamma$ -фазы П-б при малых добавках П-б, б (рис. 2,  $a$ , 3,  $z$ ,  $\delta$ ). Однако по сравнению с предыдущей системой этот эффект незначителен. Рентгенограммы предельно вытянутых образцов показывают, что и в данной системе наблюдается совместная ориентация материала компонентов при вытяжке. Из соответствующих рентгенограмм видно, что для ориентированного П-б в смесях характерны в основном экваториальные рефлексы  $\alpha$ -фазы. Интенсивность меридионального рефлекса 020 П-б по сравнению с картиной рассеяния чистым П-б увеличена (рис. 4,  $a$ ).

На рентгенограммах (рис. 2,  $b$ ) и дифрактограммах (рис. 3,  $z$ ,  $\delta$ ) смесей, содержащих 5—10% П-б, б, не наблюдается рефлексов  $\gamma$ -фазы. Интенсивность меридионального рефлекса 020 П-б, начиная с 5% П-б, б, уменьшается, а при 10%-ном содержании последнего интенсивность становится такой же, как в чистом компоненте (рис. 4,  $a$ ). Рассеяние для смеси этого состава очень близко к данным для чистого П-б. Относительное количество  $\gamma$ -фазы, рассчитанное по методу, изложенному в работе [18], падает до величины, наблюдаемой в чистом П-б (рис. 6). Как в исходном, так и в ориентированном образце этой смеси на рентгенограммах нельзя выделить присутствия кристаллической фазы П-б, б в виде ее характерного рефлекса (001).

Начиная с 40% П-б, б, на рентгенограммах можно наблюдать кристаллические рефлексы обоих компонентов. Однако интенсивность отражения 001 П-б, б для исходного и ориентированного образцов сравнительно невелика (рис. 2,  $c$ , 3,  $e$ , 4,  $a$ ). При 60% П-б, б интенсивность данного рефлекса несколько возрастает (рис. 2,  $z$ , 3,  $e$ , 4,  $b$ ), а при 80% — заметно увеличивается (рис. 4,  $b$ ).

Рентгенограммы смесей, содержащих 90% П-б, б и выше (рис. 2,  $\delta$ , 3,  $e$ , 4,  $b$ ), очень напоминают дифракционные картины чистого П-б, б. В этой области концентраций также наблюдается совместная ориентация компонентов.

Наиболее интересным эффектом в интервале концентраций П-б, б > 40% является непропорционально быстрое уменьшение интенсивности рефлекса 001 П-б, б с уменьшением содержания этого полимера. Кривая концентрационной зависимости интегральной интенсивности этого рефлекса, приведенная на рис. 5, показывает, что теоретическая зависимость, соответствующая равномерному уменьшению данной величины при изменении концентрации П-б, б (штриховая линия), отклоняется от экспериментально наблюдаемой кривой (сплошная линия). Как известно [21], интенсивность отражения 001 П-б, б резко убывает при переходе этого полимера из  $\beta$ -модификации в  $\alpha$ -фазу. Для  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз П-б, б характерно следующее распределение интенсивности рефлексов 001 и 002 (в относительных единицах):  $\alpha$ -фаза — 001—9; 002—45;  $\beta$ -фаза — 001—33; 002—28. Следовательно, при  $\beta$ -,  $\alpha$ -переходе интенсивность первого реф-

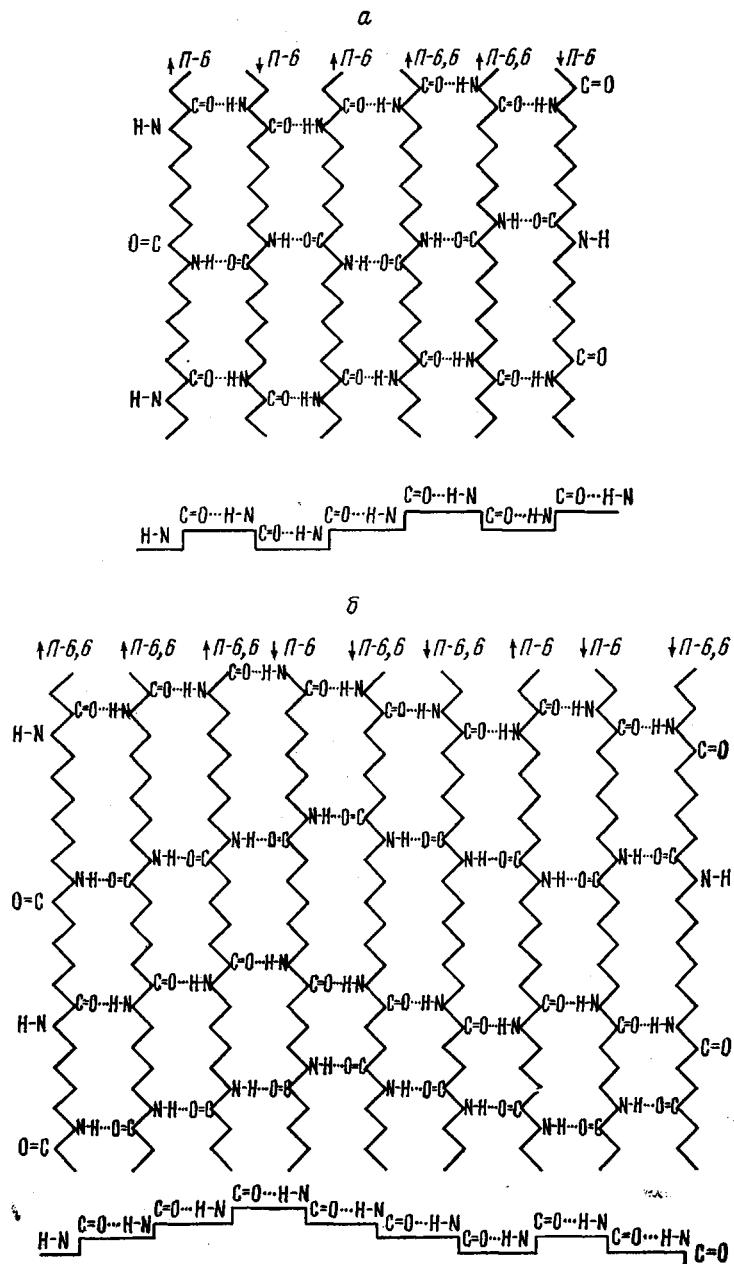


Рис. 7. *a* – Схема встраивания молекул П-6,6 в лист ассоциированных молекул П-6. Стрелками указаны направления молекул, внизу показана схема расположения уровней водородных связей в листе; *б* – схема встраивания молекул П-6 в последовательность ассоциированных молекул П-6,6. В нижней части рисунка показана схема расположения уровней водородных связей в листе

лекса уменьшается в 3,6 раза, а интенсивность второго — увеличивается в 1,6 раза.

На рис. 5 приведена концентрационная зависимость интегральной интенсивности второго меридионального максимума смеси П-6 — П-6,6, обусловленной при малых количествах П-6 в основном вкладом рефлекса 002 П-6,6. Из этого рисунка видно, что данная зависимость соответствует кривой, проходящей несколько выше теоретических значений для П-6,6.

Следует заметить, что теоретические значения не учитывают вкладов рефлекса 020 П-6, который, судя по интенсивности соответствующего максимума в чистом П-6, значителен. Учитывая этот факт, можно сказать, что между кривыми рис. 5 в области концентраций П-6,6 более 40% не наблюдается корреляции. Это не позволяет объяснить наблюдаемые концентрационные изменения интенсивности рефлекса 001 П-6,6 в рамках  $\beta$ - $\alpha$ -перехода. Одной из причин этого может быть образование совместных структур П-6 и П-6,6.

Поскольку последовательности химических единиц в П-6 и П-6,6 сходны, условием образования совместных структур в смесях этих полиамидов является, очевидно, возможность ассоциации всех групп N—H и C=O, способных образовывать водородные связи. Рассмотрим возможность встраивания молекулярной цепи П-6,6 в лист ассоциированных молекул П-6. На рис. 7, а показана схема подобных ассоциатов. В нижней части этого рисунка дана схема расположения уровней C=O...—N—H-групп в полученном таким образом листе. Из приведенного рисунка видно, что встраивание фрагмента молекулы П-6,6 в последовательность ассоциированных цепей П-6 создает сдвиг чередующихся по направлению молекул на  $1/14$  периода идентичности.

На рис. 7, б показано встраивание молекулы П-6 в последовательность ассоциированных цепей П-6,6. Как следует из этого рисунка, при встраивании одной молекулы П-6 изменяется направление сдвига цепей П-6,6, в то время как встраивание последовательности из двух молекул не изменяет направления сдвига цепей П-6,6, а только приостанавливает непрерывную последовательность этих сдвигов. Соответствующие схемы расположения уровней водородных связей показаны в нижней части рисунка 7, б.

Исходя из построенных моделей совместных ассоциатов П-6 и П-6,6, можно сделать вывод, что образование совместных структур в аморфной фазе системы П-6 — П-6,6 вполне допустимо. Однако для образования совместных кристаллических структур необходимо встраивание одного из компонентов в кристаллическую решетку другого. В связи с этим рассмотрим характер упаковки листов ассоциированных молекул при наличии в ассоциатах различных цепей. На рис. 8, а, б показаны схемы распределения уровней водородных связей при наложении таких листов в структурах типа  $\alpha$ -фазы П-6 и П-6,6, а на рис. 8, в приведена схема для наложения ассоциатов П-6 и П-6,6. Из этих рисунков видно, что при наложении листов ассоциированных молекул П-6 и П-6,6 идентичные атомы в общем случае не располагаются на одинаковых плоскостях (как это имеет место в кристаллических решетках чистых компонентов). На рис. 8, г приведена схема расположения уровней водородных связей при наложении двух смешанных листов. Как следует из этого рисунка, молекулы одного из компонентов в последовательности молекул другого могут играть роль дефектов кристаллической структуры. Естественно, что базисная плоскость кристаллической решетки при этом не искажается, и следовательно, воз-

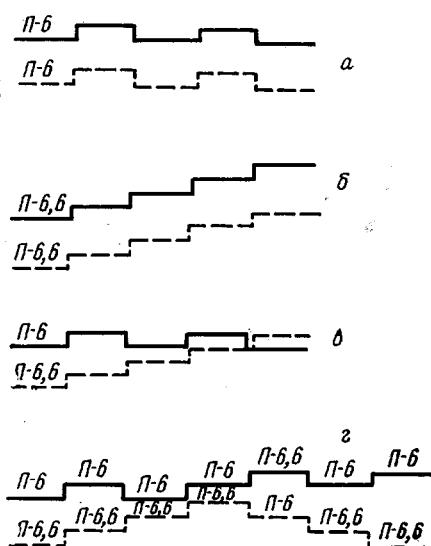


Рис. 8. Схемы расположения уровней водородных связей при наложении листов П-6 (а), П-6,6 (б), П-6 и П-6,6 (в) и смешанных листов (г). Штрихованной линией показаны уровни водородных связей в листовых ассоциатах, находящихся на заднем плане

можна неизменность положений экваториальных рефлексов. Однако последовательность атомных плоскостей в меридиональном направлении для такой мезоморфной структуры нарушается, что должно приводить к перераспределению интенсивностей соответствующих рефлексов. Таким образом, наличие совместных структур в смесях системы П-6 — П-6,6 может являться одной из причин изменения интенсивности отражений 001 П-6,6.

Из рис. 6 видно, что кристалличность смесей данной системы понижается при введении 3% П-6,6. В том же интервале концентраций наблюдается максимум  $\gamma$ -фазы П-6. Очевидно, эти две характеристики смесей взаимосвязаны. Другой особенностью концентрационной зависимости индекса кристалличности системы П-6 — П-6,6 является наличие широкого минимума кривой рис. 6 в области концентраций 40—90% П-6,6. Последнее можно интерпретировать в рамках концепции совместных структур увеличением дефектности смесей при образовании смешанных ассоциатов П-6 и П-6,6. Это коррелирует с наблюданной концентрационной зависимостью интегральной интенсивности рефлекса 001 П-6,6 (рис. 5).

Сопоставляя экспериментальные результаты, полученные для смесей полиамидов, можно отметить совершенно различный характер текстурных эффектов в поверхностном слое и в центральной части образцов системы П-6 — П-12. При малых концентрациях П-12 на соответствующих рентгенограммах видны отражения для раздельных кристаллических фаз компонентов, причем дифракционные кольца 020 и 040 П-12 стянуты в резкие меридиональные пятна. Это значит, что раздельная кристаллизация компонентов сопровождается их различной ориентацией: при изотропности кристаллического материала матрицы наблюдается высокая ориентация материала включений. Следовательно, небольшое количество включений П-12 в общем объеме матрицы П-6 воспринимает нагрузку, возникающую в результате действия сдвиговых напряжений в кристаллизующемся расплаве при заполнении литьевой формы. Для этого включения П-12 должны выполнять роль своеобразных прослоек в матрице П-6. Быстрая кристаллизация поверхностного слоя способствует фиксированию в кристаллической фазе ориентации материала, существующей в расплаве. В этом аспекте интересным представляется полная изотропность П-12 в материале центрального слоя. Отражает ли это отсутствие анизодиаметрических включений П-12 в центральной части образца? Очевидно, нет, поскольку, как показали специальные эксперименты, сильная деформация включений последнего характерна как для центрального, так и для наружного слоя смесей. Это свидетельствует в пользу существования и во внутренней части образца вытянутых областей П-12, для которых возможна высокая степень холодной вытяжки в матрице деформируемого П-6. Изотропность ориентаций кристаллитов П-12 в центральной части образца можно объяснить сравнительно медленным охлаждением в этом слое, в результате чего расплав еще до начала кристаллизации успевает потерять ориентацию.

Несмотря на доказанное отсутствие совместности компонентов системы П-6 — П-12 на уровне кристаллитов и существование отдельных областей дисперсной фазы, сильное инициирование  $\gamma$ -фазы П-6 при малых добавках П-12 позволяет отметить высокую степень взаимодействия компонентов в этой системе. К сожалению, вскрыть механизм этого взаимодействия довольно трудно. Можно, конечно, предположить простейшее: инициирование  $\gamma$ -фазы П-6 в большей степени (в системе П-6 — П-12) или в меньшей степени (в системе П-6 — П-6,6) связано с изменением реологических характеристик расплавов при смешении. Действительно, при получении волокон П-6 из расплава наблюдаются кристаллические структуры, дающие рентгенограммы, характерные для  $\gamma$ -фазы [12]. Однако два факта противоречат подобной интерпретации в данном случае. Во-первых, при получении волокон образуются ориентированные структуры, а в исследуемых смесях — изотропные. Во-вторых, волокна представляют собой

замороженный расплав с малой степенью упорядоченности, а в системе П-6 — П-12 в центральной части образца, содержащего 1% П-12, наблюдается кристаллическая структура типа  $\gamma$ -фазы, дающая довольно узкие кристаллические рефлексы. Это не позволяет полностью принять предложенную выше интерпретацию образования  $\gamma$ -фазы П-6 в исследуемых смесях.

Как было отмечено, для системы П-6 — П-12 характерны протяженные включения П-12 (в виде прослоек) в матрице П-6. При этом стабильные конформации П-12 близки к конформациям молекул П-6 в  $\gamma$ -фазе. Поскольку кристаллизация материала матрицы (П-6) происходит при наличии жидких прослоек П-12, последние могут способствовать инициированию  $\gamma$ -фазы П-6. Это может являться одной из причин кристаллизации П-6 в  $\gamma$ -фазе в смесях с малым содержанием П-12.

В отличие от этого в системе П-6 — П-6,6 кристаллизация П-6 происходит при наличии закристаллизовавшихся включений П-6,6, с материалом которых П-6 способен образовывать совместные структуры. Макромолекулы П-6 в кристаллах находятся в полностью выпрямленной конформации, близкой к  $\alpha$ -фазе П-6. В данном случае малые добавки П-6,6, очевидно, способствуют увеличению скорости кристаллизации П-6, как это наблюдается при введении малых добавок низкомолекулярных соединений в кристаллизующийся расплав этого полимера [23]. Последнее обусловливает образование большего количества мезоморфных структур, дающих рентгенограммы типа  $\gamma$ -фазы, чем при кристаллизации чистого расплава П-6.

Несмотря на меньшую вероятность образования совместных структур на межкомпонентных границах в системе П-6 — П-12, в этой системе, как и в смесях П-6 — П-6,6, при вытяжке происходит ориентация материала обоих компонентов во всей области концентраций. Данное явление, общее для двух изученных систем, свидетельствует об интенсивных адгезионных взаимодействиях в смесях полиамидов.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
5 IX 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Композиционные полимерные материалы, под ред. Ю. С. Липатова, «Наукова думка», 1975.
2. R. Casper, L. Morbitzer, Angew. Makromolek. Chemie, 58/59, 1, 1973.
3. Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A17, 2358, 1975.
4. Yu. Lipatov, Pure Appl. Chem., 43, 272, 1975.
5. Ю. С. Липатов, В. В. Шилов, Н. Н. Миненко, Ю. П. Гомза, Л. И. Безрук, Т. Коомото, Е. В. Лебедев, Т. И. Крат, В кн. Физико-химические свойства и структура полимеров, «Наукова думка», 1977, стр. 11.
6. В. В. Шилов, Л. И. Безрук, Т. Коомото, Т. Каваи, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A18, 2793, 1976.
7. В. В. Шилов, Ю. П. Гомза, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., B19, 209, 1977.
8. Б. А. Розенберг, В. И. Иржак, Н. С. Ениколопян, Межцепной обмен в полимерах, «Химия», 1975.
9. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Лу И-пань, Высокомолек. соед., 7, 1406, 1965.
10. J. L. Mathews, H. S. Peiser, R. B. Richards, Acta Crystallogr., 2, 85, 1949.
11. D. B. Holmes, C. W. Bunn, D. J. Smith, J. Polymer Sci., 17, 159, 1955.
12. L. G. Roldan, H. S. Kaufman, J. Polymer Sci., B1, 603, 1963.
13. D. C. Vogelsong, J. Polymer Sci., A1, 1055, 1963.
14. H. Arimoto, J. Polymer Sci., A2, 2283, 1964.
15. H. Arimoto, M. Ishibashi, M. Hirai, J. Polymer Sci., A3, 317, 1965.
16. E. M. Bradbury, L. Brown, A. Elliot, D. A. Parry, Polymer, 6, 465, 1965.
17. Y. Kinoshita, Makromolek. Chem., 33, 1, 1959.
18. M. Kyotani, S. Mitsubishi, J. Polymer Sci., 10, A-2, 1497, 1972.
19. J. P. Parker, P. H. Lindenmeyer, J. Appl. Polymer Sci., 21, 821, 1977.
20. K. Inoue, S. Hoshino, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 1077, 1973.
21. C. W. Bunn, E. V. Garner, Proc. Roy. Soc., A189, 39, 1947.
22. A. J. Owen, I. M. Ward, J. Macromolec. Sci., B7, 279, 1973.
23. M. Inoue, J. Polymer Sci., A1, 2013, 1963.

## **STRUCTURAL PECULIARITIES OF POLYAMIDES BLENDS FORMATION**

***[Shilov V. V., Gomza Yu. P., Lipatov Yu. S.]***

### **Summary**

It was shown by X-ray study of polyamide-6/polyamide-12 and polyamide-6/polyamide-6,6 blends obtained by injection moulding, that for both systems at low content of second component the initiation of  $\gamma$ -phase of polyamide-6 is observed. The system polyamide-6/polyamide-12 is characterized by the orientation of polyamide-6 in the surface layer of the sample. At low content of polyamide-12 this fact can be interpreted by incorporation of elongated polyamide-12 structures into isotropic matrix of polyamide-6. For the system polyamide-6/polyamide-6,6 the possibility of the formation of joint structures in amorphous phase was shown. The results obtained permit to indicate the intensive intercomponent interactions resulting in joint orientation of components at drawing.

---