

УДК 541.64:539.199

**ВЛИЯНИЕ  $\gamma^* \rightarrow \alpha$ -СТРУКТУРНОГО ПЕРЕХОДА,  
ПРОИСХОДЯЩЕГО В ПРИСУТСТВИИ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ,  
НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ  
ПРОЦЕССЫ В ПОЛИАМИДЕ-6**

Старцев О. В., Иорданский А. Л., Заиков Г. Е.

В интервале температур 77–520 К измерены динамический модуль сдвига и тангенс угла механических потерь ПА-6, кристаллиты которого находились в  $\gamma^*$ -,  $\alpha$ -кристаллических модификациях или составляли их смесь. Структурный  $\gamma^* \rightarrow \alpha$ -переход, происходящий в кристаллитах ПА-6 под действием водного раствора азотной кислоты, сопровождается повышением упорядоченности участков макромолекул в некристаллических областях, смещению границы расстекловывания в высокотемпературную область и повышению коэффициента диффузии.

Известно [1, 2], что кристаллическая структура ПА-6 может существовать в нескольких модификациях. В настоящее время подробно исследованы и охарактеризованы три формы кристаллитов этого полимера ( $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\gamma^*$ ). Наиболее термодинамически устойчивая кристаллическая  $\alpha$ -форма ПА-6 имеет моноклинную ячейку с плоской растянутой конформацией цепи. Водородные связи (Н-связи) образованы лежащими в плоскости  $\alpha\beta$  антипараллельными цепями так, что возникают «сетчатые слои». Кристаллиты в  $\gamma$ -форме (наиболее вероятна моноклинная элементарная ячейка) состоят из слоев параллельных цепей, внутри которых лежат Н-связи [1, 2];  $\alpha$ -форма ПА-6 образуется при медленном равновесном охлаждении из расплава.  $\gamma$ -форма может быть получена из  $\alpha$ -формы различными способами, например через иодный комплекс [1].

Кроме того, в условиях, неблагоприятных для равновесной кристаллизации, например при резком охлаждении расплава, ПА-6 образует псевдогексагональную неустойчивую  $\gamma^*$ -форму, являющуюся разновидностью мезофазной структуры [1, 2]. Особенностью полиморфизма ПА-6 является возможность сосуществования в блоке полимера сразу нескольких кристаллических форм: кристаллиты в  $\gamma$ -модификации могут быть доведены до плавления без переходов в  $\alpha$ -форму,  $\gamma^*$ -форма сохраняется до  $\sim 423$  К, после чего переходит в  $\alpha$ -форму [1].

Даже из простого сопоставления плотности кристаллитов в  $\alpha$ -,  $\gamma$ - и  $\gamma^*$ -формах (1,23; 1,20 и 1,10–1,12 г/см<sup>3</sup> соответственно) и энталпии плавления (241, 239 и 58±5 Дж/г) ясно, что игнорирование полиморфизма ПА-6 при исследовании его свойств может приводить к неправильной трактовке результатов. В полной мере это относится и к процессам переноса воды и других низкомолекулярных веществ в полимере.

Ранее было установлено [3], что в присутствии минеральных кислот в ПА-6 происходит  $\gamma^* \rightarrow \alpha$ -структурный переход, влияющий на параметры переноса ряда кислот. Учитывая, что в частично кристаллических полимерах диффузия осуществляется в некристаллической матрице, можно было предположить влияние  $\gamma^* \rightarrow \alpha$ -перехода на структуру и молекулярную подвижность некристаллических областей ПА-6.

С этой целью в настоящей работе динамическим механическим методом исследовали релаксационные переходы и молекулярную подвижность ПА-6, кристаллиты которого находились преимущественно в  $\alpha$ ,  $\gamma^*$ -формах или составляли смесь этих форм. Интересно установить взаимосвязь сорб-

ции и диффузии  $H_2O$  и кислот с особенностями молекулярного движения некристаллических участков полимера.

Пленки ПА-6 толщиной 200 мкм с кристаллической  $\gamma^*$ -модификацией получали резким охлаждением полимера из расплава (при 523–533 К). Кристаллическую структуру идентифицировали известным способом на дифрактометре типа ДРОН-2 аналогично тому, как это делалось в работах [4, 5]. Обработкой пленки в растворе  $HNO_3$  (1 н.) в течение 6 ч с последующей отмыкой в воде в течение 30 ч при 293 К кристаллиты ПА-6 переводили в  $\alpha$ -форму. Уменьшая время воздействия и концентрацию кислоты, получали образцы с различным сочетанием  $\alpha$ - и  $\gamma^*$ -форм. Степень кристалличности  $\chi$ , контролируемая рентгеновским методом [4], для всех образцов оставалась неизменной и составляла 55%.

Коэффициенты диффузии  $D$  азотной кислоты определяли методом измерения проницаемости потенциометрически в двухкамерной ячейке [3]. Для получения информации о молекулярном движении и релаксационных переходах с помощью обратного крутильного маятника по методике [6] измеряли динамический модуль сдвига  $G'$ , тангенс угла механических потерь  $\tan \delta$  и рассчитывали скорость звука  $c_s$  в интервале температур 77–520 К. Погрешность в определении динамических механических характеристик не превышала 3–4%, температуры переходов, определенные по изломам на графиках  $c_s(T)$  аналогично тому, как это было сделано в работе [7], для параллельных образцов воспроизводились с точностью до  $\pm 2$  К. Образцы перед динамическими измерениями кондиционировали при 293 К и влажности  $65\pm 5\%$  в течение не менее 1 месяца.

Температурные зависимости  $\tan \delta$  в ПА-6 (рис. 1) обнаруживают три области релаксации (выраженные пиками механических потерь), хорошо известные по литературным данным [8, 9]. Для полимера с  $\gamma^*$ -формой кристаллитов температуры пиков  $\tan \delta$  на частоте  $\sim 1$  Гц составляют 123, 203 и 330 К. Общеизвестен молекулярный механизм релаксационных процессов, соответствующих этим максимумам, заключающийся в мелкомасштабном движении алифатических участков полимерных цепей, состоящих из групп  $CH_2$  (123 К), в подвижности кинетических элементов макромолекул, содержащих амидные группы (203 К), в микроброуновском сегментальном движении при расстекловывании некристаллических участков ПА-6 (330 К).

Кристаллический  $\gamma^* \rightarrow \alpha$ -переход (при одинаковых значениях  $\chi$  и остаточной влаги) не оказал заметного влияния на интенсивность и температурное положение низкотемпературных релаксационных максимумов, но обнаружил тенденцию к разделению пика стеклования на два (смесь  $\gamma^*$ - и  $\alpha$ -форм) или три ( $\alpha$ -форма) близко расположенных максимума. Ранее в отдельных работах, например в работе [9], также выявлялась мультиплетность пика стеклования, однако причины существования таких пиков не связывались с изменением типа кристаллической структуры.

На рис. 2 изображены высокотемпературные зависимости скорости звука исследованных модификаций ПА-6, которые несут дополнительную информацию о характере перехода некристаллических участков ПА-6 из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Изменение типа кристаллической формы не влияет на температуру начала этого релаксационного процесса ( $273\pm 1$  К), но вследствие  $\gamma^* \rightarrow \alpha$ -перехода повышается температура завершения процесса расстекловывания с 325 до 363 К. Кроме того, в образцах с сочетанием  $\gamma^*$ - и  $\alpha$ -форм кристаллитов в переходной зоне (при 299 К) отчетливо выявляется дополнительный релаксационный переход, а в образцах с  $\alpha$ -формой прослеживается еще один переход при 330 К (рис. 2). Таким образом, температурные зависимости скорости звука также свидетельствуют об увеличении структурной микрогетерогенности некристаллических областей ПА-6 при  $\gamma^* \rightarrow \alpha$ -переходе.

Прежде чем проанализировать природу мультиплетности процесса стеклования, рассмотрим, какое влияние оказал  $\gamma^* \rightarrow \alpha$ -переход на вязкоупругие свойства полимера в области плавления кристаллитов. По данным работы [1],  $\gamma^*$ -форма легко переходит при отжиге выше 423 К в  $\alpha$ -форму. Не исключено, что температурный переход при 406 К на кривой 1 (рис. 2), отсутствующий на кривых 2 и 3, показывает начало данного полиморфного перехода за время проведения динамических измерений (скорость нагревания  $\sim 1$  град/мин). Температура начала плавления кристаллитов, находившихся перед нагреванием в  $\gamma^*$ -форме, составляет 479 К. В результате изменения типа кристаллической решетки при  $\gamma^* \rightarrow \alpha$ -переходе под-

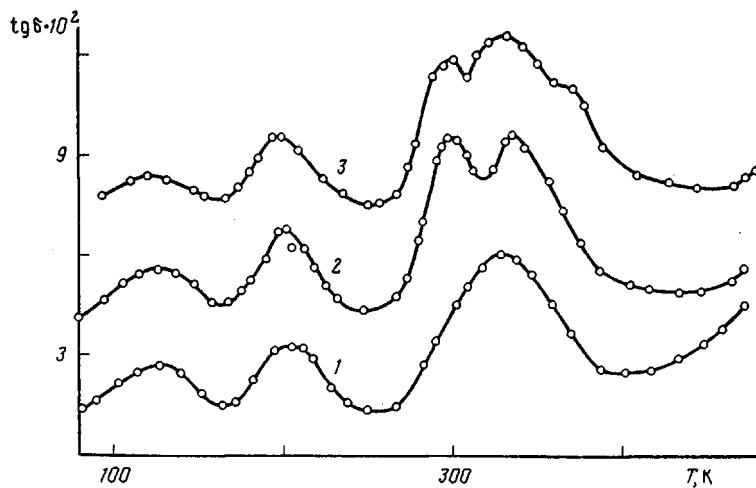


Рис. 1. Температурные зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  ПА-6 со структурой кристаллов в различных формах. Кривые 2 и 3 смещены по оси ординат соответственно на 0,03 и 0,06 ед. Здесь и на рис. 2 и 3: 1 —  $\gamma^*$ , 2 —  $\gamma^* + \alpha$ , 3 —  $\alpha$ -формы

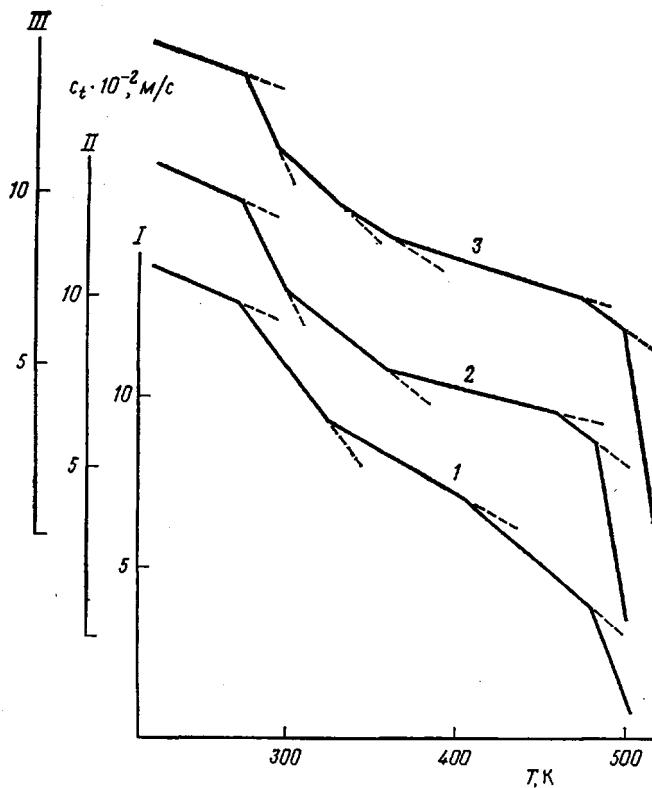


Рис. 2. Температурные зависимости  $c_t$  ПА-6

действием азотной кислоты эта температура увеличилась до 483 К (образец со смесью  $\gamma^*$ - и  $\alpha$ -форм) и достигла 500 К для кристаллитов в  $\alpha$ -форме. Как видно из рис. 2, при  $\gamma^* \rightarrow \alpha$ -переходе сохраняется множественный характер процесса плавления, подробно рассмотренный в работе [2], который проявляется в виде дополнительного перехода при 458 и 468 К на рис. 2 (кривые 2 и 3).

Рис. 3 иллюстрирует ожидаемый эффект увеличения модуля упругости в интервале температур, предшествующем плавлению, в образцах с  $\alpha$ -формой кристаллитов из-за возрастания упорядоченности и эффективности межмолекулярного взаимодействия в  $\alpha$ -структуре. В целом резуль-

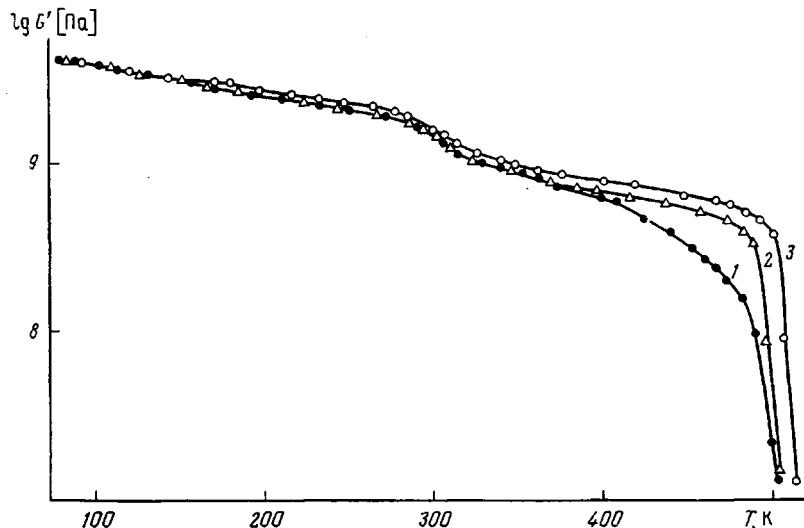


Рис. 3

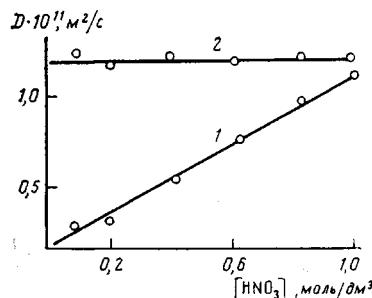


Рис. 4

Рис. 3. Температурные зависимости  $G'$  ПА-6

Рис. 4. Зависимость интегральных коэффициентов диффузии азотной кислоты в ПА-6 в  $\gamma$ - (1) и  $\alpha$ -криSTALLИЧеской модификации (2) от концентрации кислоты в полимере

таты измерения динамических механических характеристик подтверждают известные закономерности плавления кристаллитов ПА-6 [1, 2, 10].

Основываясь на полученных результатах и литературных данных, мультиплетный релаксационный процесс, соответствующий расстекловыванию некристаллической матрицы, можно интерпретировать следующим образом. Резкое охлаждение расплава ПА-6, вследствие которого формируется  $\gamma$ -структура кристаллитов, образует также неравновесную структуру некристаллических областей. Достижению более равновесного структурного уровня препятствуют Н-связи. При обработке ПА-6 водным раствором  $\text{HNO}_3$  молекулы диффузанта экранируют Н-связи между соседними цепями или по крайней мере существенно ослабляют их [3, 10–15]. Вследствие этого становится возможным повышение упорядоченности участков макроцепей в аморфных областях и расширение перехода расстекловывания в высокотемпературную область. Раствор является в данном случае типичным структурным пластификатором, действие которого в ПА изучено достаточно подробно [3, 10–15].

Достижение более равновесного структурного состояния сопровождается увеличением микрогетерогенности: сегменты, участвующие в микроброуновском движении, при расстекловывании образуют несколько статистических ансамблей (два или более), которые могут быть отнесены к различным уровням структурной организации [8, 9], что и является причиной наблюдаемой на рис. 1 и 2 мультиплетности.

Эти представления подтверждаются результатами диффузионных экспериментов. На рис. 4 представлены концентрационные зависимости коэффициентов диффузии водного раствора  $\text{HNO}_3$  в ПА-6. Как видно, для образцов преимущественно с  $\gamma$ -структурой кристаллитов, у которых некристаллические участки находились первоначально в неравновесном

разупорядоченном состоянии, значения коэффициентов диффузии  $D$  возрастают. Для образцов, характеризующихся  $\alpha$ -структурой кристаллических участков, диффузия электролита в межкристаллитных областях проекает с постоянным значением  $D$ , превосходящим значения  $D$  для  $\gamma$ -кристаллической модификации ПА-6.

Ранее для этой же системы нами было показано, что концентрационная зависимость эффективного коэффициента диффузии обусловлена разрывом водородных связей, образованных амидными группами [16]. Для некристаллических областей, граничащих с  $\gamma$ -структурой полиамида, характерна высокая концентрация Н-связей. Поэтому азотная кислота по мере продвижения в полимерной матрице разрушает систему Н-связей амидных групп, что находит выражение в концентрационной зависимости диффузионных параметров. Действие азотной кислоты способствует  $\gamma \rightarrow \alpha$ -кристаллическому переходу, по завершению которого все доступные Н-связи амидных групп разорваны, а сами амидные группы экранированы молекулами воды и электролита. Отсутствие реакции разрыва Н-связей в системе проявляется в постоянстве коэффициента диффузии. Проявление мультиплетного характера  $\alpha$ -релаксации, отражающего структурный полиморфизм, и многообразие уровней структурной организации, по-видимому, облегчает диффузионный перенос низкомолекулярных компонентов, что находит свое выражение в возрастании абсолютных значений коэффициентов диффузии.

Таким образом, рассмотренные результаты приводят к выводу, что структурный  $\gamma \rightarrow \alpha$ -переход, происходящий в кристаллитах ПА-6 под действием водных растворов минеральных кислот, сопровождается повышением упорядоченности участков макромолекул в некристаллических областях, смещению границы расстекловывания в высокотемпературную область и повышению коэффициента диффузии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гойхман А. Ш., Соломко В. П. // Химия и технология высокомолек. соед. 1983. Т. 18. С. 92.
2. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 3. М., 1984. С. 259.
3. Заиков Г. Е., Иорданский А. Л., Маркин В. С. Диффузия электролитов в полимерах. М., 1984. 240 с.
4. Калинин В. А., Корчинский Н. А., Фролов С. В. Структура поликаапроламида и его сорбционные свойства. Ростов н/Д, 1985. 19 с. Деп. в ОНИИТЭХим 2.01.86, № 5-х.
5. Weigel P. Faserforsch. und Textiltechn. 1978. В. 29. № 7. S. 467.
6. Старцев О. В., Вапирос Ю. М., Кирицев П. Н. // Внутреннее трение и тонкое строение металлов и неорганических материалов. М., 1985. С. 193.
7. Старцев О. В. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 11. С. 2267.
8. Перепечко И. И., Яковенко С. С. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 1166.
9. Бартенев Г. М., Кобляков А. И., Бартенева А. Г. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2076.
10. Rele V. B., Papir Y. S. // Polymer Preprints. 1976. V. 17. № 2. Р. 100.
11. Малкин А. Я., Дукор А. А., Участкин В. И., Яковлев Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1980. № 4. С. 910.
12. Лебедева В. Н., Андрианова Г. П., Чалых А. Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1980. Т. 23. № 10. С. 1286.
13. Перепечко И. И., Яковенко С. С. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255. № 4. С. 914.
14. Deoripa B. L., Sengupta A. K., Varma A. // Polymer Commun. 1983. V. 24. № 9. Р. 287.
15. Hinrichsen G. // Colloid and Polymer Sci. 1978. V. 256. № 1. Р. 9.
16. Полищук А. Я., Косенко Р. Ю., Иорданский А. Л., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 1023.

Поступила в редакцию  
2.III.1987