

Н. В. МИХАЙЛОВ и В. О. КЛЕСМАН

## О ДВУХ СТРУКТУРНЫХ МОДИФИКАЦИЯХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ \*

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 28 IV 1953)

На основании многочисленных структурно-механических данных синтетические полиамиды относятся к группе кристаллизующихся полимеров (1). Кристаллизация этих полимеров происходит в момент затвердевания расплава или при осаждении их из раствора. При кристаллизации полимеров, вследствие длинной нитеобразной формы молекул, возникают кинетические затруднения, которые обуславливают создание кристаллов малых по размеру и более дефектных, чем кристаллы низкомолекулярных веществ. Поэтому полимеры не могут образовать кристаллов макроскопических размеров, а реально существующие в них структуры неоднородны в микрообластях.

Подобная неоднородность иногда формально рассматривается как признак смешанной структуры (2), состоящей из двух фаз — кристаллической и аморфной. Более глубокий анализ кинетических затруднений при кристаллизации полимеров позволяет предполагать принципиальную возможность существования полиамидов в переохлажденных состояниях в виде твердого полимерного стекла.

В настоящей работе ставилась задача — исследовать роль молекулярно-кинетических затруднений в структурообразовании синтетических полиамидов для получения кристаллических и аморфных структур этих веществ в твердом состоянии и изучения условий их взаимных переходов.

При получении кристаллического препарата полиамида был использован процесс свободного испарения растворителя из раствора поликапролактама в муравьиной кислоте, а также медленного охлаждения расплава полимера. В этих условиях были получены непрозрачные препараты полиамида бело-матового цвета. Переохлажденные препараты были получены при резком охлаждении расплава полимера различными охлаждающими смесями (лед + хлористый натрий, ацетон + твердая углекислота). При этом получались прозрачные и полупрозрачные пленки полиамида. В обоих случаях характер образовавшейся структуры полиамидов был связан только с кинетикой процесса отвердевания расплава или осаждения полиамида из раствора.

Применение структурного и термографического методов исследования позволило отметить существенные различия в свойствах этих препаратов.

На рис. 1 (на вклейке к стр. 31) представлены рентгенограммы образцов синтетического полиамида, полученных разными способами. Рентгенограмма 1а характерна для поликристаллической структуры полиамида и имеет четыре интерференции в виде узких и отчетливо видимых колец

\* В экспериментальных работах принимал участие П. М. Ларионов; в методической части по термографии мы пользовались советами Г. Б. Равича и Г. Г. Цуринова, а также В. А. Вольновой, за что приносим им искреннюю благодарность.

различной интенсивности, которым отвечают межплоскостные расстояния:  $a_1 = 4,95 \text{ \AA}$ ,  $d_2 = 4,57 \text{ \AA}$ ,  $d_3 = 4,21 \text{ \AA}$ ,  $d_4 = 3,78 \text{ \AA}$  и несколько других, слабо видимых, в области малых периодов идентичности.

Для препарата полиамида (рис. 1б) наблюдаются лишь широкие диффузные кольца с нехарактерным для кристаллической структуры исследованного препарата полиамида межплоскостным расстоянием  $d = 8,29 \text{ \AA}$ .

На основании этих данных структуру переохлажденного препарата синтетического полиамида можно считать аморфно-стеклообразной.

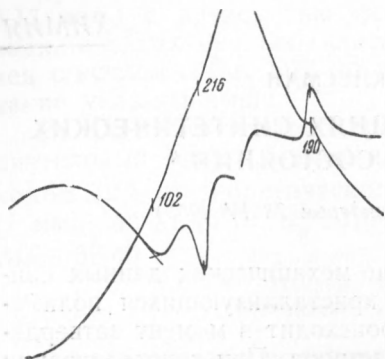


Рис. 2. Термограмма кристаллического полиамида в воздушно-сухом состоянии

Наиболее убедительным подтверждением роли кинетического фактора в механизме кристаллизации полиамидов являются прямые данные термографического анализа процессов нагревания и охлаждения различных образцов этого полимера. Соответствующие кривые были получены по методу дифференциального термического анализа на пирометре Н. С. Курнакова с автоматической записью (4).

На рис. 2 представлены термограммы воздушно-сухого полиамидного волокна. На них отчетливо видно, что температура кристаллизации полиамида более чем на  $25^\circ$  ниже температуры «плавления» или, точнее говоря, температуры перехода в вязко-текучее состояние. Эти данные показывают также, что как плавление, так и кристаллизация полиамида происходят не в точке, а в значительном температурном интервале, достигающем в условиях опыта  $8-12^\circ$ .

Оба эти факта и прямое количественное их изучение термографическим методом для случая синтетических полиамидов типа поликапролактама являются прямым доказательством представления о кинетическом характере процессов плавления и кристаллизации этих полимеров, высказанного ранее А. П. Александровым (2).

На рис. 3 а и б представлены кривые нагревания этих двух образцов полиамида, из которых следует, что образец полиамида, полученный медленным охлаждением и освобожденный от воды, имеет всего лишь один эндотермический эффект «плавления» в области температур  $206-216^\circ$  (рис. 3а), тогда как образец полиамида, полученный быстрым охлаждением в тонком слое и освобожденный от воды, имеет два эндотермических эффекта в области температур  $120-158^\circ$  и  $216-222^\circ$  (рис. 3 б).

Поскольку температурная область первого эффекта не может быть отнесена за счет удаления воды, следует считать, что данный эндотермический эффект относится к растекловыванию полиамида в этом интервале температур, а структура образца полиамида должна отвечать, соответственно, аморфному, стеклообразному состоянию.

Незначительный тепловой эффект стеклования полиамида может быть объяснен сравнительно малым числом, повидимому, весьма слабых меж-

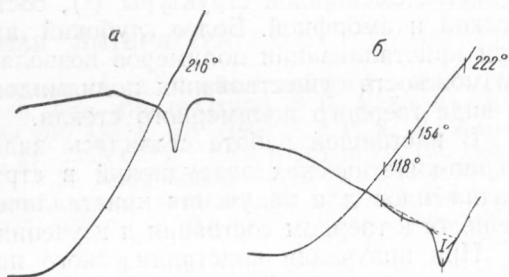


Рис. 3. Кривые нагревания и охлаждения полиамида: а — образец, полученный при медленном охлаждении расплава полимера, освобожденного от влаги; б — образец, полученный при резком охлаждении расплава полимера, освобожденного от влаги

молекулярных связей полиамида в аморфном состоянии. Происхождение второго эндотермического эффекта может быть объяснено переходом полиамида из высокоэластического в вязко-текучее состояние, который, очевидно, должен соответствовать разнице в энергии межмолекулярной связи полиамида в этих состояниях.

В табл. 1 представлены результаты нагревания препаратов полиамида при различных скоростях.

Таблица 1

Препарат полиамида	Скорость нагревания в °/мин	
	3—5	20—25
	Температурная область перехода в °	
Кристаллический	206—216 (область плавления)	218—233
Переохлажденный стеклообразный	120—150 (область стеклования)	—
	216—222 (область „плавления“ или перехода в вязко-текучее состояние)	216—223

Из этих данных следует, что для кристаллического препарата полиамида увеличение скорости нагревания сдвигает температурный интервал «плавления» в сторону более высоких температур, тогда как для переохлажденного стеклообразного препарата, повидимому, это явление не имеет места, так как наблюдаемое различие температур не выходит за пределы ошибки опыта. Можно предположить, что в случае переохлажденного образца полиамида мы имеем дело с более однородной структурой, поэтому кинетические затруднения при переходе из одного состояния в другое, в случае разных скоростей нагревания в пределах одной фазы заметно не проявляются.

Для более полной характеристики модификаций полиамида была предпринята попытка определения теплоты его кристаллизации, которое прямыми методами, вследствие несовпадения температуры кристаллизации с температурой перехода в вязко-текучее состояние, встречает серьезные затруднения; поэтому теплота кристаллизации была рассчитана нами из разницы в тепловых эффектах при нагревании кристаллического и переохлажденного препаратов полиамида, измеряемых площадью дифференциальной записи термограммы по методике, предложенной Л. Г. Бергом и В. Л. Аносовым (5). Теплота «плавления» кристаллической модификации полиамида оказалась равной 12,4 кал/г, или 1,4 ккал/моль, а теплота «плавления» аморфной модификации равна 9,4 кал/г или 1,06 ккал/моль. Разница, как видим, очень мала (0,34 ккал/моль). Поэтому, а также вследствие размытости процесса «плавления» кристаллов в широком интервале температур эндотермический эффект собственно плавления кристаллов полиамида не отделяется на кривой его нагревания от общего теплового эффекта перехода в вязко-текучее состояние. Ошибка опыта может быть оценена в  $\pm 5\%$ ; полученная разница в теплотах для кристаллической и аморфной модификации выходит за эти пределы.

Несмотря на приближенное значение найденных величин, все же можно отметить, что, по сравнению с истинно кристаллическими веществами, полиамид имеет очень небольшое значение молярной теплоты «плавления» и кристаллизации.

Таким образом, на основании совокупности результатов рентгенографического и термографического исследования нами показано, что синтетические полиамиды в зависимости от физических условий структурообразования могут быть получены в двух структурных модификациях — кристаллической и стеклообразной (аморфной). Ввиду того что в условиях опыта химический состав полиамида не менялся, как и следовало ожидать, эти структурные модификации при определенных температурных условиях взаимно обратимы, что нами неоднократно наблюдалось и контролировалось при помощи указанных методов. Состоянию истинного равновесия отвечает кристаллическая структура, тогда как аморфное состояние термодинамически неравновесно, но практически устойчиво в течение неопределенного времени.

Показанная нами кинетическая природа образования стеклообразной структуры полиамида свидетельствует о несовершенстве и неустойчивости реально наблюдаемой кристаллической структуры, что особо проявляется в явлении физического старения. Мы считаем, что такого рода полимеры должны считаться однофазными, но структурно неоднородными в микрообластях с неоднородностями, лежащими в пределах размеров линейной молекулы.

Поскольку обнаруженные нами явления находятся в соответствии с закономерностями, имеющими общий характер для всех высокомолекулярных соединений, следует предположить, что существование подобных структурных модификаций должно иметь место для всех кристаллизующихся полимеров.

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
искусственного волокна

Поступило  
5 III 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Беккер, Химия больших молекул, сборн. 1 и 2, М., 1940. <sup>2</sup> А. П. Александров, Докл. на 1-й и 2-й конфер. по высокомолекулярным соединениям, М., 1945. <sup>3</sup> E. Kordes, E. Günther, L. Büchs, W. Göltner, Koll. Zt., 119, N. 1, 23 (1950). <sup>4</sup> А. И. Берг, Г. Г. Суринов, Пирометр Н. С. Курнакова, 1942. <sup>5</sup> В. Л. Аносов, Л. Г. Берг, ЖОХ, в. 1—2 (1942).