

**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ГУТТАПЕРЧИ В ОБЛАСТИ
ТЕМПЕРАТУР ПЛАВЛЕНИЯ**

В. И. Селихова, Г. С. Маркова, В. А. Каргин

Изучение структуры гуттаперчи в широком интервале температур от комнатной до превышающей температуру плавления кристаллов осложняется существованием нескольких кристаллографических модификаций. Термическая предыстория образца — прогревание, закалка, а также деформация — оказывает существенное влияние на строение кристаллов. Известны три кристаллографические модификации гуттаперчи: α -, β - и γ -формы.

В работах ряда авторов приведены размеры элементарной ячейки β -формы [1, 2]. Позднее было произведено уточнение параметров ячейки. Согласно Фишеру [3] ячейка β -гуттаперчи ромбическая. Ее параметры: $a = 7,84 \text{ \AA}$, $b = 11,87 \text{ \AA}$, $c = 4,75 \text{ \AA}$. На основании электронографического изучения растянутых пленок гуттаперчи [4] показано, что при растяжении наблюдается некоторое изменение периодов кристаллической решетки и для β -формы: $a = 7,77 \text{ \AA}$, $b = 11,83 \text{ \AA}$, $c = 4,75 \text{ \AA}$. Структура α -гуттаперчи столь детально не исследовалась. Возможный вариант элементарной ячейки ее кристаллов [5] соответствует: $a = 6,53 \text{ \AA}$, $b = 7,68 \text{ \AA}$, $c = 9,60 \text{ \AA}$. Сведения относительно третьей формы гуттаперчи, возможность существования которой была предсказана Банном [2], появились значительно позднее [3, 6]. Наиболее вероятные размеры элементарной ячейки кристаллов γ -формы [6]: $a = 5,9 \text{ \AA}$, $b = 7,9 \text{ \AA}$, $c = 9,2 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 94^\circ$.

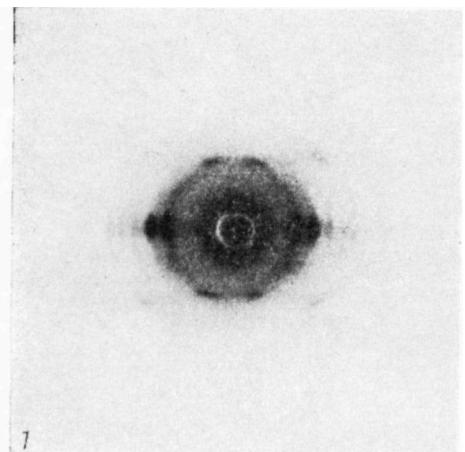
В этих же работах приводятся некоторые данные относительно условий получения различных форм гуттаперчи и их температур плавления. Показано, что β -форма гуттаперчи является метастабильной при комнатной температуре и получается обычно при быстром охлаждении расплава. Для образования α - и γ -модификаций следует охлаждать расплав медленно. Отмечено также, что при комнатной температуре нерастянутые образцы гуттаперчи могут содержать β - и γ -формы, растянутые содержат преимущественно β -форму и следы α -формы; последняя модификация имеется только в напряженных образцах.

Однако подробного исследования последовательного превращения одной модификации в другую не проводилось. Нет также достаточно полных сведений относительно температурных областей существования модификаций гуттаперчи.

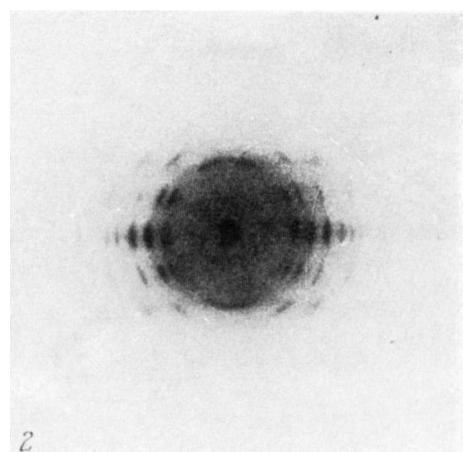
Мы провели изучение процесса плавления ориентированных пленок гуттаперчи с целью установления температурных областей существования и различий в ориентации α -, β - и γ -форм гуттаперчи.

Экспериментальная часть

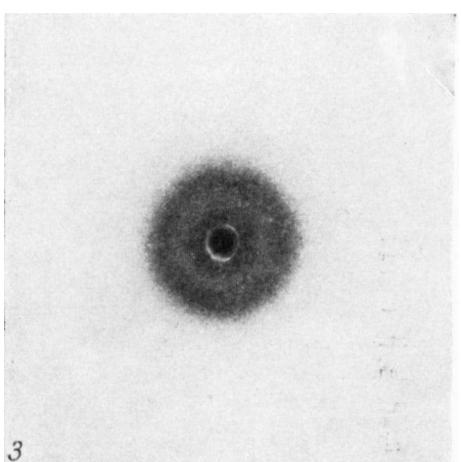
Исследовалась гуттаперча из бересклета с молекулярным весом порядка 30 000. Очистка производилась растворением в четыреххлористом углероде с последующим высаживанием смесью ацетона и метилового



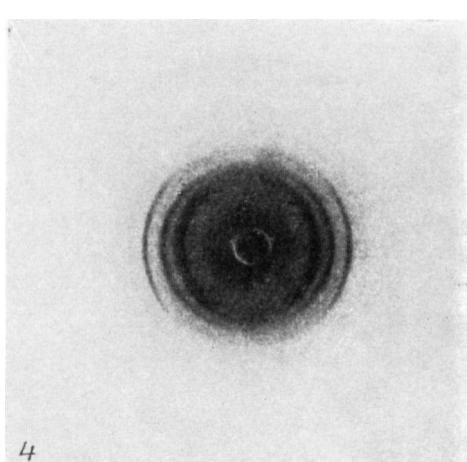
1



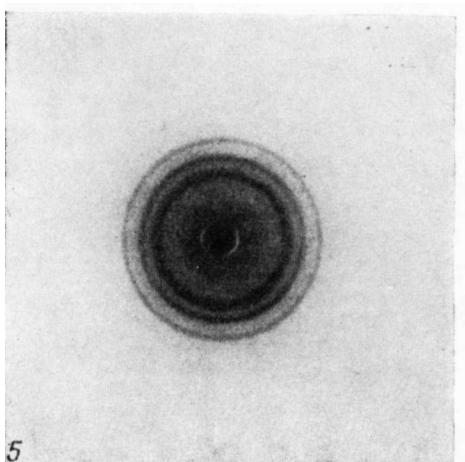
2



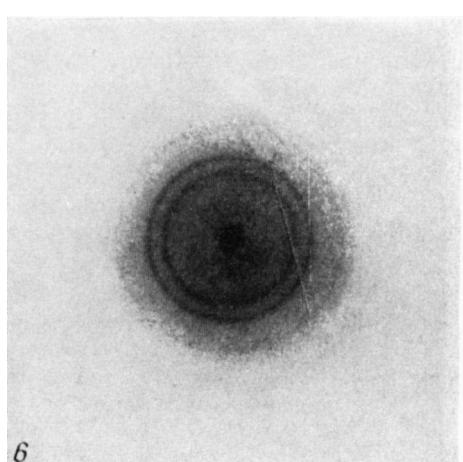
3



4



5



6

Рис. 1. Рентгенограмма растянутой на 400% пленки гуттаперчи (β -форма)

Рис. 2. Рентгенограмма α -формы гуттаперчи

Рис. 3. Рентгенограмма растянутой пленки гуттаперчи при 64°

Рис. 4. Рентгенограмма γ -формы гуттаперчи

Рис. 5. Рентгенограмма охлажденного расплава гуттаперчи (медленное охлаждение
после 76°)

Рис. 6. Рентгенограмма охлажденного расплава гуттаперчи (быстрое охлаждение
после 76°)

спирта. Пленки готовили из растворов в четыреххлористом углероде при комнатной температуре. Растворение на 400% проводили также при комнатной температуре. Для рентгеноструктурного изучения растянутую пленку, не вынимая ее из зажимов динамометра, переносили в держатель образца высокотемпературной рентгеновской камеры. Конструкция камеры описана нами ранее [7]. Для каждого жестко закрепленного образца снимали серию рентгенограмм при различных температурах от комнатной до 80°. Во всех случаях рентгенограммы были получены при перпендикулярном падении пучка к плоскости пленки. Работа выполнена на универсальной рентгеновской установке для структурного анализа УРС-70. Съемку производили на медном излучении, фильтрованном никелем, при режиме работы рентгеновской трубы 37 кВ и 20 мА.

Кроме того, мы исследовали плавление облученных ориентированных пленок гуттаперчи. Облучение проводилось в вакууме γ -лучами Co^{60} . Интегральные дозы облучения изменялись в пределах $75 \cdot 10^6$ рентген.

Результаты и их обсуждение

Исходные пленки гуттаперчи, полученные из растворов в четыреххлористом углероде, содержат смесь γ - и β -форм. Три очень интенсивных колеца с $d = 4,95, 3,95$ и $3,34 \text{ \AA}$ свидетельствуют о преобладающем содержании γ -модификации. Присутствие β -формы обнаруживается по наиболее сильным интерференциям с $d = 4,75$ и $3,93 \text{ \AA}$. Растянутые при комнатной температуре пленки гуттаперчи содержат в основном β -форму (рис. 1). Растворение на 400% дает богатую дифракционную картину с осью текстуры, параллельной направлению растяжения. Интерференции на рентгенограмме сильно различаются по резкости. Наиболее резкими являются интерференции нулевой слоевой линии. Наличие малоинтенсивных рефлексов с $d = 3,34$ и $\sim 8 \text{ \AA}$ указывает, очевидно, на небольшую примесь γ -модификации. Рефлексы γ -формы представляют собой тонкие дужки значительных угловых размеров, т. е. γ -модификация хуже ориентирована по сравнению с β -формой. Из диффузных колец на рентгенограмме удается промерить только первые, наиболее интенсивные. Его максимум лежит в области $d = 4,5 \text{ \AA}$.

Нагрев образца с закрепленными концами выше 50° ведет к возникновению α -модификации. Переход в α -модификацию заканчивается при температурах порядка 60—62°. Рентгенограмма α -формы гуттаперчи (рис. 2) дает очень богатую дифракционную картину с резкими пятнами. Угловой размер пятен примерно тот же, что и β -формы.

При 64° происходит плавление α -формы. Рентгенограмма в этом случае представляет собой типичную картину расплава полимера (рис. 3). Видны два диффузных гало. Наиболее интенсивное из них имеет максимум в области $d = 5 \text{ \AA}$. Кроме диффузных гало на рентгенограммах расплава заметно еще резкое кольцо средней интенсивности с $d = 2,99 \text{ \AA}$. Поскольку кольцо это имеется на рентгенограммах гуттаперчи вплоть до 77—78°, можно предположить, что оно принадлежит еще нерасплавившейся γ -форме. Отчетливые рентгенограммы γ -модификации получаются после того, как образец, предварительно прогретый в области 65—75°, подвергнут медленному охлаждению (рис. 4). Все интерференции в этом случае очень резкие. Интерференции экваториальные с $d = 7,90, 4,95, 3,93, 3,34 \text{ \AA}$ и меридиональный рефлекс с $d = 2,16 \text{ \AA}$ представляют собой дуги значительной угловой протяженности, интерференции с $d = 2,96$ и $2,72 \text{ \AA}$ — кольца. Рентгенограммы, полученные для охлажденных расплавов внутри температурного интервала 65—75°, совершенно идентичны. При прогреве таких образцов γ -формы без зажимов (с незакрепленными концами в сушильном шкафу) усадка не наблюдается вплоть до 75°. Рентгенограммы в этом случае свидетельствуют о неизменности ориентации в образце гуттаперчи. Таким образом, ориентированная γ -форма гутта-

перчи является устойчивой формой, в которой полностью прошли процессы релаксации.

Только в результате нагрева образцов выше 75° происходит полное снятие ориентации. Рентгенограммы, полученные от образцов ориентированной гуттаперчи с закрепленными концами при $76-78^\circ$, дают картину полного расплава (с двумя диффузными гало). После охлаждения такого расплава на рентгенограмме появляются концентрические кольца. В случае медленного охлаждения (со ступенчатым спуском температуры и отжигом в течение часа на каждой промежуточной ступени) гуттаперча кристаллизуется в γ -форме с небольшой примесью β -формы (рис. 5). При быстром охлаждении (в выключенной печи) возникает в основном β -модификация (рис. 6).

Итак, для образцов растянутой гуттаперчи мы установили температурные границы областей существования модификаций. β -Форма устойчива вплоть до 56° ; при дальнейшем повышении температуры происходит ее плавление и переход в α -форму. Плавление α -формы заканчивается при 64° . γ -Форма плавится при $76-78^\circ$. Различий в ориентации β - и α -форм не обнаружено. α -Форма столь же хорошо ориентирована, как и β -форма. Степень ориентации цепных участков в γ -форме гуттаперчи значительно ниже по сравнению с β - и α -формами.

Исследование облученных образцов гуттаперчи показало, что образцы, получившие при облучении в вакууме дозу $75 \cdot 10^6 - 100 \cdot 10^6$ рентген, не меняют своей кристаллической структуры. Неориентированные пленки состоят из смеси γ - и β -форм, ориентация приводит к некоторому увеличению содержания β -формы. Однако по сравнению с необлученными образцами этот прирост менее заметен (особенно при дозе облучения $100 \cdot 10^6$ рентген). Рентгенограммы облученных образцов, вытянутых до предела, дают картину рассеяния в виде длинных дуг и колец γ -формы с налагающимися на них пятнами β -модификациями.

Плавление ориентированных облученных образцов (доза $75 \cdot 10^6$ рентген) происходит отлично от необлученных. Первые стадии процесса плавления при повышении температуры до 55° совпадают: β -модификация переходит в α -форму. Плавление α -формы заканчивается при 63° . Однако охлаждением такого расплава не удается получить γ -форму, как это наблюдалось в случае необлученных образцов. Очевидно, редкая сетка, созданная облучением, не дает возможности для протекания релаксационных процессов, необходимых для перехода к γ -форме. Ориентация цепей существенно не меняется, и при охлаждении расплава любой температуры возникает α -модификация.

При нагреве ориентированных образцов, облученных дозой $100 \cdot 10^6$ рентген, β -модификация не переходит полностью в α -модификацию даже при температуре 78° ; расплав получить также не удалось. Прогрев выше 78° приводил во всех случаях к разрыву образцов и усадке. Очевидно, доза облучения $100 \cdot 10^6$ рентген создает такую сетку в системе полимерных цепей, что становится невозможной релаксация цепей и переходов в α -форму.

Выводы

- Показано, что плавление ориентированных пленок гуттаперчи сопровождается постепенным переходом из β -модификации гуттаперчи в α - и далее в γ -модификацию.

- Установлены температурные области существования и различия в ориентации для всех трех модификаций гуттаперчи.

- Найдено, что плавление ориентированных пленок гуттаперчи, облученных γ -лучами Co^{60} (дозы облучения $75 \cdot 10^6 - 100 \cdot 10^6$ рентген), происходит отлично от необлученных.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. S. Fuller, Industr. and Engng. Chem., 28, 907, 1936.
2. C. W. Bunn, Proc. Roy. Soc., A180, 40, 1942.
3. D. Fischer, Proc. Phys. Soc., B66, 7, 1953.
4. Е. Е. Рылов, Кандидатская диссертация, Москва, 1951.
5. C. Bruni, G. Natta, Rubber Chem. Techn., 7, 603, 1934.
6. L. Mandelkern, F. Quinn, D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc., 78, 926, 1956.
7. В. И. Селихова, Г. С. Маркова, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., 1, 1236, 1959.

X-RAY STUDY OF ORIENTED GUTTA-PERCHA FILMS IN THE REGION
OF THE MELTING TEMPERATURES

V. I. Selikhova, G. S. Markova, V. A. Kargin

S u m m a r y

It has been shown that the melting of oriented gutta-percha films is accompanied by gradual transition of the gutta-percha from the α to the β and further to the γ modification. The temperature regions of existence and the differences in orientation of all three modifications have been established. The melting of oriented gutta-percha films irradiated with γ -rays from a Co^{60} source (radiation dose $75 \cdot 10^6 - 100 \cdot 10^6$ r.) has been found to proceed differently than with non-irradiated specimens.