

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) X

1968

№ 4

УДК 678.01:53:678.675

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМОРФИЗМА ПОЛИКАПРОАМИДА

*A. Ш. Гойхман, Т. П. Танциора*

Несмотря на большое число работ, посвященных исследованию полиморфизма в поликапроамиде, до сих пор не имеется ясности в вопросе о числе его кристаллических модификаций. В первую очередь это относится к  $\beta$ -форме, предложенной Холмсом, Банном и Смитом [1].

Поликапроамид занимает особое место в ряду полиамидов: являясь «нечетным» полиамидом (число  $\text{CH}_2$ -групп между соседними амидными группировками для поликапроамида равно пяти), он имеет стабильную кристаллическую модификацию с моноклинной ячейкой и плоской зигзагообразной конформацией цепей ( $\alpha$ -форма), в то время как его гомологи с такой же нечетностью — полиамид-8 и полиамид-10 — кристаллизуются в гексагональной ячейке [2].

В  $\alpha$ -форме водородные связи (Н-связи) образуются между антипараллельными цепями; соседние цепи как в слое, содержащем Н-связи, так и в плоскости, не имеющей их, не идентичны. Период  $b$  вдоль оси молекулярной цепи, включающий два мономерных звена, равен  $17,24 \text{ \AA}$  [1, 3]. Подобно структуре  $\alpha$ -формы полиамида-66 [4], было показано, что плоскости, в которых лежат Н-связи, сдвинуты друг относительно друга попарно вверх или вниз на величину  $3,5/14 \cdot b$  [1]. На рентгенограммах этой кристаллической модификации интерференция (020) очень слаба:  $I_{\text{отн}} = 1$ .

В некоторых образцах поликапроамида наряду с экваториальными интерференциями, характерными для  $\alpha$ -формы, появляется очень сильный рефлекс на второй слоевой линии (частично вытянутые волокна, щетины и др.)  $I_{\text{отн}} \gg 1$ . С учетом  $b = 17,24 \text{ \AA}$ , эта интерференция индицируется как (020). Для объяснения сильной интерференции (020) следует принять, что карбонильные группы образуют плоскости, отстоящие друг от друга на  $1/2 \cdot b$ . На рентгенограммах таких образцов имеются и иные различия в сравнении с рентгенограммой препарата, содержащего чистую  $\alpha$ -форму.

Расположение карбонильных групп в слоях может быть осуществлено двояко.

1. Плоскости, содержащие Н-связи, лежат на одной высоте в кристалле без сдвига вдоль оси  $b$ , принятого для  $\alpha$ -формы, причем возникает два подуровня, отстоящих друг от друга на  $1/14 \cdot b$ . При этом период вдоль оси  $c$  следует разделить пополам, так как соседние цепи становятся идентичными.

2. В плоскостях, содержащих Н-связи, цепи направлены параллельно, и соседние цепи идентичны. Сдвиг между плоскостями на  $3,5/14 \cdot b$  отсутствует, и карбонильные группы лежат на одинаковом уровне. Разновидностью этого варианта является предложенная Зябицким структура с азимутальными беспорядками в расположении молекулярных зигзагов [5].

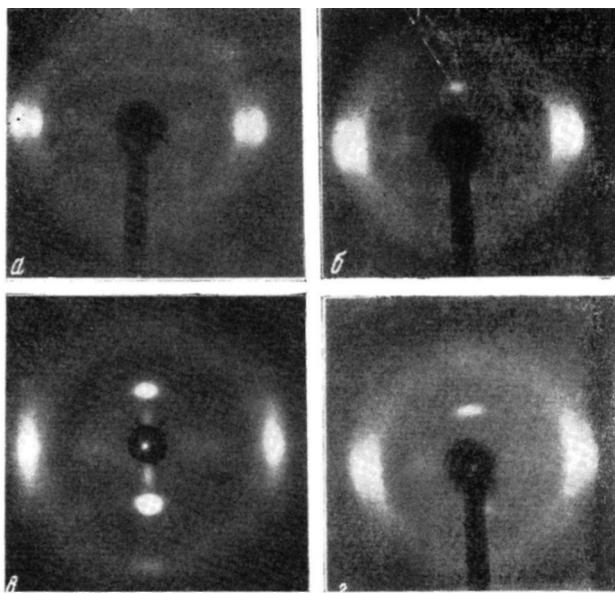


Рис. 1. Рентгенограмма поликапроамидных волокон:  
 $\alpha$  —  $\alpha$ ;  $\beta$ ,  $\gamma$  —  $\beta$ -формы;  $\varepsilon$  — смесь  $\alpha$  и  $\beta$ -форм.  
Интерференция (100) разрешена

Однако для подтверждения этой структуры необходимо обосновать ряд факторов, в частности, то, что переход  $\beta \rightarrow \alpha$  не наблюдается при нагревании в отсутствие воды, и в то же время при набухании в воде молекулы ее не проникают в кристаллические области. В случае модели 2 реализуется лишь 50% Н-связей, что противоречит известным спектральным данным о полноте образования последних [6, 7]. Кроме того, во всех случаях период вдоль оси молекулы, вычисленный по положению рефлекса (020), оказывается меньше теоретического значения, найденного для плоской растянутой цепи.

Предложенная Зябицким [5] структура с ротационными беспорядками цепей и с гексагональной решеткой центров цепей является газокристаллической структурой, описанной Китайгородским [8].

Особый интерес представляют волокна поликапроамида, обработанные иодом в КЖ с последующим его удалением [9]. Структура волокна, подвергнутого такой обработке, подобна гексагональной структуре в полиамиде-8 и полиамиде-10. Для этих полиамидов было показано, что 100%-ное водородное связывание не может быть осуществлено, если их молекулы имеют в кристаллической области конформацию плоского зигзага. Киношита [10] нашел, что на рентгенограммах ряда полимеров имеются характерные признаки иной молекулярной структуры, чем плоская зигзагообразная конформация, принятая для  $\alpha$  и  $\beta$ -форм таких полиамидов, как, например, найлон-66: это псевдогексагональная ячейка и укороченный период идентичности вдоль оси цепи (оси волокна), причем на примерно одинаковую величину для всех полиамидов по сравнению с вытянутой цепью (0,6–0,75 Å). Эти факты привели автора к идеи спирали; такие спиральные структуры названы по предложению Киношиты  $\gamma$ -формами.

$\gamma$ -Форма поликапроамида была исследована в ряде работ [12–20]. Было показано, что переход  $\gamma \rightarrow \alpha$  осуществляется при обработке раствором фенола, кипячении в воде и вытяжке. Из всех видов воздействий, приводящих к  $\gamma \rightarrow \alpha$  переходу, наиболее интересным в практическом отношении является вытяжка, которая является важным технологическим процессом в производстве волокна. Как показано в ряде работ [21], неориентированное волокно, полученное из расплава, содержит кристаллическую часть со структурой  $\gamma$ -формы с беспорядками различных типов. При вытяжке идет перестройка кристаллических областей так, что волокно, вытянутое в 4–4,5 раза, содержит практически только  $\alpha$ -модификацию. Наличие в частично вытянутых волокнах смеси кристаллов различных форм приводит к тому, что общая картина маскируется наложением близких интерференций. При вытяжках, меньших, чем максимальная, возникает рентгенограмма, показанная на рис. 1, б (экваториальные рефлексы  $\alpha$ -формы и интерференция (020) на меридиане), которая интерпретируется как результат дифракции лучей в  $\beta$ -форме. Как отмечалось выше, наличие  $\gamma$ -формы является сомнительным по ряду причин. В то же время такую рентгенограмму трудно трактовать как результат дифракции на смеси  $\alpha$  и  $\beta$ -форм ввиду отсутствия интерференции (100). Однако такая трактовка становится возможной, если допустить, что вследствие малого поперечного размера кристаллитов  $\gamma$ -формы возникает смещение интерференции (100) и поглощение ее соседней интерференцией (200)  $\alpha$ -формы.

Изучая изменение дифракционной картины при холодной вытяжке, Собуэ и Хасимото [22] показали, что вид кривой угловой зависимости интенсивности дифракции различных смесей невытянутых волокон и вытянутых в 4,5 раза аналогичен виду этой кривой для образцов, подвергнутых промежуточной вытяжке, например, в 2,5–3 раза.

При рентгенографических исследованиях поликапроамида, проведенных Фуллером и др. [23], Бриллом [24], Гессом и Киссигом [25], был

найден интересный эффект для меридиональных и экваториальных рефлексов поликапроамида. Кроме изменений резкости линий и интенсивности фона наблюдалось также смещение в положении отдельных интерференций. Подробное изучение этих эффектов оказывается очень полезным для исследования волокон. В работе Рушера и Шредера [26] была сделана попытка объяснить влияние величины кристаллитов на положение интерференций  $\alpha$ -формы. Эта работа основана на исследовании Валлнера [27], который произвел подобные расчеты для меридиональных интерференций. Однако попытка обосновать рентгенограмму рис. 1, б, используя этот подход для интерференции (100)  $\gamma$ -формы, не предпринималась.

Как известно фактор интенсивности  $[I]$  можно записать в виде:

$$[I] = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \cdot F^2 \cdot G^2, \quad (1)$$

где  $1 + \cos^2 2\theta / 2$  — поляризационный множитель;  $F^2$  — структурный фактор;  $G^2$  — интерференционный фактор.

В выбранном приближении мы пренебрегаем множителем  $1 + \cos^2 2\theta / 2$ , так как эта функция консервативна к небольшим изменениям  $\theta$  вблизи некоторого  $\theta_0$ , определяющего максимум  $[I]$ . Таким образом:

$$[I] = F^2 \cdot G^2. \quad (2)$$

Условие максимума  $[I]$  будет

$$\frac{dF^2}{d \sin \theta} G^2 + \frac{dG^2}{d \sin \theta} \cdot F^2 = 0.$$

Фактор  $G^2$  вблизи узла  $hkl$  обратной решетки будет:

$$G^2 = M_a^2 \cdot M_b^2 \cdot M_c^2 \frac{\sin^2 \pi M_a x_a}{\sin^2 \pi x_a} \cdot \frac{\sin^2 \pi M_b x_b}{\sin^2 \pi x_b} \cdot \frac{\sin^2 \pi M_c x_c}{\sin^2 \pi x_c}, \quad (4)$$

где  $M_a, M_b, M_c$  — число трансляций вдоль соответствующих осей решетки, а область вблизи узла  $hkl$ , где  $G^2$  не равен нулю, определяется координатами  $h \pm x_a, k \pm x_b, l \pm x_c$ . Ширина  $G^2$ , т. е. значения  $x_i$ , при которых  $[I]$  обращается в нуль, зависит от  $M_i$ ;  $G^2 = 0$  при  $x_a = 1/M_a, x_b = 1/M_b, x_c = 1/M_c$  и вообще при  $x_i = h_i/M_i$  ( $1 > x_i > 0; h, k, l$  — целые).

Вблизи узла  $hoo$  (интересующий нас случай):

$$G^2 = M_a^2 \cdot M_b^2 \cdot M_c^2 \cdot \frac{\sin^2 \pi M_a x_a}{\sin^2 \pi x_a}. \quad (5)$$

Зависимость  $G^2/M$  от  $x$  при различных  $M_a$  показана на рис. 2. Переход от  $x$  к брэгговскому углу  $\theta$  для отражения  $hoo$  приводит к выражению:

$$\frac{\sin^2 \pi M_a x_a}{\sin^2 \pi x_a} = \frac{\sin^2 \left[ \frac{2\pi d M_a}{\lambda} \sin \theta \right]}{\sin^2 \left[ \frac{2\pi d \sin \theta}{\lambda} \right]}, \quad (6)$$

$d$  — межплоскостное расстояние для  $hoo$ .

Структурный фактор  $F^2$  рассчитывается по формуле:

$$F^2 = \left( \sum_{j=1}^{16} f_j \cos 2\pi h \delta_j \right)^2 + \left( \sum_{j=1}^{16} f_j \sin 2\pi h \delta_j \right)^2, \quad (7)$$

здесь  $f_j$  — атомная амплитуда рассеяния,  $\delta_j$  — координата  $x/a$   $j$ -го атома в ячейке.

Совершенно очевидно, чем больше величина  $dF^2/d\sin\theta$  вблизи главного максимума интерференционного фактора  $G^2$ , тем больше сдвиг максимума произведения  $F^2 \cdot G^2$  по отношению к максимуму  $G^2$ . При этом для положительных или отрицательных значений  $dF^2/d\sin\theta$  максимум сдвигается в сторону больших или меньших углов рассеяния.

Прежде чем перейти к расчету структурного фактора следует остановиться на выборе ячейки  $\gamma$ -формы и координат атомов в ней.

В настоящее время предложено 3 модели  $\gamma$ -формы [13, 14, 15], причем во всех этих работах приводятся координаты атомов. Наиболее близкой

к реальному случаю нам представляется модель Фогельзанга [14]: спиральная конформация молекул в кристалле и полностью образованные водородные связи;

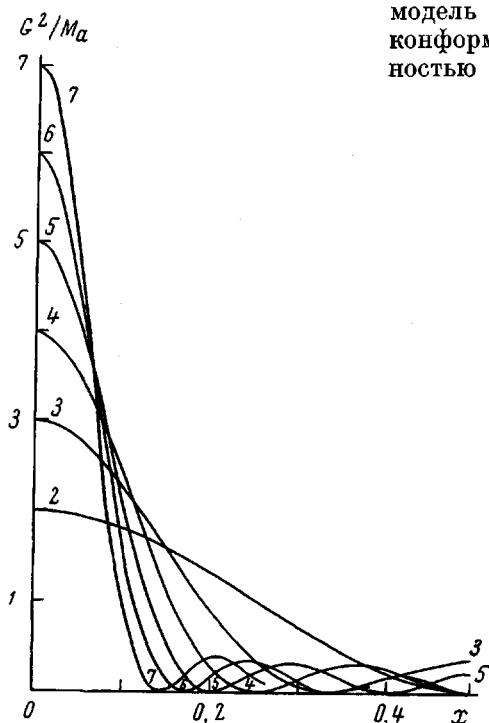


Рис. 2. Интерференционная функция  $G^2/M_a$  вблизи узла  $(0,0,0)$  обратной решетки для различных  $M_a$

Цифры у кривых — значения  $M$

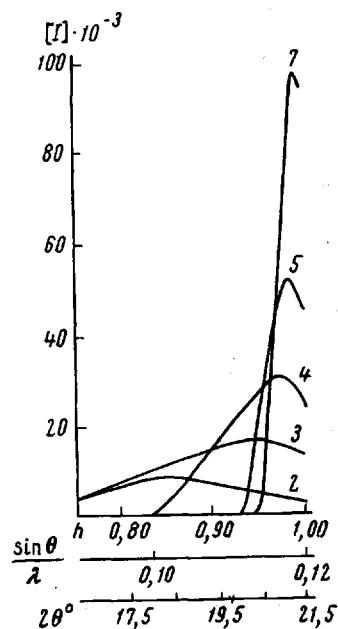


Рис. 3. Зависимость фактора интенсивности  $[I] = F^2 \cdot G^2$  для различных значений  $M_a$

Цифры у кривых — значения  $M$

элементарная ячейка содержит одну цепь, что свидетельствует о параллельном ходе всех цепей в пределах кристалла. В этой модели возможны два варианта: Н-связи лежат вблизи плоскости (100) или чередуются по-переменно в плоскостях (100) и (010). В последней модели каждая цепь связана водородными связями с четырьмя соседними цепями, что возможно, если допустить небольшое вращение метиленовых групп. Для обоих вариантов плоскости водородной связи лежат под углом  $30^\circ$  к оси волокна, что может быть причиной высокой интенсивности меридиональных интерференций на рентгенограммах  $\gamma$ -формы. Лучшее совпадение рассчитанных и измеренных интенсивностей наблюдается для второго варианта.

В моделях Аrimoto [13] и Брэдбери с сотр. [15] предполагается слоистая структура, в которой Н-связи образованы между параллельными цепями, а ван-дер-ваальсовские силы действуют между антипараллельными цепями. Имеется ряд причин, по которым модель Фогельзанга [14] следует считать более достоверной: 1) эта модель лучше объясняет почему периоды  $a$  и  $b$  в ячейки равны между собой; 2) рентгенограммы волок-

на с  $\gamma$ -формой, полученные в температурной камере, показали, что по мере повышения температуры интерференция (100) не расщепляется на два пятна.

В связи с вышеизложенным в настоящей работе использовали координаты атомов, полученные Фогельзаном [14] (табл. 1).

Таблица 1  
Координаты атомов в ячейке  $\gamma$ -формы

Атом или группа	$x/a$	$y/a$	$z/c$	Атом или группа	$x/a$	$y/a$	$z/c$
C	+0,007	-0,011	+0,965	C	-0,146	-0,087	+0,470
O	+0,000	+0,249	+0,978	O	-0,398	-0,093	+0,483
CH <sub>2</sub>	+0,202	-0,217	+0,893	CH <sub>2</sub>	-0,111	+0,060	+0,390
CH <sub>2</sub>	+0,086	-0,031	+0,814	CH <sub>2</sub>	-0,113	-0,137	+0,317
CH <sub>2</sub>	+0,145	-0,268	+0,745	CH <sub>2</sub>	-0,211	-0,079	+0,241
CH <sub>2</sub>	+0,008	-0,090	+0,666	CH <sub>2</sub>	-0,183	-0,123	+0,166
CH <sub>2</sub>	+0,118	-0,337	+0,597	CH <sub>2</sub>	-0,309	+0,099	+0,092
NH	+0,101	-0,190	+0,517	NH	-0,158	-0,081	+0,017

Расчеты производились на электронновычислительной машине «Проминь». При вычислении  $G^2$  были взяты значения  $M_a$ , равные 2, 3, 4, 5, 7. В результате произведенных вычислений были получены кривые  $F^2(h)$  и  $G^2(h)$ . Перемножение этих кривых дало представление о ходе кривой  $[I] = f(h)$ . Значения  $F^2$  определяли вблизи  $h = 1$  (от 0 до 2). Зависимость  $[I] = F^2 \cdot G^2$  показана на рис. 3. Там же показаны соответствующие значения  $\sin \theta / \lambda$  и  $2\theta$ . Как видно из рисунка, с уменьшением числа интерферирующих ячеек максимум кривой зависимости интенсивности от угла смещается в сторону малых углов. Для перехода к значениям  $2\theta$  служит соотношение:

$$2\theta = 2\arcsin \frac{h\lambda}{\sqrt{3} \cdot a},$$

где  $a = 4,78 \text{ \AA}$  (период ячейки  $\gamma$ -формы),  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ . Значения  $2\theta_0$  при  $h = 1 - 21^\circ 30'$ . Как видно из табл. 2, рассчитанные значения  $2\theta$  меньше величины, удовлетворяющей уравнению Вульфа — Брэггов для интерференции (100)  $\gamma$ -формы. При  $M_a = 2$  величина смещения больше значения, необходимого для поглощения рефлекса (100) экваториальным рефлексом (200)  $a$ -формы ( $2\theta = 20^\circ 20'$ ).

Таблица 2

Смещение максимума интерференции (100) в зависимости от числа трансляций ( $2\theta_{(100)} = 21^\circ 30'$ )

Число трансляций $M_a$	Положение максимума $[I]$ ; $h$	Положение максимума $[I]$ ; $2\theta$	$\Delta 2\theta_1 = 2\theta_{(100)} - 2\theta$	$\Delta 2\theta_2 = 2\theta_{(200)} - 2\theta$
2	0,850	18°12'	3°18'	+2°08'
3	0,950	20°16'	1°14'	+0°04'
4	0,975	20°50'	0°40'	-0°30'
5	0,984	21°04'	0°26'	-0°44'
7	0,992	21°10'	0°20'	-0°50'

При больших значениях  $M_a$  смещение убывает, однако, если учесть, что интерференции на рентгенограммах волокон, как правило, уширены из-за беспорядков, то их слияние может наступить значительно раньше, чем достигается необходимая величина смещения (она равна  $1^\circ 10'$ ). Следует также отметить, что интенсивность такого «смещенного рефлекса»

весьма низка, и это не приводит к заметному возрастанию интенсивности интерференции (200)  $\alpha$ -формы.

Таким образом, можно, по-видимому, трактовать рентгенограмму на рис. 1, б как результат наложения дифракционных картин от смеси  $\alpha$  и  $\gamma$ -форм с учетом указанного смещения.

Наиболее убедительным, однако, было бы доказательство идентичности рентгенограммы препарата из смеси  $\alpha$  и  $\gamma$ -форм поликарбоамида с рентгенограммой частично вытянутого волокна. Этот вопрос будет рассмотрен позднее.

### Выводы

1. Проведен расчет смещения экваториальной интерференции (100)  $\gamma$ -формы поликарбоамида (в структуре Фогельзагена) в зависимости от числа интерферирующих ячеек.

2. Показано, что при убывании величины  $M_a$  (число трансляций) наблюдается смещение максимума этой интерференции в сторону меньших углов.

3. Высказано предположение относительно иной интерпретации рентгенограмм, приписываемых ранее дифракции на кристаллитах  $\beta$ -формы.

Киевский филиал Всесоюзного  
научно-исследовательского  
института искусственного волокна

Поступила в редакцию  
3 XII 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. D. R. Holmes, C. Bunn, D. I. Smith, J. Polymer Sci., 17, 159, 1955.
2. W. R. Slichter, J. Polymer Sci., 36, 259, 1959; 52, 190, 1960.
3. R. Brill, Z. Phys. Chem., B53, 61, 1942.
4. C. Bunn, R. Garner, Proc. Roy. Soc., A189, 39, 1947.
5. A. Ziabicky, Kolloid-Z., 167, 132, 1959.
6. D. S. Trifan, I. F. Terenzi, J. Polymer Sci., 28, 443, 1958.
7. Y. Miyake, J. Polymer Sci., 44, 223, 1960.
8. А. И. Китайгородский, Докл. АН СССР, 124, 861, 1959.
9. Z. Kimura, S. Ueda, Chem., High. Polymer Japan, 15, 234, 1958.
10. I. Kinoshita, Makromolek. Chem., 33, 1, 1959.
11. L. Pauling, R. B. Corey, Proc. Roy. Soc., 141B, 10, 1953.
12. Tsuruta, H. Arimoto, M. Ischibacy, Chem. High. Polymer Japan, 15, 619, 1959.
13. H. Arimoto, M. Ischibacy, M. Hirai, J. Polymer Sci., A3, 317, 1965.
14. D. Vogelsang, J. Polymer Sci., A1, 1055, 1963.
15. E. M. Bradbery, L. Brown, A. Elliot, D. A. D. Parry, Polymer, 6, 465, 1965.
16. I. Baldrian, Чех. физ. ж., B15, 838, 1965.
17. M. Ogawa, T. Ota, O. Ioshizaki, E. Nagai, J. Polymer Sci., B1, 57, 1963.
18. E. Nagai, M. Ogawa, J. Polymer Sci., B3, 295, 1965.
19. F. Alhara, O. Ioshizaki, E. Nagai, Chem. High Polymer Japan, 20, 450, 1963.
20. I. Kawaguchi, O. Ioshizaki, E. Nagai, Chem. High Polymer Japan, 20, 337, 1963.
21. Ch. Ruscher, V. Gröbe, H. Versäumer, Faserforsch. und Textiltechn., 12, 214, 1961; Ch. Ruscher, H. Versäumer, Faserforsch. und Textiltechn., 10, 245, 1959.
22. H. Sobue, M. Hasimoto, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 65, 1889, 1962.
23. C. S. Fuller, W. O. Baker, N. R. Pape, J. Amer. Chem. Soc., 62, 3275, 1940.
24. R. Brill, J. Prakt. Chem., B161, 49, 1942.
25. H. Hess, H. Kiessig, Kolloid-Z., 130, 10, 1953.
26. Ch. Ruscher, I. Schröder, Faserforsch. und Textiltechn., 11, 4, 1960.
27. L. G. Wallner, Monatsh. Chem., 79, 279, 1948.

### STUDY OF POLYMORPHISM IN POLYCARPOAMIDE

A. Sh. Goikhman, T. P. Tantsura

#### Summary

X-ray pattern ascribed to  $\beta$ -form of polycaproamide has been considered as result of superposition of the patterns from the crystals of  $\alpha$ - and  $\gamma$ -forms with allowance for shift of (100) interference have been calculated in dependence on number of interference cells. (100) interference of  $\gamma$ -form can in principle be merged with the close (200) interference of  $\alpha$ -form if the number of translations is small enough and thus it accounts for the x-ray pattern ascribed to  $\beta$ -form.

### **ОПЕЧАТКИ**

В статье А. Ш. Гойхмана, Т. П. Танцюра «Исследование полиморфизма поликапроамида», А10, 724, 1968, в подписи к рис. 1 следует читать  $\gamma$  — смесь  $\alpha$  и  $\gamma$ -форм; на стр. 725, 12-я строка снизу —  $\alpha$  и  $\gamma$ -форм, 14-я строка — наличие  $\beta$ -формы.